

**EVALUACIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE
ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON ALUMINIO EN PELÍCULAS NiP
DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI SAE 304**

Ing. PAOLA JULIANA REYES GARCÍA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

**EVALUACIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE
ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON ALUMINIO EN PELÍCULAS NiP
DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI SAE 304**

Ing. PAOLA JULIANA REYES GARCÍA

**Trabajo de Investigación para optar al título de
Magíster en Ingeniería de Materiales**

DIRECTOR:

Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2009**

Dedicatoria

*A quien me permitió estar en este maravilloso caos, reír de las tristezas
y llorar las felicidades.*

Por ti tengo lo que más amo en el mundo: mi familia.

Para ti: mil gracias Señor Dios

AGRADECIMIENTOS

La autora extiende sus agradecimientos:

A COLCIENCIAS, al Grupo de Investigaciones en Corrosión y a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Industrial de Santander ; y al Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia por el apoyo brindado para el desarrollo de esta investigación.

Agradecimientos Especiales

Quiero agradecer de manera inmensamente especial a quienes fueron “mis padres adoptivos” durante todo este proceso: a los profesores Ph.D. Darío Yesid Peña B. y M.Sc. Custodio Vásquez Q. No hay palabras para agradecerles por todo su tiempo, su dedicación, sus enseñanzas y su apoyo incondicional en todo momento.

A todos los miembros de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales: al personal administrativo, a los señores técnicos y al cuerpo de profesores, especialmente al Ph.D. Gustavo Neira – Director de Posgrado en el programa de Maestría en Ingeniería de Materiales–, por su colaboración durante esta etapa.

A los miembros del Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia, por todos sus aportes para este trabajo de investigación, principalmente al profesor Ph.D. Juan Guillermo Castaño y al M.Sc. Ing. Alejandro Zuleta por su invaluable ayuda y sus aportes científicos.

A los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander: profesores, estudiantes de posgrado, estudiantes de pregrado y egresados; quienes me aportaron su cuota de apoyo para cumplir con esta meta. Gracias a: “mi hermano gemelo” en este trabajo, al M.Sc. Ing. Carlos Mauricio Ordóñez R. por su toda su cooperación, sus valiosos aportes científicos y por supuesto: por su gran amistad; a c.Ph.D. Luz Stella Quintero por sus “luces” en el camino que me guiaron hacia el lado correcto y por sus valiosos consejos; por todo el apoyo y cariño brindado: a la Oca. Laura Quiroz y a la Ing. Nerly Montañez. Y mis sinceros agradecimientos para los ingenieros: Diana Parada, Luisa Ardila, Carlos Mejía, Marcela Gélvez, Edder Estrada, Edgar Gálvez, Salvador Díaz, Danaies Infanzón, Edwin Maçabeo, Laura Lara, Ricardo Martínez, Yezid García, Luis E. Zapata, Elkin Mejía y Hugo Estupiñán; de quienes aprendí a ser mejor cada día!

Mil gracias por todo su apoyo y amistad, a mis hermanas de corazón: Silvia Natalia Rivera C. y María Lucía Valdivieso G.

Porque sin ustedes nada podría ser igual: Mamá y Papá, un millón de gracias por tanta felicidad.

RESUMEN

TÍTULO:

EVALUACIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON ALUMINIO EN PELÍCULAS NiP DEPOSITADAS SOBRE ACERO AISI SAE 304

AUTOR:

Ing. Paola Juliana Reyes García

Palabras Clave:

Recubrimientos NiP, Óxidos de hierro, Espectroscopia de Impedancias en Estado Sólido

En este trabajo de investigación se evaluó la inclusión de óxidos de hierro (magnetita y hematita) sintetizados con diferentes cantidades de aluminio en la deposición electroless de recubrimientos NiP sobre acero AISI SAE 304, para mejorar su resistencia a la degradación a temperaturas elevadas. Para la deposición “electroless”, se sumergieron las probetas en un baño a 90° C por dos horas. Los recubrimientos fueron oxidados en presencia de un flujo de aire constante a 700° C durante 6 horas en un horno horizontal. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. Los recubrimientos oxidados fueron analizados mediante SEM-EDS y DRX. Posteriormente se retiró la capa de recubrimiento de una cara de la probeta, para el análisis de espectroscopia de impedancia en estado sólido. Los análisis SEM y EDS mostraron que la capa de óxido formada sobre todos los recubrimientos estuvo compuesta principalmente por NiO y Ni₃P. La mayoría de los recubrimientos presentó uniformidad superficial y un alto grado de rugosidad. La evaluación de la resistencia eléctrica mediante espectroscopia de impedancias, demostró que los recubrimientos con magnetita modificados con alto contenido de aluminio, ofrecían la mayor resistencia al paso de la corriente que los demás recubrimientos.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los Materiales. Posgrado en Ingeniería de Materiales. Grupo de Investigaciones en Corrosión.

Director: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

ABSTRACT

TITLE:

HIGH TEMPERATURE EVALUATION OF THE EFFECT OF THE ADDITION OF IRON OXIDES MODIFIED WITH ALUMINUM IN FILMS NiP DEPOSITED ON STEEL SAE AISI 304

AUTHOR:

Eng. Paola Juliana Reyes García

KEY WORDS:

Electroless NiP Coatings, Iron Oxides, Impedance Spectroscopy

In this study it was evaluated the inclusion of iron oxides (magnetite y hematite) synthesized with different quantities of aluminum in the electroless plating of NiP coatings on austenitic steel AISI SAE 304 to improve its resistance to the degradation at high temperatures. The specimens were dipped in a chemical bath at 90° C during two hours for the electroless plating. The coatings were oxidized in presence of a constant flow of air at 700° C for six hours in a horizontal furnace at heating rate of 10°C/min. The oxidized coatings were analyzed by SEM, EDS AND XRD. After that, one side of the specimens was removed for the impedance tests. The impedance spectroscopy tests were carried out between 300° and 700° C in a furnace-cell built up for this purpose. The analyses of SEM and EDS showed that the oxide formed on all the coatings was compound mainly of NiO and Ni₃P. Most of the coatings presented superficial uniformity and a high roughness degree. The evaluation of the electric resistance by impedance spectroscopy showed that the coatings with magnetite and high quantity of aluminum offered better resistance to the flow of current within the oxide layer.

*Thesis.

**Physicochemical Faculty. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Materials Engineering Graduate. Corrosion Researches Group.

Tutor: Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.	
1	INTRODUCCIÓN	20
2	DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN	22
2.1	Planteamiento del Problema	22
2.2	Hipótesis Planteada	24
2.3	Justificación del Trabajo de Investigación	24
2.4	Objetivos	27
2.4.1	Objetivo General	27
2.4.2	Objetivos específicos	27
3	TRABAJOS ANTECEDENTES A ESTA INVESTIGACIÓN	28
4	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	31
4.1	Recubrimientos NiP por deposición electroless	31
4.1.1	Composición de las soluciones para la deposición electroless	32
4.1.2	Propiedades de los recubrimientos NiP	34
4.1.3	Comportamiento de los depósitos NiP expuestos en altas temperaturas	37
4.2	Síntesis de óxidos de hierro puros y en presencia de Aluminio y codeposición de los óxidos modificados con las películas de NiP	40
4.3	Oxidación en alta temperatura	41
4.3.1	Termodinámica y Termoquímica	44
4.3.2	Análisis Termoquímico	46
4.3.3	La corrosión a alta temperatura en presencia de Aire y de Oxígeno	48
4.3.4	La capa de óxido	52
4.3.5	Tipos de defecto en sólidos	52
4.3.6	La estructura de defecto	53
4.3.7	Tipos de óxidos	53
4.3.8	La difusión de estado sólido	56
4.3.9	La conductividad eléctrica de la capa de óxido	56
4.3.10	Propiedades deseadas en la capa de óxido	58
4.4	Efectos de la adición de iones extraños (dopado)	58

4.4.1	Efectos del dopado en óxidos estequiométricos	59
4.4.2	Efectos del dopado en óxidos no estequiométricos	60
4.5	Recubrimientos protectores contra la oxidación a altas temperaturas	61
4.5.1	Tipos de recubrimientos	62
4.5.2	Daño de los recubrimientos	63
4.6	Espectroscopia de Impedancias en Estado Sólido (IS)	65
4.6.1	Ajuste del espectro de impedancia	67
5	DESARROLLO EXPERIMENTAL	70
5.1	Revisión Bibliográfica	70
5.2	Elección de los principales parámetros para desarrollar la investigación	71
5.2.1	Selección y caracterización del sustrato	72
5.2.2	Síntesis de los óxidos de hierro modificados con Al	72
5.2.3	Obtención de las películas de recubrimientos NiP	76
5.2.4	Adecuación, diseño y puesta en marcha de los equipos para el desarrollo experimental	80
5.2.4.1	Horno para ensayos de oxidación	80
5.2.4.2	Diseño y montaje de celda electroquímica tipo horno-celda	82
5.3	Ensayos preliminares para la determinación de las variables de los ensayos de oxidación	85
5.4	Ensayos de Oxidación	86
5.5	Medición de Impedancias en Estado Sólido	86
5.6	Análisis de Resultados	89
5.7	Socialización del trabajo de investigación	89
6	RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN	90
6.1	Caracterización del acero AISI SAE 304	90
6.2	Obtención de los recubrimientos NiP	90
6.3	Determinación del espesor de los recubrimientos obtenidos	91
6.4	Ensayos de oxidación de los recubrimientos	93
6.4.1	Construcción de los diagramas termodinámicos de estabilidad	94
6.5	Caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos obtenidos.	95
6.5.1	Análisis por Microscopía de Barrido Electrónico y Espectroscopia de Energía Dispersa (SEM-EDS) sobre la superficie de los	96

	recubrimientos oxidados.	
6.5.1.1	Recubrimientos NiP	96
6.5.1.2	Recubrimientos NiPH	97
6.5.1.3	Recubrimientos NiPM	99
6.5.1.4	Recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI	100
6.5.1.5	Recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI	101
6.5.2	Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)	103
6.5.3	Análisis por Microscopía de Barrido Electrónico y Espectroscopia de Energía Dispersa (SEM-EDS) sobre la superficie del corte transversal de los recubrimientos NiP, NiPHAAI y NiPMAAI	105
6.5.3.1	Recubrimiento NiP	105
6.5.3.2	Recubrimientos NiPHAAI y NiPMAAI	108
6.6	Análisis por Espectroscopia de Impedancias en Estado Sólido (IS)	115
6.6.1	Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para el recubrimiento NiP.	116
6.6.2	Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para los recubrimientos NiPH y NiPM	120
6.6.3	Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para los recubrimientos NiP codepositados con Hematita y Magnetita sintetizadas con Aluminio: NiPHBAI, NiPHAAI, NiPMBAI y NiPMAAI	123
6.6.4	Análisis comparativo de los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de los espectros de impedancias evaluados a diferentes temperaturas en los recubrimientos NiP y NiP modificados	131
6.7	Evaluación de la conductividad eléctrica de los recubrimientos NiP y NiP modificados, después de oxidados a 700° C por seis horas en aire seco.	134
6.8	Determinación de la energía de activación recubrimientos NiP y NiP modificados, después de oxidados a 700°C por seis horas, en aire seco.	136
7	CONCLUSIONES	142
8	RECOMENDACIONES	144
9	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
10	ANEXOS	148

LISTA DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Diagrama potencial-pH para el sistema Ni-H ₂ O a 25° C	32
Figura 2	Diagrama potencial-pH para el sistema P-H ₂ O a 25° C	32
Figura 3	Diagrama combinado sistemas Ni-H ₂ O y P-H ₂ O a 25° C	33
Figura 4	Diagrama de equilibrio fases NiP	36
Figura 5	Variación de la Razón de Intensidad Integrada (I/I _{Total}) sobre la temperatura de calentamiento en muestras NiP	38
Figura 6	Diagramas esquemáticos que ilustran el crecimiento de núcleos en la aleación Ni-P (20%P).	39
Figura 7	Bosquejo aproximado de la formación de capas en los depósitos, sugeridas por las micrografías obtenidas por SEM	41
Figura 8	Modelo de Diagrama de Ellingham	48
Figura 9	Descripción esquemática del crecimiento de un óxido con catión intersticial tipo n el cual procede en la interfaz óxido-gas - Crecimiento de la película de un óxido con vacancia aniónica tipo n el cual procede en la interfaz metal-óxido.	51
Figura 10	Descripción esquemática de una reacción catódica y del crecimiento de un óxido en la interfaz óxido-gas.	51
Figura 11	Tipos de defecto encontrados en óxidos estequiométricos	53
Figura 12	Diagrama Nyquist para una sola constante de tiempo (a) y circuito simple AC con una resistencia y capacitancia (b).	66
Figura 13	Modelo de aplicación de técnica de medición de impedancia con dos terminales	69
Figura 14	Esquema general de la metodología a seguir en la investigación	71
Figura 15	Geometría de las probetas empleadas durante la experimentación	72
Figura 16	Micrografías SEM de las muestras de magnetita pura y con la presencia de bajo y alto contenido de Al.	75
Figura 17	Micrografías SEM de las muestras de hematita pura sintetizada a partir de goethita	76
Figura 18	Montaje experimental para la obtención de las películas NiP	78
Figura 19	Micrografías SEM de los recubrimientos depositados sobre acero AISI 304	78
Figura 20	Micrografías SEM del recubrimientos NiP depositado con	79

	magnetita sobre acero AISI 304	
Figura 21	Horno horizontal con reactor tubular para ensayos de oxidación de las muestras	80
Figura 22	Esquema del reactor tubular para el modelo de calibración	81
Figura 23	Curva de calibración de los controladores del horno horizontal empleado para los ensayos de oxidación	82
Figura 24	Esquema del modelo de horno-celda diseñado y construido para la medición de impedancias en estado sólido	84
Figura 25	Horno-celda para ensayos de medición de impedancias	84
Figura 26	Esquema del montaje empleado para la medición de impedancias	87
Figura 27	Montaje en el laboratorio para la medición de impedancias. Ensayo en ejecución	88
Figura 28	Aspecto superficial observado en todas las muestras de acero AISI 304 recubierto con NiP y NiP modificado	91
Figura 29	Aspecto superficial de los recubrimientos oxidados por 6h a 700°C.	93
Figura 30	Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para níquel	94
Figura 31	Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para el fósforo	95
Figura 32	Recubrimiento NiP oxidado a 700 °C durante 6h	97
Figura 33	Recubrimiento NiPH oxidado a 700 °C durante 6h	98
Figura 34	Recubrimiento NiPM oxidado a 700 °C durante 6h	99
Figura 35	Recubrimiento NiPHBAI oxidado a 700 °C durante 6h	100
Figura 36	Recubrimiento NiPHAAI oxidado a 700 °C durante 6h	100
Figura 37	Recubrimiento NiPMBAI oxidado a 700 °C durante 6h	101
Figura 38	Recubrimiento NiPMAAI oxidado a 700 °C durante 6h	102
Figura 39	Patrones de difracción de los recubrimientos NiP, NiPHAAI y NiPMAAI; oxidados a 700°C durante 6 horas	104
Figura 40	Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con recubrimiento NiP expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	106
Figura 41	Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiP expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	107
Figura 42	Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con recubrimiento NiPHAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	108
Figura 43	Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con	109

	recubrimiento NiPMAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	
Figura 44	Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiPHAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	110
Figura 45	Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiPHAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas	110
Figura 46	Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia	116
Figura 47	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiP	117
Figura 48	Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos obtenidos a 300°, 350° y 400° C en el recubrimiento NiP	118
Figura 49	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiPH	121
Figura 50	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiPM	122
Figura 51	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPHBAI	124
Figura 52	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPHAAI	125
Figura 53	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPMBAI	126
Figura 54	Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPMBAI	127
Figura 55	Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 300°C	131
Figura 56	Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 500°C	132
Figura 57	Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 650°C	133
Figura 58	Conductividad eléctrica vs Temperatura, de los recubrimientos	135

	NiP y NiP codepositados con magnetita y hematitas modificadas, oxidados en aire seco a 700°C por 6h	
Figura 59	Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiP, NiPH y NiPM	137
Figura 60	Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI	138
Figura 61	Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI	139

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1	Clasificación de los recubrimientos NiP según el contenido de P	35
Tabla 2	Diagrama NiP. Fases y Reacciones de interés	36
Tabla 3	Diagrama NiP. Fases individuales	37
Tabla 4	Transformaciones de fases con la temperatura y compuestos mas comunes encontrados en los depósitos de NiP	37
Tabla 5	Composiciones de fase de las muestras A y B después del calentamiento a diferentes temperaturas finales a velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min	39
Tabla 6	Resumen del efecto de la adición de cationes extraños a los óxidos no estequiométricos	60
Tabla 7	Resumen de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos y sus respectivas causas	65
Tabla 8	Condiciones del baño de deposición NiP vía electroless	77
Tabla 9	Tabla del modelo de calibración. Distancias desde el centro del tubo y temperaturas T registradas en la zona central interna	81
Tabla 10	Temperaturas (°C) al interior del reactor en las secciones longitudinal y transversal	82
Tabla 11	Rangos de las variables trabajadas en los ensayos experimentales de oxidación de las muestras	85
Tabla 12	Condiciones óptimas de oxidación de las muestras de acero AISI 304 recubiertas con las películas NiP y NiP modificadas	86
Tabla 13	Parámetros de experimentación usados en la medición de impedancias	87
Tabla 14	Caracterización del acero AISI SAE 304 obtenida por EDX	90
Tabla 15	Recubrimientos NiP y NiP modificados con hematita y magnetita sintetizadas en presencia de Al obtenidos en el laboratorio	91
Tabla 16	Espesores promedio obtenidos para cada recubrimiento	92

Tabla 17	Condiciones de operación para la realización del DRX	103
Tabla 18	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiP oxidado en aire a 700° C durante 6 h	120
Tabla 19	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPH oxidado en aire a 700° C durante 6 h	122
Tabla 20	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPM oxidado en aire a 700° C durante 6 h	123
Tabla 21	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPHBAI oxidado en aire a 700° C durante 6 h	126
Tabla 22	Datos obtenida a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPHAAI oxidado en aire a 700°C durante 6h	126
Tabla 23	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPMBAI oxidado en aire a 700°C durante 6h	127
Tabla 24	Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPMAAI oxidado en aire a 700°C durante 6h	128
Tabla 25	Valores de conductividad eléctrica de los recubrimientos de NiP y NiP modificados, obtenidos de los ensayos de impedancias en estado sólido recubrimientos oxidados	135

LISTA DE ANEXOS

		Pág.
Anexo 1	Patrones de difracción de los recubrimientos NiPH y NiPM	148
Anexo 2	Patrones de difracción de los recubrimientos NiPHBAI y NiPMBAI	149
Anexo 3	Diagramas de Bode correspondientes a los espectros de impedancias tomados a las temperaturas de 300°, 350° y 400° C sobre las muestras de recubrimiento de NiP sin modificar	150

1

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos llamados “electroless” de Níquel aleado con Fosforo (NiP) sobre superficies metálicas como aluminio, acero, acero inoxidable, cobre, latón, etc.; se depositan por vía química, sin la utilización de corriente eléctrica. Este sistema de aplicación le da unas propiedades extraordinarias de uniformidad sin importar la geometría de la pieza. Cuentan alta resistencia a la corrosión puesto que es un recubrimiento con poca porosidad y su capacidad cubriente garantiza sus buenas propiedades. Además es resistente al desgaste, de alta dureza y provee acabados satinados y muy brillantes.

Los óxidos de hierro son abundantes en la naturaleza y han sido de gran interés científico y tecnológico. Estos óxidos son la principal fuente de hierro y así mismo, conforman las películas superficiales de productos resultantes de la corrosión de los aceros, los cuales hasta el momento han sido los materiales estructurales más importantes; por lo que las propiedades de estos óxidos formados determinan el desempeño de estos materiales frente a los siguientes ataques corrosivos.

La adición de elementos como el aluminio Al, a la matriz de muchos recubrimientos y aleaciones para ser empleados en altas temperaturas, involucra una mejora sustancial en las propiedades anticorrosivas frente a diversos ambientes agresivos.

En esta investigación se analizaron recubrimientos NiP codepositados con óxidos de hierro, específicamente magnetita y hematita, sintetizadas previamente con diferentes cantidades de aluminio. Se realizaron ensayos de oxidación a temperaturas elevadas en aire seco para analizar su composición y dilucidar el posible mecanismo de daño por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia en estado sólido. Los resultados obtenidos revelaron el mejoramiento

de las propiedades eléctricas de las películas de NiP modificadas respecto al comportamiento correspondiente a las películas NiP sin modificar.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que el desempeño de estos recubrimientos es prometedor y que debe considerarse su futura aplicación en piezas expuestas a ambientes oxidantes en temperaturas elevadas.

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en el Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander e hizo parte del macro proyecto patrocinado por COLCIENCIAS denominado “Desarrollo de películas NiP modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas”. La ejecución de esta investigación, se llevó a cabo conjuntamente con el Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN

2.1 Planteamiento del Problema

Los materiales usados en diversos ambientes, tienen la tendencia natural de reaccionar con su medio debido a su inestabilidad termodinámica. De ese modo, el tiempo de vida útil de los componentes de estructuras metálicas dependerá de la formación o no, de una película de óxidos compacta y adherente sobre la superficie del material [1].

En muchos sectores de la industria en la cual se llevan a cabo procesos a temperaturas elevadas, toma gran importancia el daño que a través del tiempo van sufriendo los equipos que participan en la producción y que se someten a ambientes agresivos propicios para la corrosión, como lo es la oxidación a alta temperatura. Una posible solución este hecho es el uso de materiales con gran resistencia a éstos ambientes, pero su elevado costo no justifica su utilización. Sin embargo, aún empleando materiales de menor costo, la reparación o el cambio total de una pieza o equipo deteriorado por corrosión representa cantidades de dinero bastante elevadas, por lo que finalmente, es indispensable el uso medios protectores para el material con el que se elaboran los equipos, entre los cuales se destacan los recubrimientos.

A través del diseño y desarrollo de nuevos tipos de aleaciones, existe la opción de obtener recubrimientos anticorrosivos de alto desempeño, ya que éstos son, en la mayoría de los casos, de relativo bajo costo y ofrecen una gran variedad de características aplicables a diferentes situaciones corrosivas. Sin embargo, dichos recubrimientos tienen algunas desventajas, las principales son sus defectos internos, limitación de sus propiedades en ambientes muy severos y su débil

adhesión al sustrato debido principalmente a las diferencias de estructuras con respecto al metal.

Los aceros inoxidable grado austenítico son ampliamente usados en aplicaciones tales como supercalentadores, tubería de recalentadores, aspas de turbinas, y varios componentes en unidades de conversión de combustible sujetas a fluctuaciones térmicas bajo condiciones normales de operación, y por lo tanto necesitan protección de la degradación a alta temperatura [2].

Para la mayoría de los casos que involucran la Corrosión a Alta temperatura (CAT), el tiempo de vida útil de un componente de cualquier estructura metálica dependerá de las propiedades de la capa de óxido que se forma sobre el metal o aleación. Ante este problema se plantean dos alternativas importantes: el diseño y desarrollo de nuevos tipos de aleaciones y la obtención de recubrimientos anticorrosivos. La primera opción resulta inconveniente debido el tiempo requerido para su aplicación y a su costo. La alternativa de producir recubrimientos anticorrosivos de alto desempeño es atractiva, ya que éstos son, en la mayoría de los casos, de relativo bajo costo y ofrecen una gran variedad de características aplicables a diferentes situaciones corrosivas. Sin embargo, dichos recubrimientos pueden presentar problemas de: incompatibilidad térmica y química con el sustrato, pérdida de la resistencia mecánica e interdifusión con el sustrato. Estos fenómenos pueden llevar a situaciones de poca adhesión, agrietamiento, degradación, fatiga, deformación y en el peor de los casos el desprendimiento de la película. Todas estas situaciones se pueden compactar en una problemática general de los recubrimientos térmicos: *la falta de confiabilidad* [3].

Las propiedades de estos recubrimientos dependen de las características físicas, estructurales y microestructurales de las fases que componen la película y además, de su cinética de crecimiento. De allí la importancia de un estudio profundo de estas variables para aumentar los conocimientos que permitan

desarrollar nuevos recubrimientos con mejores propiedades y mayores desempeños en ambientes severamente corrosivos.

Los recubrimientos de níquel tienen una gran resistencia a la corrosión y al desgaste. El motivo de la incorporación de los óxidos de hierro a dichos recubrimientos es su fácil adquisición en la naturaleza además de poseer un especial interés por los científicos. Éstos compuestos son productos de la corrosión del hierro y del acero, que son los materiales estructurales más importantes y por esto sus propiedades determinan el comportamiento de los mismos frente a un ataque corrosivo. La inclusión de elementos como el Al en los materiales ha mostrado notables mejorías en la estabilidad de las películas de óxidos formadas a temperaturas elevadas.

Con base en lo anterior fue planteado este trabajo de investigación en el cual se estudió el efecto de la incorporación de óxidos sintéticos de hierro en películas NiP sobre el comportamiento de estas últimas a temperaturas elevadas.

2.2 Hipótesis Planteada

Los recubrimientos NiP codepositados con hematita y magnetita modificadas con Al sobre acero AISI SAE 304, tendrán mejores características no conductoras en presencia de un ambiente oxidante a altas temperaturas.

2.3 Justificación del Trabajo de Investigación

Las estructuras metálicas se mantienen en buen estado de acuerdo a la velocidad con la que reaccionan con el medio. Cuando el ambiente al que están expuestas es bastante agresivo y además a altas temperaturas, los gases oxidantes activan la difusión en el estado sólido. Esto trae como consecuencia la disminución de las propiedades mecánicas del material y por ende a la falla de los equipos.

Finalmente se obtienen grandes pérdidas económicas en la industria por causa del daño en los materiales y de las paradas inesperadas de planta o producción.

El elevado costo que representa la reposición de un equipo deteriorado por estar sometido a ambientes corrosivos a altas temperaturas, al igual que injustificado uso de materiales costosos en la fabricación de piezas, elementos y equipos de procesos industriales; hacen atractivo el estudio de un recubrimiento que cumpla con buenas propiedades de adhesión al substrato, presente la menor cantidad de defectos internos posibles y no se deterioren a temperaturas elevadas.

Los recubrimientos de NiP son una barrera de revestimiento que protege al metal base, aislándolo de la acción del medio ambiente. Estos recubrimientos actúan como superficie de sacrificio y debido a su naturaleza amorfa y pasiva, la resistencia de la capa contra la corrosión es excelente. Los depósitos de NiP por vía electroless son vidrios metálicos sin poros ni grietas, son compactos, duros, uniformes y de buena resistencia al desgaste. La técnica electroless para la deposición no requiere de una fuente de corriente externa por lo que garantizan una deposición completamente uniforme de los recubrimientos en geometrías complejas. Por lo anterior las películas de NiP representan una excelente opción para la protección de piezas de acero expuestas a ambientes considerados como agresivos.

Los NiP permiten ser codepositados con otros materiales microparticulados que mejoran aún más sus buenas propiedades. Sin embargo, la desvitrificación de estos materiales cuando están expuestos a temperaturas superiores a los 300°C, los limita para ser empleados a altas temperaturas.

El nivel de degradación de un metal a alta temperatura está condicionado por las propiedades de la película de óxido que se forma sobre el material. Si nos referimos a los aceros, dichas películas se encuentran conformadas en gran parte

por hematita y magnetita. Si estas capas exhiben propiedades como: buena adhesión, baja porosidad, *baja conductividad eléctrica*, compatibilidad térmica con el sustrato y un espesor adecuado se logra una buena protección contra la oxidación subsiguiente.

Los investigadores han dirigido su atención hacia el uso de *composites* y cerámicos para mejorar el tiempo de vida útil e incrementar la temperatura de servicio de los materiales usados a alta temperatura en ambientes oxidantes [2].

Los óxidos de hierro como la magnetita y la hematita dopadas con Al poseen bajas velocidades de difusión catiónica y aniónica en condiciones de temperaturas elevadas. La difusión iónica es un factor clave en la determinación de la velocidad de corrosión de las aleaciones a altas temperaturas y del estado microestructural de las películas de óxidos formadas.

La espectroscopia de impedancias en estado sólido es una técnica no destructiva que se ha usado extensamente para determinar las propiedades eléctricas y las estructuras de defecto de algunos materiales incluyendo las películas de óxido formadas sobre un metal o aleación expuesta a ambientes a temperaturas elevadas. Una importante ventaja de IS radica en su capacidad para detectar los cambios microestructurales en las capas de óxidos antes de que éstas fallen. De allí el motivo de la aplicación de esta técnica en la evaluación de la oxidación de películas NiP modificadas con óxidos de hierro dopados con Al.

Esta investigación apunta en la dirección del fortalecimiento del área de estudios de fenómenos de oxidación a temperaturas elevadas y de los nuevos materiales; contribuyendo a la formación de potencial humano calificado, útil para el desarrollo científico y tecnológico de nuestro país.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo General

Determinar la influencia que tiene la incorporación de hematita y magnetita previamente modificadas con Al, a películas de NiP depositadas sobre acero AISI SAE 304, cuando se exponen a temperaturas elevadas en ambiente oxidante, por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia en estado sólido.

2.4.1 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto que tiene la codeposición de películas de NiP con óxidos de hierro modificados con diferentes contenidos de Al sobre un acero AISI SAE 304, en las propiedades eléctricas y morfológicas de las películas.
- Obtener un modelo de circuito equivalente que describa las propiedades eléctricas de las películas depositadas en el sustrato previamente oxidadas, cuando se exponen a temperaturas elevadas.
- Determinar un posible mecanismo de transporte que expliquen los fenómenos que se producen en el sustrato-película a temperaturas elevadas en un ambiente oxidante, a través de espectroscopia de impedancias en estado sólido, DRX y SEM-EDS.

3

TRABAJOS ANTECEDENTES A ESTA INVESTIGACIÓN

La literatura presenta algunos estudios realizados sobre el comportamiento frente a las altas temperaturas de las películas de NiP, su oxidación y su modificación al codepositarse con materiales que mejoran sus propiedades. Por otro lado cabe destacar la información que aportan autores respecto a la medición de impedancias a temperaturas elevadas y los tipos de celdas con calentamiento, de las cuales se partió para el diseño de la empleada en esta investigación.

- W. L. Tomlinson, G. R. Wilson (1986) [4]. Analizaron la oxidación de recubrimientos Ni-B y NiP desde a 800 hasta 1000 °C a través del comportamiento cinético, difracción de rayos X y métodos de microscopía. Se comparó la oxidación de las películas con muestras de Ni puro y en presencia de Na₂SO₄ fundido. La cinética de oxidación presentó la ley parabólica y los recubrimientos de NiP mostraron una velocidad de oxidación 1000 veces mayor que la reportada por las muestras de Ni puro. En cuanto a los depósitos de sal fundida, el NiP mostró una excelente resistencia que podría considerarse como inmune a la “hot corrosion” por esta sal.
- K.J. Keong, W. Sha, S. Malinov (2002) [5]. Analizaron el efecto del calentamiento continuo sobre la cinética de cristalización y el comportamiento de las transformaciones de fase de depósitos de NiP electroless sobre sustratos de acero dulce, con alto contenido de fósforo del 12 al 16%. Ambos depósitos mostraron ser amorfos tras un perfil expuesto por ensayos de difracción de rayos X después de ser depositados sobre el sustrato. Las temperaturas de cristalización de los depósitos incrementaron con el decrecimiento del contenido de fósforo e incrementaron con la velocidad de calentamiento. Las energías de activación de las películas durante el proceso

de cristalización se calcularon a través de curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) cuyas velocidades de calentamiento estaban comprendidas entre 5 y 50 °C/min. La secuencia de transformaciones se comportó así: fase amorfa → fases metaestables intermedias + fase estable de Ni₃P (+f.c.c. níquel) → fase estable de Ni₃P (+f.c.c. níquel).

- J. N. Balaraju, Kalavati, K. S. Rajam (2005) [6]. Estudiaron el efecto sobre los recubrimientos NiP de alto contenido de fósforo codepositados con polvos de alúmina (50 nm, 0.3 μm y 1.0 μm). Observaron que la incorporación de las partículas no tuvo influencia en la composición química de los depósitos. Se llegó a la conclusión que la mayor cantidad de partículas y la distribución mas uniforme dentro del NiP se obtuvo al aumentar el tamaño de grano de la alúmina. En todos los casos se reportó un aumento en la dureza de los recubrimientos codepositados con los polvos.
- H. Liu, M. M. Stack, S. B. Lyon (1998) [7]. Para desarrollar el estudio de la conductividad iónica y electrónica parcial a altas temperaturas de costras de Cr₂O₃ crecidas a sobre muestras en forma de discos de aleación Ni-20%Cr a través de la técnica de polarización asimétrica, estos autores propusieron un modelo de celda electroquímica en estado sólido, que consiste en un sistema tipo sándwich, en el cual sobre un disco de platino reposa el disco de muestra y sobre éste se ejerce presión. El disco ha sido oxidado previamente y contiene la película de Cr₂O₃. Se retiró el óxido de una de las caras del disco para conformar un electrodo, el contraelectrodo fue el disco de platino y el electrolito sólido lo conformó la capa de Cr₂O₃.
- H. Liu, C. Mojica-Calderon, S. B. Lyon, M. M. Snack (1999) [8]. Emplearon nuevamente la celda anteriormente descrita, esta vez para la medición de

conductividad eléctrica de NiO a temperaturas elevadas por espectroscopia de impedancias en estado sólido IS in situ. La capa de NiO se desarrolló sobre Ni puro. Las muestras fueron oxidadas durante 6, 24 y 120 h a 800 °C y fueron caracterizadas con IS por un rango de 150-700 °C. Los resultados obtenidos sugieren que solamente un constante de tiempo en el proceso de transporte tuvo dominio. La capacitancia y las constantes dieléctricas de las capas de NiO mostraron una fuerte dependencia de la temperatura.

- Shenhua Song, Ping Xiao (2002) [9]. Con base en la celda para estado sólido a altas temperaturas desarrollada durante los estudios anteriores, estos autores adoptaron una celda similar y conservaron los principios de las anteriores. Evaluaron las propiedades eléctricas del óxido de níquel a temperaturas entre 100 y 300 °C por espectroscopia de impedancias en estado sólido IS. La constante dieléctrica encontrada tuvo una ligera independencia de la temperaturas, sin embargo, se cree que este resultado se obtuvo porque hubo dificultad en conseguir un perfecto contacto entre el electrodo y el óxido de la muestra durante la experimentación, y que también tuvo significado en los resultados de conductividad eléctrica.

4

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 Recubrimientos NiP por deposición electroless.

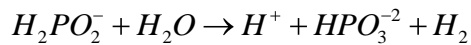
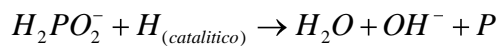
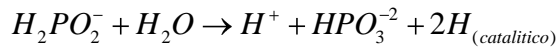
El proceso electroless para la deposición de recubrimientos NiP no requiere de una fuente de corriente eléctrica, es decir, está basado en una reacción química autocatalítica. Las soluciones de recubrimiento autocatalítico de níquel, utilizan sales reductoras que reemplazan la fuente externa de corriente conformándose como rectificadores químicos.

El comportamiento catalítico del sustrato metálico en presencia de soluciones reductoras de níquel (contienen aniones de hipofosfito como reductores) se caracteriza por la capacidad del metal de adsorber iones de hipofosfito para generar átomos de hidrógeno necesarios para una posterior reducción de iones de Ni^{2+} . Este comportamiento como electrocatalizadores es conocido en los metales nobles, ya que proporcionan valores muy bajos de sobrepotencial de hidrógeno y en procesos de catálisis química tienen la habilidad de absorber hidrógeno [10].

Existen otros metales no-nobles que se comportan como autocatalíticos, como por ejemplo el hierro, el cual debe su actividad a un alto valor de potencial de oxidación con respecto a la solución; lo mismo sucede con otros metales como aluminio, magnesio, etc. Por el contrario, el cobre no llega al potencial necesario para comportarse activo, por lo tanto no genera átomos de hidrógeno sobre la superficie.

Una inmersión bastante corta (4–5 seg.) de un metal con alto potencial de oxidación, como es el caso del aluminio al sustrato de cobre sumergido en la solución, le proporcionará el potencial necesario para iniciar el proceso de adsorción de iones hipofosfito, en consecuencia, el proceso de reducción química

de NiP se habrá iniciado. Las ecuaciones siguientes son típicas de las soluciones de reducción química de NiP [10]:



4.1.1 Composición de las soluciones para la deposición electroless [11]

El uso del hipofosfito de sodio ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) como agente reductor para la producción de recubrimientos electroless de níquel fue inicialmente observado en 1844. Los principios de este proceso se pueden explicar con referencia a los diagramas potencial-pH para los sistemas Ni-H₂O y P-H₂O (Figuras 1 y 2). Estas figuras muestran los rangos de potencial y pH para la estabilidad termodinámica de iones, óxidos, metales puros, etc.

Figura 1. Diagrama potencial-pH para el sistema Ni-H₂O a 25° C

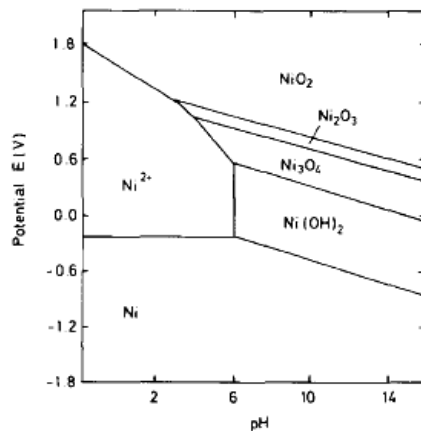
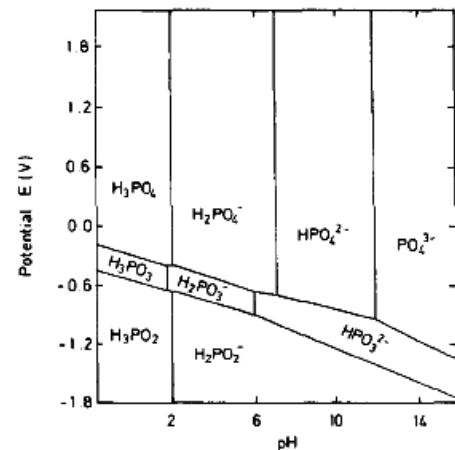
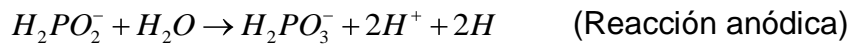


Figura 2. Diagrama potencial-pH para el sistema P-H₂O a 25° C



En sobrepotenciales similares a valores de -0.25 vs. SHE (electrodo estándar de hidrógeno) en soluciones ácidas, el ión níquel es termodinámicamente estable. El potencial del sustrato debe ser disminuido por debajo de este valor en la región donde el metal sólido es estable con el objetivo de alcanzar la deposición. En el sistema P-H₂O mostrado en la figura 3, la oxidación del hipofosfito a ortofosfito ocurre a potenciales por debajo de -0.25 en el rango completo de pH. El proceso electroquímico que ocurre en la superficie de metal será el siguiente:



Cuando se superponen los dos diagramas, en la figura 3 se observa la región sombreada donde es teóricamente posible la deposición.

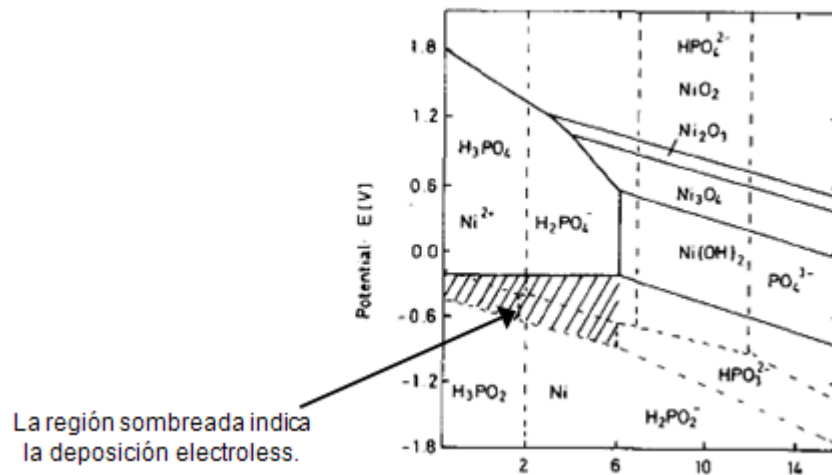


Figura 3. Diagrama combinado sistemas Ni-H₂O y P-H₂O a 25° C

Al adicionar el hipofosfito a una solución de cloruro de níquel, se obtendrá un sistema de mezcla metaestable. Las reacciones anódica y catódica sólo ocurrirán si se usa un sustrato adecuado, es decir, el sustrato debe catalizar estas

reacciones. Una vez depositado el metal (deposito de níquel) este debe actuar como catalizador de los procesos electroquímicos.

Desafortunadamente, no todos los metales actúan como catalizadores y la elección esta limitada a aquellos del grupo VIII (tabla periódica). Estos metales tienen la capacidad para actuar como agentes de deshidrogenación debido a sus electrones activos d (en su estructura atómica). No se puede garantizar una deposición exitosa solamente con la adición de un agente reductor a otra solución de iones metálicos.

En la realidad, los cambios locales en el pH (reacción (f)) pueden llevar a la precipitación de metal en el seno de la solución. Los productos intermedios del proceso anódico pueden reaccionar con el metal para formar de nuevo sales insolubles (fosfito de níquel). Para compensar este problema, se añaden agentes complejantes al baño con el objetivo de mantener el ión metálico en solución. Generalmente, los baños para la deposición electroless de NiP utilizan composiciones de 20 g/l de Sulfato de Níquel hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y 20 g/l de Hipofosfito de Sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4.1.2 Propiedades de los recubrimientos NiP

La aleación de NiP obtenida mediante deposición electroless posee propiedades físicas, químicas y mecánicas únicas, tales como la formación de películas compactas y uniformes, anti-corrosivas, resistentes al desgaste y de dureza considerable.

Los recubrimientos NiP son usados frecuentemente tomando en cuenta el efecto “barrera” para separar el sustrato del ambiente agresivo. Estos son muy sensibles a la calidad del pre tratamiento superficial del sustrato. Debido a su carácter catódico, si el depósito presenta poros o grietas, se generará una celda corrosiva, con cátodo grande (depósito), ánodo pequeño (sustrato). El rango de composición

más estudiado es de 3 a 14 wt % P. Los recubrimientos de NiP se clasifican según su composición de acuerdo a su contenido de P como se presenta en la tabla 1. El diagrama de equilibrio de fases para las aleaciones NiP se observa en la figura 4 [12]. Los recubrimientos de NiP tienen importantes aplicaciones ingenieriles entre las que se destacan: Industria Automotriz (carburadores), industria de procesamiento químico (tanques, válvulas, etc.), producción de hidrocarburos y gas (sistemas de tratamiento de calor), industria de procesamiento de alimentos, minería y aplicaciones de manejo de materiales (cilindros hidráulicos usados en sistemas de soporte techo) y aplicaciones en equipos militares.

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos NiP según el contenido de P

Recubrimientos NiP	<u>Alto contenido de P</u>	} Poseen Alta resistencia a la Corrosión.
	12 – 18 wt % P	
	Completamente amorfo	
Recubrimientos NiP	<u>Medio contenido de P</u>	} - Mediana Resistencia a la Corrosión. - Mediana Resistencia al Desgaste.
	6 – 11 wt % P	
	Mezcla de fases amorfas y cristalinas (Ni ₃ P y Ni)	
	<u>Bajo contenido de P</u>	} Poseen Alta Resistencia al Uso y al Desgaste.
	1 – 5 wt % P	
	Matriz cristalina de Ni	
	Cristales de Ni ₃ P	
	Fases amorfas	

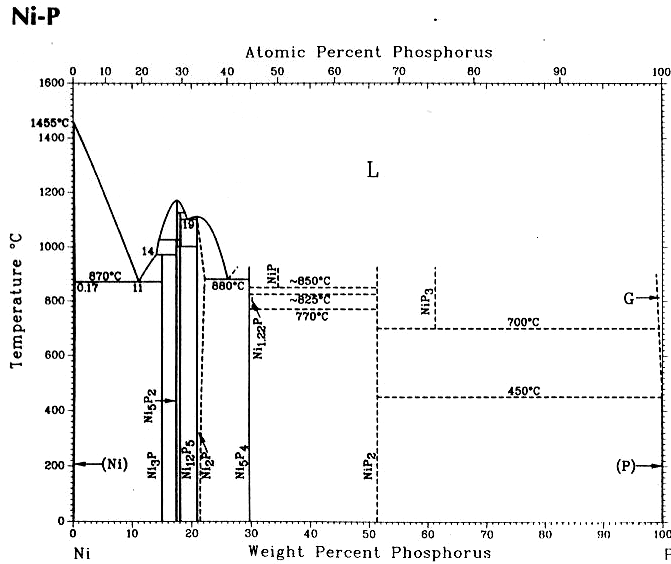


Figura 4. Diagrama de equilibrio fases NiP

Como se observa en el diagrama de fases de la figura 4, después de 30% en peso de P, se tiene bastante incertidumbre en la formación de las fases (líneas punteadas). Se puede apreciar que la solubilidad del P en el N es casi nula (alrededor del 0.17% en peso de P) esto se ve reflejado en la formación de compuestos estequiométricos (líneas verticales) a partir de reacciones invariantes. A partir de este diagrama se obtuvieron las siguientes fases y reacciones de interés, las cuales se presentan en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Diagrama NiP. Fases y Reacciones de interés

<i>Fases y Reacciones</i>	
<i>Fases Cristalinas de interés</i>	Ni FCC (0 a 0.17 wt.% P) Ni ₃ P BCT (15 wt.% P)
<i>Fases Metaestables de interés</i>	“Ni ₅ P ₂ ” (11 a 18 wt.% P) α (8 a 15 wt.% P) α ₁ (8 a 15 wt.% P) α ₂ (8 a 15 wt.% P) α ₃ (8 a 15 wt.% P)
<i>Reacción Eutéctica (870° C)</i>	Liq _{11%P} → (Ni) + (Ni ₃ P)

Tabla 3. Diagrama NiP. Fases individuales.

<i>Fase</i>	<i>Composición (wt % P)</i>	<i>Estructura</i>
<i>Líquido</i>	-	-
<i>(Ni)</i>	0 a 0.17	FCC
<i>Ni₃P</i>	15	TCB
<i>βNi₅P₂</i>	17.5	-
<i>αNi₅P₂</i>	17.5	hP
<i>δNi₁₂P₅</i>	18	-
<i>γNi₁₂P₅</i>	18	TCB
<i>Ni₂P</i>	20.9 a ?	hP
<i>P (rojo)</i>	100	-

Las fases Ni₅P₂ y Ni₁₂P₅ están divididas en fases de alta temperatura (α y γ) y fases de baja temperatura (β y δ) [13].

4.1.3 Comportamiento de los depósitos NiP expuestos en altas temperaturas.

Los recubrimientos de NiP presentan transformaciones de fase con el incremento de la temperatura. La secuencia de transformaciones se observa así: fase amorfa → fases intermedias metaestables + fase estable de Ni₃P (+f.c.c. níquel) → fase estable de Ni₃P (+f.c.c. níquel) [5]. Cuando están en presencia de oxígeno se forman los óxidos NiO a 400 °C y P₂O₅ a 600 °C [4]. Se puede resumir este comportamiento según la tabla 4 [4].

Tabla 4. Transformaciones de fases con la temperatura y compuestos mas comunes encontrados en los depósitos de NiP

<i>Temperatura</i>	<i>Fases</i>
25° C	Estructura completamente amorfa
Temperatura > 25 °C	Se observa la segregación del P
300°C	Aparecen los primeros cristales de Ni ₃ P y de Ni
400°C	Se puede observar la oxidación del Ni para formar NiO
600°C	Se aprecia la segregación superficial de P y la formación de P ₂ O ₅
800°C	Descomposición del Ni ₃ P - Evaporación de P

K. G. Keong y colaboradores en 2002 [5], analizaron el efecto del calentamiento continuo sobre la cinética de cristalización y el comportamiento de las transformaciones de fase de depósitos de NiP electroless del 12 al 16%. Ambos depósitos mostraron ser amorfos a temperatura ambiente. Por medio del trazo de curvas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) con velocidades de calentamiento comprendidas entre 5 y 50 °C/min, pudieron calcularse las energías de activación de las películas durante el proceso de cristalización. Los cambios de fase se exponen a través un gráfico de variación de la Razón de Intensidad Integrada (I/I_{Total}) sobre la temperatura de calentamiento para las muestras trabajadas: A 16%P (a) y B 10-14%P (b); que se presentan en la figura 5. Cuando se expone la aleación Ni-P a alta temperatura se presenta inicialmente la segregación de P, y la formación de núcleos cristalinos. En la figura 6 se observa el cambio en la estructura de la aleación cuando se somete a calentamiento inicial [14].

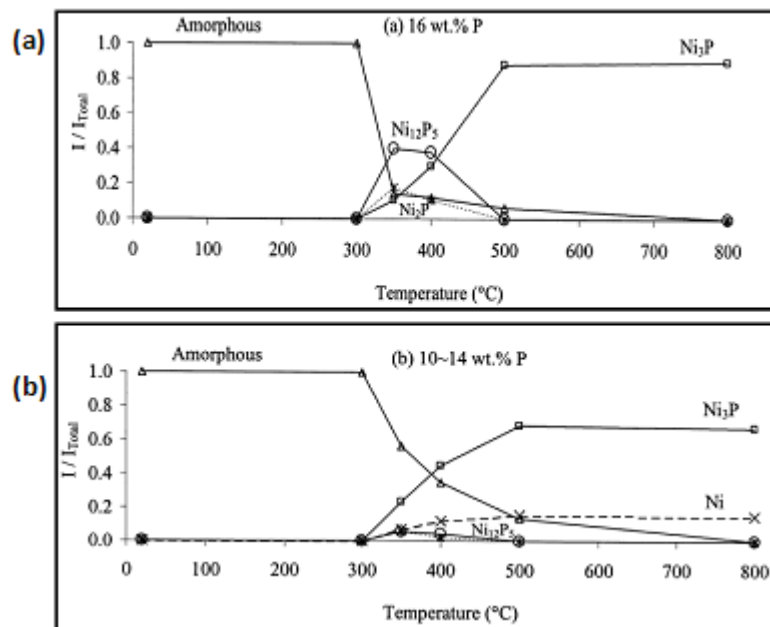


Figura 5. Variación de la Razón de Intensidad Integrada (I/I_{Total}) sobre la temperatura de calentamiento en la muestra A (a) y en la muestra (b).

Tabla 5. Composiciones de fase de las muestras A y B después del calentamiento a diferentes temperaturas finales a velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min

Temperature (°C)	Sample A (16 wt.% P)	Sample B (10–14 wt.% P)
As-deposited	Am. ^a	Am. ^a
300	Am. ^a	Am. ^a
350	Am. ^a +Ni ₃ P+Ni ₁₂ P ₅ +Ni ₃ P	Am. ^a +Ni ₂ P+Ni ₁₂ P ₅ +Ni+Ni ₃ P
400	Am. ^a +Ni ₃ P+Ni ₁₂ P ₅ +Ni ₃ P	Am. ^a +Ni ₂ P+Ni ₁₂ P ₅ +Ni+Ni ₃ P
500	Am. ^a +Ni ₃ P	Am. ^a +Ni+Ni ₃ P
800	Ni ₃ P	NiO+Ni+Ni ₃ P

^a Am., amorphous phase.

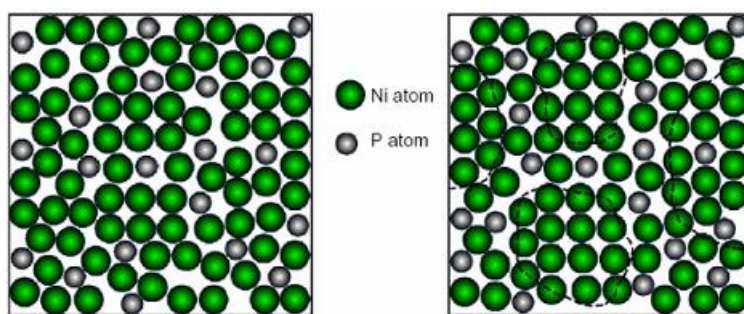
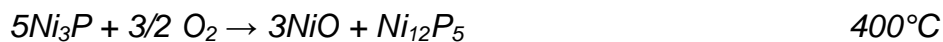
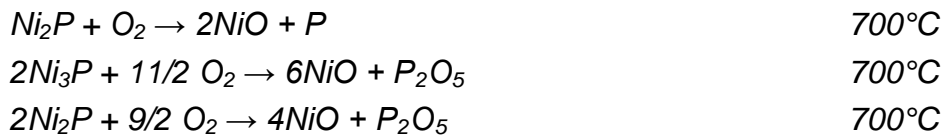


Figura 6. Diagramas esquemáticos que ilustran el crecimiento de núcleos en la aleación Ni-P (20%P). (Izq.) Agrupaciones ordenadas del recubrimiento al depositarse. (Der.) Núcleos cristalinos de la aleación después de la segregación del P.

Entre 220° y 260° C comienzan a formarse los primeros cristales de Ni₃P y Ni. A 300°C se presenta una estructura cristalina. La oxidación de los depósitos ocurre a 400°C con la formación de NiO. La formación del P₂O₅ se tiene lugar a 600°C y se presenta segregación superficial de P. Finalmente a 800°C se ocurre la evaporación de los fosfuros de Níquel (Ni_xP_y) y la evaporación de P. Las siguientes reacciones químicas describen el proceso de oxidación de la aleación en aire [15].





4.2 Síntesis de óxidos de hierro puros y en presencia de Aluminio y codeposición de los óxidos modificados con las películas de NiP [16].

El proyecto de investigación propone la codeposición de las películas de NiP con óxidos de hierro, que para este caso específico se trabajó con magnetita y hematita, las cuales se modificaron con anterioridad, sintetizándolas en presencia de Al. Los óxidos sintetizados en presencia de Al, mostraron algunos rasgos característicos diferentes a los obtenidos completamente puros. En cuanto a las hematinas puras, presentaron una morfología acicular y al modificarse con aluminio se constató con DRX y SEM, la disminución del tamaño de partícula y la pérdida de cristalinidad al aumentar el contenido de Al. Además, en las hematitas modificadas, no se observó la presencia de otras fases y no hubo la expulsión del catión Al^{3+} de su estructura para formar fases como Al_2O_3 .

Una vez obtenidos los óxidos de hierro modificados con Al, se procedió a codepositarlos junto con el NiP. Una vez depositada la capa, se rasgó una capa fina del depósito, se analizó y se logró visualizar una dispersión de óxidos justo en la capa subsiguiente a la más externa.

Por lo tanto, se puede concluir que los recubrimientos Ni-P codepositados con los óxidos de hierro modificados con Al pueden presentar capas: la capa más interna inmediata al substrato será de NiP puro que se caracteriza por ser compacta, sobre ésta estará otra capa porosa de NiP con la dispersión de los polvos de óxidos y como una última capa y en contacto con el exterior estará una película compacta de NiP nuevamente puro. Es posible explicar este comportamiento por lo siguiente: cuando los polvos se agregan a los baños ya ha transcurrido una hora

de tiempo de deposición por lo que se garantiza una primera capa de solo NiP. Aunque al agregar los polvos se mantiene la agitación constante de los baños, es probable que los óxidos debido a su mayor densidad se precipiten exactamente sobre la primera capa, y sobre ellos entonces quede una película menos densa de solo NiP. En la figura 7 se puede observar un modelo de estos depósitos en el cual se distinguen las tres capas.

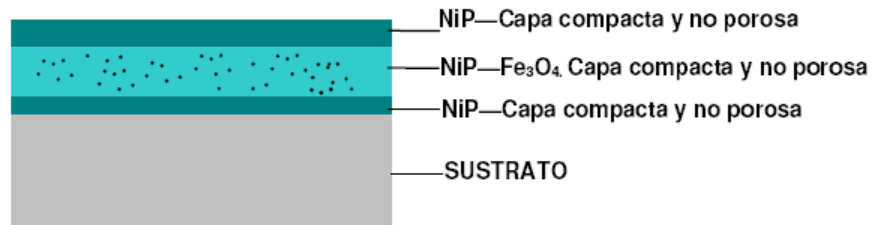


Figura 7. Bosquejo aproximado de la formación de capas en los depósitos, sugeridas por las micrografías obtenidas por SEM.

Este procedimiento de codeposición de los óxidos de hierro y de la aleación NiP se explica con mayores detalles en el numeral 5.2.2 del desarrollo experimental presentado en el siguiente capítulo.

4.3 Oxidación en alta temperatura [17].

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se refiere como un manchado, oxidación en alta temperatura o costrado. La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura, la película superficial típicamente aumenta como un resultado de la reacción en las interfases óxido/gas u óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido. Para un óxido no poroso el transporte iónico a través de la costra es la velocidad que controla el proceso. La estabilidad termodinámica, la estructura con defectos iónicos y ciertos rasgos morfológicos de la costra formada

son factores claves que determinan la resistencia de una aleación a un medio ambiente específico.

El crecimiento inicial de la película es comúnmente rápido. Si la costra es un sólido no poroso y cubre totalmente la superficie del metal, la velocidad de reacción decrecerá cuando el espesor llegue a unos miles de Angstroms tanto como el transporte de especies reactivas a través de la película sean los que controlen el proceso. La subsecuente velocidad de corrosión dependerá de mecanismos de transporte, los cuales pueden ser debidos a potenciales eléctricos o gradientes de concentración o a emigración a lo largo de trayectorias preferenciales, y de este modo pueden seguir una o varias leyes de velocidad.

Cuando un proceso de difusión es controlante de la velocidad la cinética usualmente sigue una ley de velocidad parabólica, y ésta progresivamente decrece con el tiempo, se forma una capa compacta y continua protectora de Cr_2O_3 para aquellas aleaciones con contenidos suficientes de cromo. Si la costra es porosa (o es formada por especies en fase vapor) o no cubre completamente la superficie se tiene que una velocidad de reacción lineal es la que se cumple. Esta última circunstancia puede determinarse de la relación de Pilling-Bedworth, la cual es el cociente del volumen del óxido producido al metal consumido por oxidación; valores de 1 ó mayores resultan en un óxido que cubre completamente la superficie y usualmente con un comportamiento protector.

A altas temperaturas el crecimiento de los óxidos protectores puede ser tan rápido que los esfuerzos compresivos resultantes de una relación Pilling-Bedworth mayores a 1 resulten lo suficientemente grandes tal que la costra (o aleación) se deforme y posiblemente se rompa como un mecanismo de alivio; en algunos casos la protección ofrecida por tales costras puede ser baja. Las características deseadas para una costra de óxido protector son:

- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas) de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Baja presión de vapor de manera que el óxido se forme como un sólido y no evapore dentro la atmósfera.
- Relación Pilling-Bedworth mayor que 1, de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes (cationes metálicos y aniones del corrodente) de manera que la costra tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal base; el cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura para resistir fractura con los esfuerzos de expansión térmica diferencial.

El costrado en alta temperatura usualmente se piensa como óxidos pero también pueden ser sulfuros, carburos o mezclas de esas especies (conocidas como espinelas). Óxidos y sulfuros son componentes no estequiométricos y semiconductores, estos semiconductores pueden ser: tipo-p (o portador positivo), el cual puede tener vacancias en su red metálica, o un exceso de aniones en posiciones intersticiales. Tipo-n (o portador negativo), el cual puede tener un exceso de iones metálicos contenidos intersticialmente, o vacancias aniónicas en sitios de red.

Para un costrado controlado por difusión, la velocidad de crecimiento de la costra puede alterarse por la modificación de la concentración de defectos involucrados. Por ejemplo óxidos tipo-p muestran un incremento en la velocidad de transporte catiónico (incremento en la velocidad de oxidación) a un incremento de las presiones de oxidación, mientras que el transporte de óxidos tipo-n es

esencialmente independiente de la presión de oxígeno. Ambos tipos de óxido pueden ser dopados por la adición de iones específicos para la red del óxido. Por ejemplo, la adición de cationes de mayor valencia que los cationes nativos resulta en un incremento en el número de vacancias catiónicas y por consiguiente un incremento en la velocidad de oxidación, por lo que la adición de cationes de baja valencia tiene el efecto contrario. Los sulfuros típicamente muestran una mayor velocidad intrínseca de transporte de aniones y cationes que los óxidos del mismo metal y es por eso que son menos protectores que los óxidos.

4.3.1 Termodinámica y Termoquímica

Termodinámica de la oxidación.- Cuando un metal se oxida se produce un cambio en la energía libre, G , del sistema que es igual al trabajo realizado o absorbido durante el proceso. Éste es máximo cuando el proceso se verifica reversiblemente. El cambio en la energía libre del sistema es la fuerza motora de la reacción y representa la fracción máxima de energía que puede convertirse en trabajo, acompañado por una disminución en la energía libre del sistema (ΔG) ya que de lo contrario, la reacción no podría tener lugar. El cambio de la energía libre, ΔG , está representado por:

$$\Delta G = G_{(\text{productos})} - G_{(\text{reactantes})} \quad (1)$$

El cambio en energía libre estándar para la formación de casi todos los óxidos metálicos es negativo, esto es, los óxidos son termodinámicamente estables en atmósferas de oxígeno, mientras que los metales no lo son, por consiguiente, tenderá a producirse la oxidación para la reacción:



de acuerdo a la ley de acción de masas, la constante de equilibrio k , es:

$$k = \frac{a_{Me_xO_2}}{a_{Me}^x p_{O_2}} \quad (3)$$

En donde a_{MexO_2} y a_{Mex} representan las actividades del óxido y del metal sólido respectivamente. Estas actividades son iguales a la unidad para fases condensadas puras y p_{O_2} representa la presión parcial de oxígeno en condiciones de equilibrio. Si el oxígeno está presente en la atmósfera, la constante de equilibrio se convierte en:

$$k = \frac{1}{p_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

La constante de equilibrio de una reacción guarda relación con el cambio de energía libre de la siguiente forma:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \sum n \ln p_{\text{O}_2} \quad (5)$$

En donde el término $RT \ln p_{\text{O}_2}$ define el estado inicial y final del sistema y en el que n y p representan, respectivamente, el número de moles y la presión de las sustancias participantes en la reacción. A diferencia de la constante de equilibrio, estos términos son variables. Si la presión de oxígeno es la atmosférica, $RT \ln p_{\text{O}_2}$ se hace igual a cero para dar una simple reacción de oxidación, entonces:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (6)$$

En donde ΔG° define el cambio de energía libre estándar de la reacción. En el transcurso de una reacción química, las masas de los reactantes y el producto de la reacción disminuyen y se incrementan respectivamente. Puesto que la energía interna de las sustancias disminuirá y la de los productos de la reacción aumentará, el término potencial químico μ , se utiliza para indicar el cambio de energía libre al cambiar el número de moles n de una sustancia en una reacción en la que se mantienen constantes la temperatura, la presión y el número de moles de las demás sustancias. Así:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 \quad (7)$$

En donde a_1 es la actividad del material y μ°_1 el potencial químico de un mol para la actividad unitaria. El cambio de la energía libre la reacción de oxidación $\text{Me} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}_2$, es igual a:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln p_{\text{O}_2} \quad \text{ó} \quad (8)$$

$$\Delta G = RT \ln p'_{\text{O}_2} - RT \ln p''_{\text{O}_2} \quad (9)$$

En donde p'_{O_2} es la presión de oxígeno en equilibrio, y p''_{O_2} la presión inicial de oxígeno en el instante en que da comienzo la reacción. $\Delta G = 0$ ocurre cuando la presión inicial de oxígeno coincide con la presión parcial de oxígeno representada en la constante de equilibrio, bajo estas condiciones no existe fuerza motora para la reacción, el óxido y el metal son igualmente estables; si la presión desciende por debajo de aquel valor, el óxido se disocia, a dicho valor crítico de la presión que es función de la temperatura se le llama presión de disociación del óxido.

En caso de formarse varios óxidos sobre un metal, cada uno tendrá presiones de disociación diferentes y es normal que el óxido más rico en oxígeno se disocie para dar lugar a un óxido de menor contenido en oxígeno y no al metal desnudo directamente. A partir de la ecuación (9), se deduce que una elevación de la presión inicial de oxígeno lo bastante por encima de la atmosférica se traducirá en valores cada vez menos positivos del cambio de energía libre que podrá llegar a hacerse negativo, en cuyo caso el óxido será estable.

4.3.2 Análisis Termoquímico.

Uno de los problemas más importantes de los materiales metálicos y no metálicos es su reactividad química en alta temperatura, en vacío, en oxígeno y en mezclas de gases oxidantes y reductores. Si la reactividad química puede predecirse sobre bases teóricas, la preparación y limitaciones sobre el uso de materiales pueden definirse. Se encuentra que el análisis termoquímico es la disciplina más utilizada

para hacer tales predicciones. La actividad del metal y el gas, así como también el medio ambiente y propiedades termoquímicas de los materiales pueden considerarse en el análisis. Los análisis termoquímicos utilizan datos de energía libre ΔG° , y datos de la constante de equilibrio, $\log K_p$, para evaluar:

- Los potenciales de oxidación de mezcla de gases reactivos.
- La estabilidad termoquímica de las fases condensadas metal y óxido.
- Las presiones de equilibrio de las especies volátiles sobre las fases condensadas como función de la temperatura y de los potenciales de oxígeno en la mezcla de gases.

Las ecuaciones básicas para derivar y usar datos termoquímicos son las siguientes:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (10)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad \text{ó} \quad \Delta G = -4.575T \log K_p \quad (12)$$

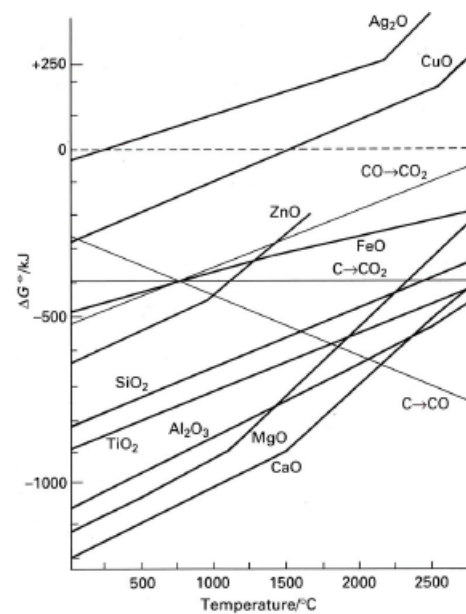
$$\Delta G = \sum \Delta G^\circ(\text{productos}) - \sum \Delta G^\circ(\text{reactivos}) \quad (13)$$

$$\log K_R = \sum \log K_p(\text{productos}) - \sum \log K_p(\text{reactivos}) \quad (14)$$

La ecuación (10) es la expresión general para la energía libre de Gibbs, ΔG , en términos de la constante K de la ley de acción de masas y la energía libre estándar ΔG° ; la ecuación (11) es la expresión para la energía libre de Gibbs, ΔG , en términos de la entalpía, ΔH , y entropía ΔS ; la ecuación (12) es la expresión para la energía libre estándar ΔG° , en términos de la constante de equilibrio K_p ; las ecuaciones (13) y (14) son expresiones para energías libres estándar ΔG° y $\log K_R$ para una reacción química en términos de los valores de ΔG°_p y $\log K_p$ de los productos y reactantes.

Los diagramas de Ellingham ofrecen un método reconocido para presentar información termodinámica, una aplicación de este es que nos permite predecir la posibilidad de reducir un óxido por desplazamiento con otro metal o sin necesidad de calentarlo hasta que el óxido se vuelva inestable. Una gráfica de $RT \ln p_{O_2}$ (ΔG°) contra temperatura para algunos elementos en el sistema metal-óxido se muestran en la figura 8.

Figura 8.
Modelo de Diagrama de Ellingham



4.3.3 La corrosión a alta temperatura en presencia de Oxígeno.

La oxidación es ambivalente porque puede hacer referencia a la formación de óxidos o a los mecanismos de oxidación del metal, mientras que los ambientes oxidantes hacen referencia a una gran cantidad de oxígeno (en exceso) y ambientes reductores que se caracterizan por una baja actividad del oxígeno. Claramente la formación de una capa de óxido está más limitada bajo condiciones de reducción. Pueden presentarse diversos tipos de fenómenos de oxidación:

- A baja temperatura, la difusión del oxígeno y de la especie metálica a través de la capa compacta de película de óxido.
- A temperaturas moderadas y altas, se presenta una combinación de formación de la película de óxido y de óxido volátil.
- A temperaturas moderadas y altas, la formación de metal volátil y especies de óxido en la interfaz metal-óxido y el transporte a través de la red de óxido, además de grietas formadas mecánicamente en la película de óxido.
- A temperaturas altas, la formación directa de gases de óxidos volátiles.
- A temperaturas altas, la difusión de oxígeno gaseoso a través de la capa que actúa como barrera producida por gases de los óxidos volátiles.
- A temperaturas elevadas, emanan de la superficie pequeñas partículas de metal y óxido.

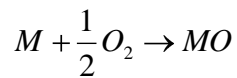
Micro estructuras de óxido formadas. A nivel molecular los óxidos metálicos presentan defectos, en el sentido de que su composición se desvía desde fórmula química estequiométrica ideal. De acuerdo a la naturaleza de los defectos encontrados es las estructuras iónicas de los óxidos, pueden dividirse en tres categorías:

Óxido deficiente en metal, tipo p. Contiene vacancias correspondientes por la ausencia de cationes metálicos. La difusión de cationes en la estructura del óxido es por el intercambio de estas vacancias. La neutralidad de carga en la estructura es mantenida por la presencia de huecos de electrones o por cationes metálicos mayores que la carga positiva promedio. La corriente generada por los huecos electrónicos es denominada como cargada positivamente.

Óxido con exceso de metal, catión intersticial tipo n. Contiene cationes intersticiales, además de los cationes de la estructura del cristal. La neutralidad de carga es establecida a través de un exceso de conducción negativa de electrones, los cuales proveen una conductividad eléctrica.

Óxidos con vacancias aniónicas tipo n: Los óxidos contienen vacancias aniónicas de oxígeno en la estructura del metal. La corriente es transferida por electrones, la cual está presente en exceso para establecer la neutralidad de carga [18].

Naturaleza electroquímica de las reacciones de oxidación. Las reacciones de oxidación a altas temperaturas proceden por un mecanismo electroquímico, similar a la corrosión acuosa, por ejemplo la reacción:



procede por dos reacciones básicas separadas:



El crecimiento de un óxido con catión intersticial tipo n en la interfaz óxido-gas se muestra en la figura 9a. Los cationes metálicos intersticiales están libres en la interfaz metal-óxido y migran a través de los intersticios del óxido hacia la interfaz entre el óxido y la fase gaseosa. Los electrones de la banda de conducción también migran hacia la interfaz gas-óxido, donde el crecimiento del óxido toma lugar. Para un óxido con vacancia aniónica tipo n, el crecimiento de la película tiende a ocurrir en la interfaz metal-óxido, como se muestra en la figura 9b. Los electrones de la banda de conducción migran hacia la interfaz óxido-gas, donde ocurre la reacción catódica. Los aniones de oxígeno producidos en esta interfaz migran a través de la estructura del óxido por el intercambio de las vacancias aniónicas. Los cationes metálicos son suministrados por una reacción anódica en la interfaz del metal-óxido.

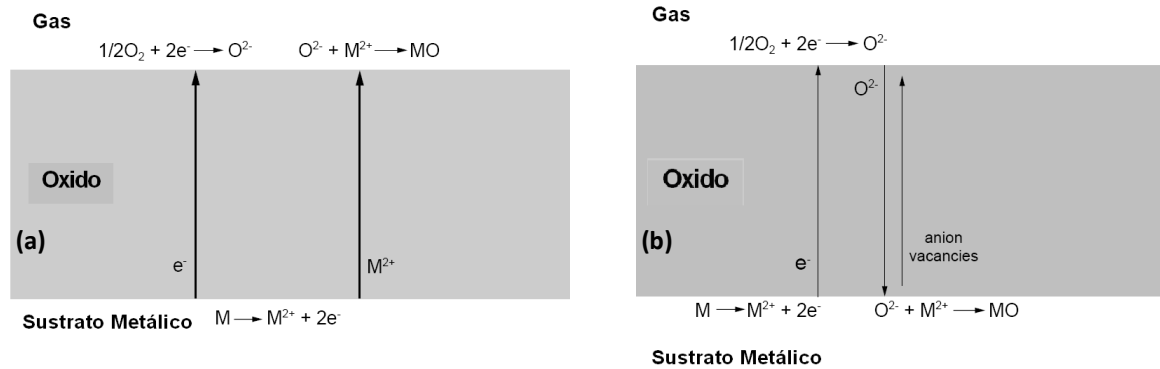


Figura 9. (a) Descripción esquemática del crecimiento de un óxido con catión intersticial tipo n el cual procede en la interfaz óxido-gas. (b) Crecimiento de la película de un óxido con vacancia aniónica tipo n el cual procede en la interfaz metal-óxido.

En el caso de los óxidos con déficit metálico tipo p, los cationes metálicos producidos por una reacción anódica en la interfaz del metal-óxido migran hacia la interfaz óxido-gas por intercambio de las vacancias catiónicas. La carga del electrón es transferida a la interfaz óxido-gas por el movimiento de los huecos de electrones en la dirección opuesta (hacia la interfaz metal-óxido). La reacción catódica y el crecimiento del óxido entonces, tenderán a ocurrir en la interfaz óxido-gas, como muestra la figura 10. La influencia de los defectos de difusión (cationes en exceso, vacancias catiónicas, o vacancias aniónicas) a través de la película de óxido sobre las velocidades de oxidación podrían parecerse a las figuras 9a, 9b y 10. La conducción de electrones o de huecos de electrones tiene mayor movilidad que aquella comparada con defectos grandes y por lo tanto no son importantes en el control de las velocidades de reacción.

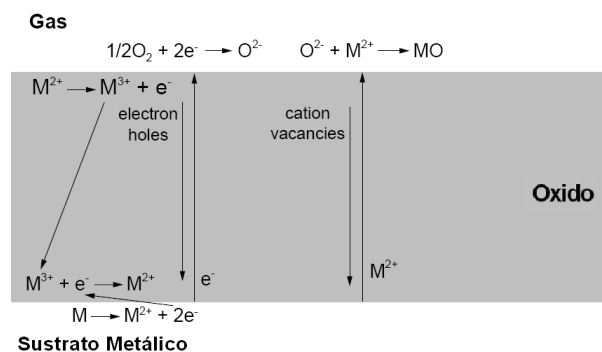


Figura 10. Descripción esquemática de una reacción catódica y del crecimiento de un óxido en la interfaz óxido-gas.

4.3.4 La capa de óxido

Como se expuso anteriormente, la resistencia de un material a la degradación a temperaturas elevadas viene dada generalmente por las propiedades de la capa o película que se forma sobre el material. En casi todos los casos, la capa es un óxido, o un sulfuro, esto dependerá del ambiente (oxidante o reductor) al que se exponga al material. Estos óxidos pueden exhibir propiedades propias e independientes del material a partir del cual se formaron, algunas de estas propiedades son: tamaño de grano, recristalización y deformación plástica. El crecimiento de la capa se da mediante un mecanismo de transporte iónico. Cuando se forma una película de óxido densa y compacta (no porosa) sobre la superficie del metal, este óxido separa los reactantes; es así que la reacción solo procederá través de la difusión de estado sólido de los reactantes a través del óxido. Se ha establecido que la difusión en sólidos toma lugar como consecuencia de la presencia de imperfecciones o defectos en los sólidos, de esta forma se requiere un conocimiento de los defectos y las estructuras de defecto para lograr un entendimiento de los mecanismos de difusión [20].

4.3.5 Tipos de defecto en sólidos [20]

Las imperfecciones en sólidos se pueden dividir en tres grupos principales: Defectos punto o de red, defectos línea o de superficie, y defectos de plano. Los defectos punto incluyen vacancias, átomos intersticiales, y átomos mal ubicados. Los defectos tipo línea y superficiales incluyen dislocaciones, fronteras de grano y superficies.

Como adición a los defectos estructurales, los cristales contienen imperfecciones electrónicas, por ejemplo electrones (e^-) y huecos electrónicos (h^+), los cuales son relativamente libres para moverse en el cristal. Si los electrones y huecos están localizados en átomos o sitios regulares en la estructura, los defectos electrónicos

son frecuentemente identificados como defectos de valencia. Los defectos electrónicos pueden ser formados intrínsecamente por medio de una excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción o ser formados en asociación con los defectos punto [21].

4.3.6 La estructura de defecto

Se conoce como estructura de defecto a la descripción completa de los defectos punto y defectos electrónicos en un compuesto y sus respectivas concentraciones como función de la temperatura y la presión parcial de los átomos constituyentes o moléculas de la red cristalina [21]. Como todos los óxidos y sulfuros son iónicos por naturaleza, no es práctico considerar el transporte de átomos neutros o no metálicos a través del producto de reacción. Hay algunos mecanismos disponibles para explicar el transporte de iones a través de sólidos iónicos, de estos mecanismos dependerá el tipo de óxido que se forme [22].

4.3.7 Tipos de óxidos [20]

Los óxidos formados en un metal o aleación se pueden clasificar en dos grupos: estequiométricos y no estequiométricos.

- *Óxidos Estequiométricos:* Los defectos predominantes en estos compuestos, lo que a su vez representa una condición límite son los defectos tipo Schottky y Frenkel (Figura 11).

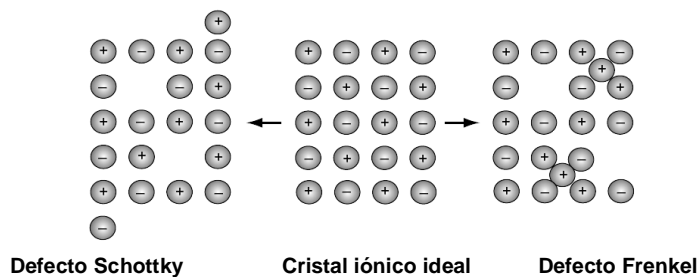


Figura 11. Tipos de defecto encontrados en óxidos estequiométricos

Defectos Schottky: La movilidad iónica se explica por la existencia de vacancias iónicas. Como se debe cumplir la neutralidad eléctrica dentro del óxido, se debe postular un número equivalente, o concentración de vacancias en las subredes catiónica y aniónica.

Defectos Frenkel: En este caso se asume que la red aniónica es perfecta y que solo el catión es móvil, esta movilidad se debe a vacancias catiónicas e intersticios en la red catiónica. Las concentraciones de vacancias e intersticios deber ser equivalentes para mantener la neutralidad eléctrica en el cristal.

Es evidente que ninguno de estos defectos puede usarse para explicar el transporte de material durante las reacciones de oxidación debido a que las estructuras de defecto no proveen de un mecanismo por el cual se pueda dar la migración de electrones. Para explicar la migración simultánea de iones y electrones, es necesario asumir que los óxidos que se forman son compuestos no estequiométricos.

- *Óxidos no estequiométricos:* La no estequiometría implica que la proporción metal-no metal no es exactamente a la dada por la formula química, aunque el compuesto sea eléctricamente neutro. Esto solo puede ser comprobado asumiendo que tanto el anión como el catión exhiben valencia variable en la subred. Lo más probable es que se presente el caso de valencia variable en el metal o catión. Los compuestos iónicos no estequiométricos (óxidos) están clasificados como semiconductores y pueden mostrar comportamiento positivo o negativo.

Semiconductores tipo n o negativos: Esta clasificación se refiere al hecho que la carga eléctrica es transferida por portadores negativos. Se pueden clasificar en dos tipos:

- *Óxidos con exceso de metal*: Su fórmula química está dada por $M_{1+\delta}O$. Con el objetivo de permitir metal extra en el compuesto, es necesario postular la existencia de cationes intersticiales (M_i) con un número equivalente de electrones (e^-) en la banda de conducción. La conducción catiónica ocurre sobre los sitios intersticiales y la conductancia eléctrica ocurre en virtud de los electrones de "exceso" excitados en la banda de conducción.

- *Óxidos con déficit de oxígeno*: Este tipo de óxido se forma por la descarga y evaporación subsecuente de un ión de oxígeno; los electrones entran a la banda de conducción y se crea una vacancia en la red aniónica (V^+).

Semiconductores tipo p o positivos: En este caso la carga es transferida por portadores positivos. Se pueden clasificar en dos tipos:

- *Óxidos con déficit de metal*: La semiconducción tipo p se basa en la formación de vacancias en la red catiónica (V^-) con "huecos" electrónicos (h^\cdot) lo que da lugar a la conducción. Su fórmula química se representa por $M_{1-\delta}O$. El valor de δ puede variar ampliamente; de 0.05 en el caso del $Fe_{0.95}O$ (wustita), 0.001 para el NiO, hasta pequeñas desviaciones en el caso del Cr_2O_3 y el Al_2O_3 . La posibilidad de formar huecos electrónicos recae en la habilidad de muchos iones metálicos, especialmente los iones de los metales de transición, para existir en varios estados de valencia. Entre más estén cerca los estados de valencia en términos de energía de ionización, más fácilmente se puede inducir la formación de vacancias por este mecanismo.

- *Óxidos con exceso de oxígeno*: Se representan por la fórmula química MO_{a+y} . Se caracterizan por presentar como defecto predominante los "intersticios" de oxígeno.

4.3.8 La difusión de estado sólido [21]

Hay numerosas reacciones químicas o cambios microestructurales en sólidos que se generan a través de la difusión de estado sólido, por ejemplo, el movimiento y transporte de átomos en fases sólidas. La difusión se da debido a la presencia de imperfecciones o defectos en los sólidos. Los defectos punto (o de red) como las vacancias y iones intersticiales, son responsables de la difusión de red. Este tipo de difusión es conocida como difusión de masa o difusión volumétrica. La difusión también toma lugar a lo largo de los defectos línea y superficiales como las fronteras de grano, las dislocaciones y las superficies. La difusión a través de los defectos de línea y de superficie es más rápida que la difusión de red, por esto se conoce como difusividad alta o rutas de difusión fácil. Este tipo de difusión es frecuentemente llamada difusión de corto circuito.

Las contribuciones relativas de los diferentes tipos de difusión son función de la temperatura, las presiones parciales, el tamaño de grano, la porosidad, etc. La difusión a través de las fronteras de grano y dislocaciones tiene una energía de activación más baja que la difusión de red y como resultado se vuelve muy importante a menor temperatura.

4.3.9 La conductividad eléctrica de la capa de óxido [20]

Los estudios sobre la conductividad eléctrica en óxidos son el método mas usado para obtener información sobre las estructuras de defecto y las propiedades de transporte en óxidos. La conductividad eléctrica σ_i debida a portadores de carga de tipo i puede ser expresada como:

$$\sigma_i = C_i Z_i e V_i$$

En donde c_i es la concentración de portadores de carga, z_i es su respectiva valencia y v_i su movilidad; e denota la carga electrónica. La dependencia de la conductividad con respecto a la temperatura viene dada principalmente por c_i , la cual se incrementa con la temperatura, de esta manera se puede intuir que conductividad es directamente proporcional a la temperatura. Esto en contraste a los conductores metálicos, para los cuales la conductividad decrece con la temperatura. La conductividad en óxidos no estequiométricos puede ubicarse entre conductores y aislantes, es decir que pertenecen al grupo de compuestos o elementos llamados semiconductores.

La conductividad total en un óxido está dada por la suma de las conductividades iónica y electrónica:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{iónica}} + \sigma_{\text{electrónica}} = \sigma_{\text{total}}(t_i + t_e)$$

En donde t_i y t_e son los números de transporte para las conductividades iónica y electrónica, respectivamente. La movilidad de los defectos electrónicos es mucho más alta que la de los defectos punto, es así que los óxidos no estequiométricos que poseen concentraciones equivalentes de defectos electrónicos y defectos puros cargados, son esencialmente conductores electrónicos puros. La conductividad iónica solo es apreciable en óxidos estequiométricos. Esto requiere que la concentración de defectos punto sea mucho más grande que la concentración de electrones.

El estudio de la conductividad eléctrica en función de la presión de oxígeno es esencial para obtener información sobre las estructuras de defecto. Cuando la conductividad se incrementa con la presión de oxígeno el óxido es tipo p, si sucede lo contrario es tipo n. Al determinar n en la dependencia de la presión de oxígeno ($\sigma \propto P_{O_2}^{1/n}$) se obtendrá información sobre los defectos punto y su carga.

Si la conductividad es independiente de la presión de oxígeno, el óxido podría ser un conductor electrónico.

Se debe tomar en cuenta que el tipo de estructura de defecto que predomina puede no ser determinada inequívocamente a partir únicamente de estudios de conductividad eléctrica. Por ejemplo un conductor tipo n, puede involucrar como defectos punto las vacancias de oxígeno o los iones metálicos intersticiales. Es así que se necesita información de soporte como condiciones estructurales, estudios de no estequiometría, estudios de difusión, etc., necesarios para establecer la estructura de defecto de un óxido.

4.3.10 Propiedades deseadas en la capa de óxido [23]

La velocidad de oxidación de una aleación será minimizada si la película de óxido presenta una combinación de propiedades favorables las cuales incluyen:

- Buena adherencia, para prevenir el desprendimiento.
- Alto punto de fusión
- Baja presión de vapor para resistir la evaporación.
- Los coeficientes de expansión térmicos del metal y el óxido deben ser cercanos.
- Plasticidad de alta temperatura para acomodar diferencias en los volúmenes específicos del óxido y el metal y diferencias en la expansión térmica.
- Baja conductividad eléctrica además de bajos coeficientes de difusión para los iones metálicos y el oxígeno.

4.4 Efectos de la adición de iones extraños (dopado)

Termodinámicamente es imposible producir compuestos o materiales perfectamente puros. En muchas estructuras de defecto es necesario considerar

los efectos de las impurezas. En otros casos, los compuestos son dopados con iones extraños con el objetivo de lograr o mejorar una propiedad de estos. Los semiconductores de estado sólido (Germanio y Silicio) están basados en tales efectos. El aspecto más importante a considerar el proceso de dopado es la diferencia de *valencia* entre el catión extraño y el catión original del óxido. Es importante enfatizar que los efectos del dopado que se van a tratar tienen que cumplir las siguientes reglas generales [20]:

- Se asume que los cationes extraños entran a posiciones catiónicas normales del óxido original, y sus efectos están limitados a la solubilidad de los cationes extraños.
- Si los iones extraños entran a posiciones intersticiales o como iones mal ubicados las reglas no aplican y se debe considerar otro equilibrio.
- Se desprecian los efectos de tamaño y tensión, solo se tiene en cuenta la valencia.
- Se asume que los defectos punto son singulares y no asociados. La asociación de defectos puede influenciar en gran medida el equilibrio de defectos.

4.4.1 Efectos del dopado en óxidos estequiométricos [20]

- *Óxidos con defecto tipo Schottky*: Si se considera un óxido **MO**, la adición de iones trivalentes Me^{+3} no tendrá efectos en la concentración de defectos. La adición de cationes monovalentes al óxido disminuirá la concentración de vacancias catiónicas y aumentará la concentración de vacancias aniónicas.
- *Óxidos con defecto tipo Frenkel*: La adición de cationes trivalentes incrementará la concentración de vacancias catiónicas y disminuirá la concentración de iones intersticiales, sucede lo contrario cuando se agregan cationes extraños monovalentes.

4.4.2 Efectos del dopado en óxidos no estequiométricos [25]

Para los compuestos no estequiométricos, los cuales contienen solo un tipo de defecto predominante, aplican las mismas relaciones. En la siguiente tabla se resumen los efectos de la adición de iones extraños a los tipos de óxidos no estequiométricos. Para mayor entendimiento de la tabla se debe tener en cuenta que, cuando se habla de mayor o menor, se trata de la valencia del catión extraño con respecto a la valencia del catión del óxido original sin dopar.

Tabla 6. Resumen del efecto de la adición de cationes extraños a los óxidos no estequiométricos

Tipo de óxido	Defecto Predominante*		Valencia del catión dopante	
	Iónico	Electrónico	Mayor	Menor
$M_{b+n}O$ (tipo n)	M_i	e^-	$\downarrow[M_i], \uparrow[e^-]$	$\uparrow[M_i], \downarrow[e^-]$
MO_{a-x} (tipo n)	V^+	e^-	$\downarrow[V^+], \uparrow[e^-]$	$\uparrow[V^+], \downarrow[e^-]$
$M_{b-m}O$ (tipo p)	V^-	h	$\uparrow[V^-], \downarrow[h]$	$\downarrow[V^-], \uparrow[h]$
MO_{a+y} (tipo p)	O_i	h	$\uparrow[O_i], \downarrow[h]$	$\downarrow[O_i], \uparrow[h]$

* M_i : Metal intersticial, V^+ : Vacancia aniónica, V^- : Vacancia catiónica, O_i : Oxígeno intersticial, e^- : electrones, h : huecos de electrón, y $[]$: Concentración.

En estos ejemplos se asume que los cationes extraños se disuelven sustitucionalmente en el óxido. Los cationes extraños también se pueden disolver intersticialmente en el óxido, y en todos los casos contribuyen con cargas positivas efectivas en la condición de neutralidad eléctrica total. Si los cationes son de menor valencia, su efecto al disolverse intersticialmente será el contrario a cuando se disuelven sustitucionalmente.

En casos reales, se deben considerar otros aspectos. Por ejemplo si estos cationes tienen una solubilidad muy limitada y están presentes en cantidades mayores a la solubilidad volumétrica en el óxido, estos se segregarán a las

dislocaciones, fronteras de grano y superficies. En estos casos se tendría que considerar la solubilidad de la fase segregada como función de la temperatura y la presión de oxígeno.

4.5 Recubrimientos protectores contra la oxidación a altas temperaturas [25]

Los recubrimientos representan una buena alternativa contra la CAT debido a su disponibilidad para manipular las variables de diseño de acuerdo a la necesidad específica que se quiere suplir del material a ser recubierto. Comparando los costos que se requieren para el diseño y desarrollo de nuevas aleaciones, los recubrimientos térmicos se presentan como una opción muy atractiva. La necesidad de materiales metálicos aptos para el uso a elevadas temperaturas ha creado gran interés y ha promovido un gran número de investigaciones de compatibilidad en el área de metales de alto punto de fusión.

En ambientes oxidantes, un metal puede protegerse de la degradación ya sea mediante elementos aleantes o por recubrimientos. En los dos casos el objetivo es obtener una capa superficial que actúa como una “barrera” que separa el gas del metal subyacente e inhibe la reacción entre los reactantes. Se han llevado a cabo numerosos estudios para mejorar la resistencia a la oxidación de las aleaciones refractarias mediante la inclusión de elementos aleantes. A pesar de que se han obtenido buenos resultados en la parte concerniente a la resistencia a la oxidación, esto se logra a expensas de las propiedades mecánicas del material.

En vista de las fallas resultantes del desarrollo de aleaciones resistentes a la oxidación, se genera una necesidad apremiante de obtención de recubrimientos que traten con el problema de oxidación.

A altas temperaturas en presencia del oxígeno disponible en la superficie del óxido, la velocidad de oxidación estará limitada por la difusión de estado sólido,

por ejemplo, difusión de red o difusión de corto circuito (difusión de frontera de grano), a través de la capa de óxido compacta. La resistencia a la oxidación del recubrimiento dependerá de la capa de óxido protector que se forma. Se deben considerar en principio a los óxidos refractarios como materiales de recubrimiento, o aquellos metales o compuestos que formen barreras protectoras de óxido en la oxidación. La función básica primordial de un recubrimiento es prevenir el contacto entre el gas (oxígeno) y el metal base, este debe proveer de una barrera de difusión efectiva contra la difusión de oxígeno y los metales base.

Al considerar los recubrimientos, es importante tomar en cuenta al recubrimiento y al metal subyacente como un sistema integrado. Un sistema metal/recubrimiento debe cumplir con algunos requerimientos adicionales:

- El recubrimiento debe ser estable durante su tiempo de vida útil.
- *Compatibilidad Química*: El recubrimiento debe ser compatible con el metal base y no formar compuestos que tengan efectos indeseables en las propiedades mecánicas del sistema.
- La velocidad de interdifusión del recubrimiento y el metal debe ser lenta comparada con el tiempo de vida útil deseado.
- *Compatibilidad Térmica*: Los coeficientes de expansión térmica del recubrimiento y el metal deben ser cercanamente compatibles para prevenir el *agrietamiento* durante los ciclos térmicos.
- El recubrimiento deberá ser capaz de acomodar la termofluencia y la deformación plástica.

4.5.1 Tipos de recubrimientos

Las aleaciones de alta temperatura pueden ser clasificadas en términos generales en dos tipos: recubrimientos de difusión y recubrimientos de revestimiento o superpuestos. Los *recubrimientos de difusión* son formados a través de interacción

difusiva entre el material del recubrimiento (por ejemplo aluminio) y la aleación sustrato. Los recubrimientos de difusión pueden ser formados ya sea por difusión interior predominante del material del recubrimiento (Al) en la aleación (tipo de difusión interna) o por difusión exterior de metal base en la aleación (Ni, en aleaciones base Ni) (tipo de difusión externa). Los *recubrimientos de revestimiento* cumplen la función de aislar al material del medio corrosivo.

4.5.2 Daño de los recubrimientos

Los recubrimientos se degradan mediante dos procesos principales: por interacción difusional recubrimiento-sustrato, y por degradación del recubrimiento a través de reacción e interacción con el ambiente.

Degradación a través de interacción difusional entre el recubrimiento y el sustrato:

La interacción difusional recubrimiento-sustrato se presenta durante el servicio del material a alta temperatura. Esta toma lugar ya sea a través de difusión externa de metal base dentro del recubrimiento o a través de difusión interna de algún componente del recubrimiento en el sustrato. Por ejemplo en el caso de los recubrimientos de aluminio en las aleaciones base Níquel, se ha reportado que el níquel difunde exteriormente dentro del recubrimiento de aluminio; por otro lado, para los recubrimientos MoSi_2 en molibdeno, el silicio difunde interiormente en el metal sustrato. En cada caso, el recubrimiento se disuelve en los componentes que forman las capas protectoras, y esto lo degrada lentamente y disminuye su habilidad para formar capas protectoras.

Durante la interacción controlada por difusión del recubrimiento con el sustrato, el espesor de las diferentes capas será gobernado por las velocidades relativas de difusión en las capas y los gradientes de potencial químico. Si la difusión a través de una capa es relativamente rápida, la capa será correspondientemente gruesa.

Inversamente, si la velocidad de difusión en una capa es muy lenta comparada con aquella de las fases vecinas, el espesor será lo suficientemente pequeño que no podrá ser experimentalmente observado. Además, si la dependencia de la temperatura con respecto al crecimiento de las diferentes capas varía, los espesores relativos de las capas serán función de la temperatura. La difusión del recubrimiento en el sustrato puede reducirse mediante un primer recubrimiento con un metal de alto punto de fusión y aplicando posteriormente el material de recubrimiento.

Degradación a través de reacción con el ambiente:

La degradación de los recubrimientos a través de la CAT (oxidación, sulfidación, hot corrosión o carburización) esta gobernada por los mismos principios y procesos que para los materiales comunes. El comportamiento de reacción, sin embargo, puede ser más complejo que el de una aleación homogénea. Es así, que para los recubrimientos de difusión, la microestructura puede ser compleja y la composición puede cambiar hacia el interior del recubrimiento, y esto puede ser reflejado en el comportamiento de corrosión.

Dependiendo del método de aplicación, los recubrimientos pueden contener pequeñas cantidades de porosidad, la cual permite la penetración de reactante gaseoso en o a través del recubrimiento. Esto resultará en corrosión dentro del recubrimiento o debajo de la interfaz recubrimiento/sustrato. A largas exposiciones la composición del recubrimiento cambia gradualmente debido a la interacción difusional con sustrato, y esto se verá reflejado en el comportamiento de la reacción. En la tabla 7 se resumen las causas y los efectos de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos [1].

Tabla 7. Resumen de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos y sus respectivas causas

<i>Efecto</i>	<i>Causa</i>
Agrietamiento	Incompatibilidad Térmica S/R*
Formación de fases indeseables	Incompatibilidad Química S/R*
Pérdida de un componente protector de la capa	Interdifusión S/R*
Fatiga y deformación	Pérdida de la resistencia mecánica
Desprendimiento de la película	Pérdida de la adhesión

* S/R: Sustrato/Recubrimiento

4.6 Espectroscopia de Impedancias en Estado Sólido (IS)

La espectroscopia de impedancias es una técnica que permite la determinación de las propiedades eléctricas y las estructuras de defecto de los materiales, especialmente en recubrimientos expuestos a elevadas temperaturas. Como técnica no destructiva, la IS presenta las siguientes ventajas [27]: Se puede aplicar a pesar de la química, la técnica de deposición y el espesor, presenta una rápida adquisición de datos, repetibilidad y precisión, el área de sondeo es flexible y se caracteriza por su potencial para detectar daños sub-críticos y mecanismo de falla asociados.

La conducción eléctrica en la IS depende de la conductividad del electrolito y de las características microestructurales de los constituyentes de las capas de los recubrimientos, entre ellos se incluyen la porosidad, a través de la cual penetra el electrolito [27].

Las propiedades eléctricas actúan como un factor controlante del transporte de las especies cargadas en la capa de óxido, y de esta manera se puede establecer un control del crecimiento de la película de óxido. De esta manera las propiedades

del óxido sirven para predecir el desempeño de un material a alta temperatura [27]. Se puede anticipar que los cambios en las propiedades eléctricas del óxido están estrechamente ligados con su microestructura [28]. La determinación de la conductividad iónica dc es tal vez, la aplicación más extendida y simple de la IS. Usando los métodos ac se puede eliminar la polarización de electrodo de un sistema electroquímico y otras fuentes de dispersión de la frecuencia [29].

Existen dos tipos de diagramas de impedancia: Nyquist y Bode. En el diagrama de Nyquist la impedancia es representada por una parte real Z' y una parte imaginaria Z'' de acuerdo a la ecuación $Z(\omega) = Z' - jZ''$; en donde $j = (-1)^{1/2}$ y ω es la frecuencia angular. En un diagrama de Bode, se gráfica el modulo de impedancia Z y el ángulo de fase θ en función de la frecuencia f . El diagrama Nyquist de la figura 12a presenta un semicírculo, el cual es característico de una sola constante de tiempo, τ ($\tau = RC$). La resistencia del electrolito se representa como un resistor R_s . En un diagrama Nyquist que consiste de un semicírculo sencillo, la resistencia R conectada en paralelo con el capacitor C puede ser determinada directamente del intercepto con el eje real (Z') (Figura 12b) [27].

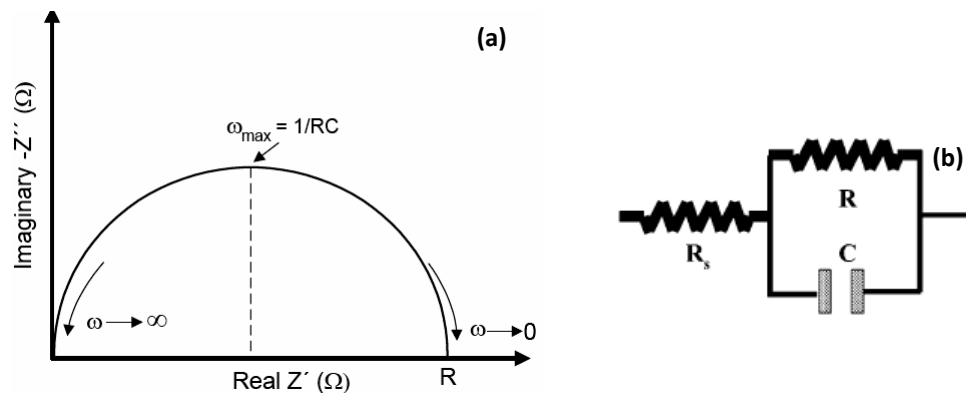


Figura 12. Diagrama Nyquist para una sola constante de tiempo (a) y circuito simple AC con una resistencia y capacitancia (b).

La ecuación de impedancia del circuito de la figura 12b, puede ser expresada como:

$$Z(w) = \frac{R}{1 + w^2 C^2 R^2} - \frac{jwCR^2}{1 + w^2 C^2 R^2}$$

En donde R y C se definen como: $R = \frac{\rho t}{A}$ y $C = \epsilon_v \epsilon \frac{A}{t}$

Las variables ρ , t y ϵ se refieren a la resistividad eléctrica, el espesor y la constante dieléctrica respectivamente, del material, ϵ_v es la constante dieléctrica del vacío y A es el área superficial expuesta al electrolito. En la práctica, los semicírculos obtenidos en el espectro aparecen frecuentemente “achataados”, es decir, sus centros se encuentran por debajo del eje Z' . Esto es una indicación de que el comportamiento capacitivo no es ideal. Algunas explicaciones posibles de esta “depresión” pueden ser la rugosidad superficial de los electrodos o la presencia de más de un mecanismo de polarización con constantes de tiempo similares. *Frecuentemente las capas de productos de corrosión heterogéneas presentan semicírculos bastante “achataados”*[30].

4.6.1 Ajuste del espectro de impedancia [30]

Uno de los aspectos más atractivos de la espectroscopia de impedancias como herramienta para la investigación de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales y sistemas, es la conexión directa que existe frecuentemente entre el comportamiento del sistema real y de un *circuito modelo idealizado* que consiste de componentes eléctricos discretos. Típicamente, el investigador compara o ajusta los datos de impedancia a un *circuito equivalente*, el cual representa los procesos físicos que toman lugar en el sistema bajo investigación [29]. Es común observar comportamientos no ideales en la capacitancia. Aunque la causa de esta desviación no está completamente identificada, este fenómeno se puede simular matemáticamente mediante la introducción de un Elemento de Fase Constante CPE, el cual reemplaza a la capacitancia. La impedancia de un CPE se expresa mediante:

$$Z_{CPE} = 1/(Q(j\omega)^n)$$

Para $n = 1$ el elemento CPE es igual a una capacitancia pura y para $n = 0$ este se iguala una resistencia pura. Para valores de n cercanos a 1 es muy común asociar el parámetro Q con la capacitancia C . Hablando estrictamente, esto no es correcto ya que las dimensiones de C y Q no son las mismas (AS/V vs. AS^n/V). Una aproximación para encontrar entre C y Q debe estar asociada a las propiedades físicas del sistema bajo estudio. Tales propiedades se encuentran en el tope del arco de impedancia (Figura 12), esta frecuencia se denomina *frecuencia de relajación*, ω_{tope} del proceso. Estas entidades están a su vez relacionadas a la capacitancia, como $\omega_{tope} = 1/RC$. Además, se puede demostrar que $RQ\omega^n = 1$, en donde:

$$C = R \frac{1-n}{n} Q^n$$

Esta manera de evaluar la capacitancia se ha venido usando para diferentes sistemas, tales como electrodos para celdas de combustible de óxido sólido y películas protectoras de óxido en metales. Cuando hay tantos elementos diferentes para construir el circuito equivalente, es evidente que varios circuitos diferentes pueden ajustarse a un mismo espectro. Por lo tanto es importante mantener los circuitos simples y conocer el significado físico de cada elemento circuital. Las resistencias se pueden convertir a conductividad específica (σ_{ele}) mediante la siguiente ecuación [8]:

$$\sigma_{ele} = L/(R_f * A)$$

En donde, L : espesor de la capa de óxido (m), A : área de contacto de la capa de óxido (m) y R_f : resistencia de la capa de óxido. La dependencia de la temperatura sigue a menudo una relación de Arrhenius. La relación entre la conductividad y la temperatura se caracteriza por la energía de activación E_a , la cual puede ser

obtenida al Gráficar $\ln(\sigma T)$ vs. $(1/T)$. Usando la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación:

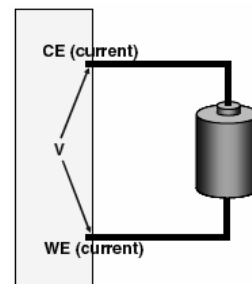
$$\ln \sigma = \ln \sigma^\circ - E_a/RT$$

En donde, σ° es la constante pre-exponencial para la conducción eléctrica y E_a es la energía de activación.

4.6.2. Medición de la impedancia sobre las capas de óxido

Para la medición de la impedancia en capas de óxido es muy común la utilización de la técnica de 2 terminales. Esta técnica es usada principalmente para materiales de alta impedancia, donde la impedancia de los cables no es significativa (Figura13) [29].

Figura 13. Modelo de aplicación de técnica de medición de impedancia con dos terminales



En donde el contra electrodo (CE) provee de corriente a la celda y el electrodo de trabajo (WE) mide la corriente a través de la celda. *En las pruebas de impedancia para un material, los electrodos son simplemente un método para proveer contacto eléctrico al material* [29].

5

DESARROLLO EXPERIMENTAL

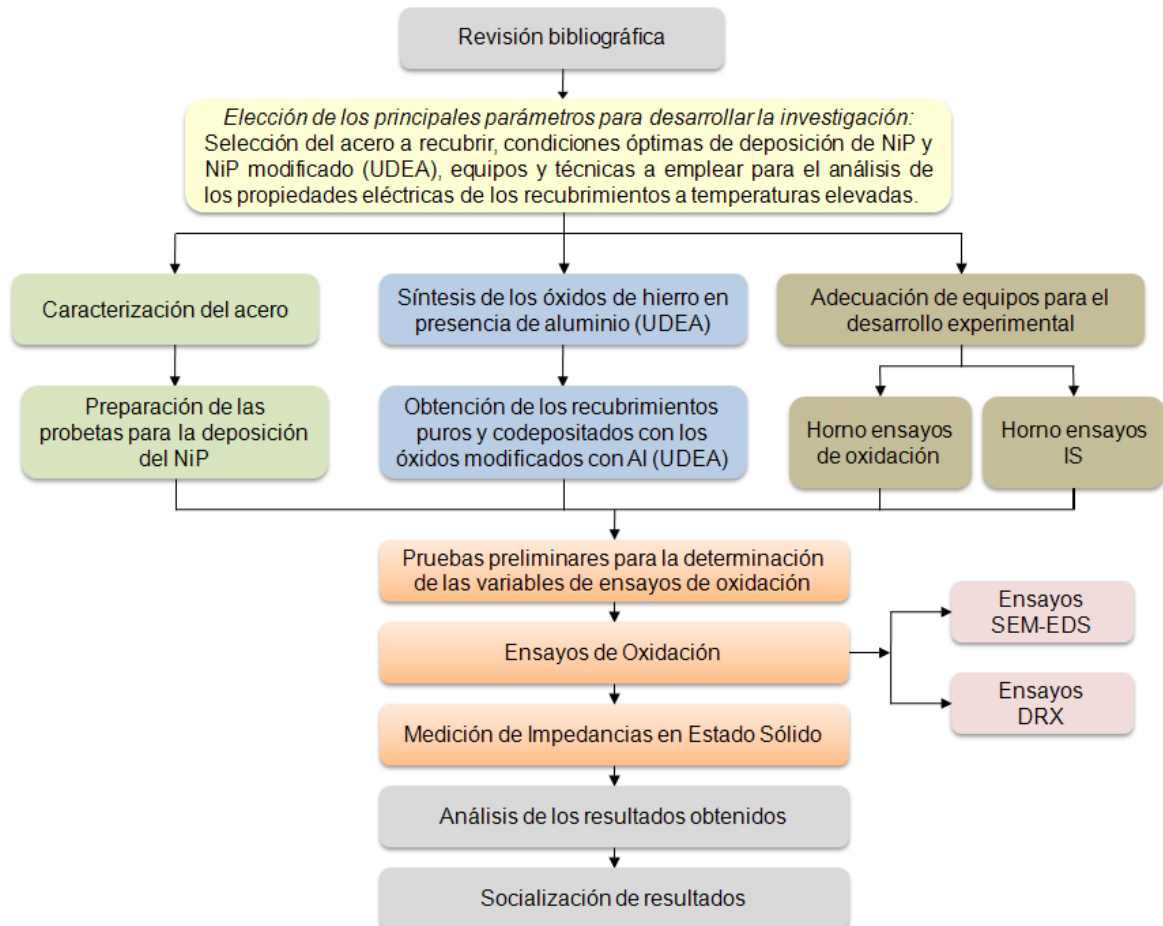
La metodología experimental a seguir en este trabajo de investigación está enfocada en la evaluación por medio de Espectroscopia de Impedancia en Estado Sólido de recubrimientos NiP modificados con óxidos de hierro sintetizados en presencia de Al, depositados sobre sustratos de acero AISI SAE 304. Los resultados obtenidos permitieron conocer las propiedades eléctricas de la capa de recubrimiento con el aumento de la temperatura, así como la aplicación y compresión de la técnica de medición de impedancias en un medio sólido, nunca antes evaluado en el país. Las etapas de la metodología se resumen en el esquema presentado en la figura 14.

A continuación se describen detalladamente las etapas y actividades a seguir en la investigación:

5.1 Revisión Bibliográfica

Se llevó a cabo la búsqueda, selección y adquisición de la información concerniente al proceso electroless para la deposición de los recubrimientos NiP y las variables involucradas en el proceso, las características generales de estas películas, sus posibles modificaciones con el fin de mejorar las propiedades anticorrosivas y cómo se comportan dichas películas expuestas a temperaturas elevadas en presencia de atmósferas oxidantes. Se llevó a cabo un estudio de conceptos básicos referentes a la corrosión a temperaturas elevadas: Fenómenos de transporte, formación y crecimiento de las capas de óxido, tipos de óxidos, estructuras de defecto, etc. Además se reunió información importante de trabajos científicos basados en la medición de impedancias en materiales sólidos:

Aplicación de la técnica, condiciones de operación, límites de aplicación, equipos usados. La consulta se realizó en diversas fuentes como: libros, recursos



electrónicos como nomas internacionales y revistas científicas; además de consultas directas a los investigadores.

Figura 14. Esquema general de la metodología a seguir en la investigación.

5.2 Elección de los principales parámetros para desarrollar la investigación:

En esta parte de la investigación y con base en la bibliografía consultada se definieron las condiciones para evaluar los recubrimientos NiP y NiP modificados, expuestos a temperaturas elevadas. En esta etapa se tomaron en cuenta los siguientes aspectos: a) la selección del acero a recubrir, b) las condiciones

óptimas para la obtención de películas NiP y NiP modificado, c) la adecuación de los equipos existentes y el diseño, construcción y puesta en marcha de otros imprescindibles para la experimentación; y finalmente, d) la selección de las técnicas a emplear para el análisis de las propiedades eléctricas de los recubrimientos a temperaturas elevadas. A continuación se describe detalladamente cada sub etapa:

5.2.1 Selección y caracterización del sustrato.

Como sustrato a recubrir se seleccionó el acero austenítico AISI SAE 304. Las probetas de trabajo fueron discos de 12,9 mm de diámetro con 2 mm de espesor y se presentan en la figura 15.

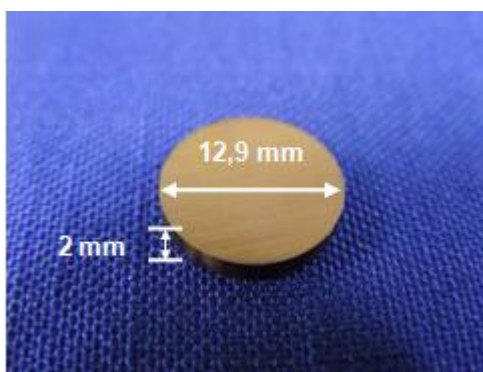


Figura 15. Geometría de las probetas empleadas durante la experimentación.

Se determinó la composición química del acero a través de espectroscopia de fluorescencia de rayos X. Cada probeta de acero fue desbastada con papel SiC sucesivamente hasta número 600, lavadas con agua y jabón y posteriormente se sumergieron en acetona dentro de un baño ultrasónico durante de 60 segundos.

5.2.2 Síntesis de los óxidos de hierro modificados con Al [16]

La síntesis de los óxidos de hierro y su caracterización, se llevaron a cabo en el laboratorio del Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia.

Los compuestos de interés en esta investigación fueron la magnetita y la hematita, las cuales se obtuvieron puras y modificadas con aluminio.

En la síntesis de magnetita se empleó un método hidrotermal, que se llevó a cabo preparando dos soluciones, una compuesta por nitrato de sodio (NaNO_3) como agente oxidante e hidróxido de sodio (NaOH), y la otra es una solución de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la cual es incorporada en pequeñas cantidades (gota a gota) a la solución compuesta por el hidróxido y el agente oxidante. La presencia del aluminio en la magnetita se obtiene a partir de la adición de una solución de cloruro de aluminio (AlCl_3) portadora de los iones Al^{3+} , a la solución de hidróxido y agente oxidante, la cual permitió obtener diferentes cantidades nominales presentes de dichos cationes de Al. La reacción entre las dos soluciones se llevó a cabo a una temperatura de 70°C y bajo condiciones desaireadas con la presencia de un flujo de nitrógeno durante la reacción. Finalmente se obtuvo un precipitado que se mantuvo en una atmósfera de secado a 40°C por un tiempo de 48 horas.

Las cantidades nominales de aluminio en solución estudiada fueron del 5 y 20% en relación molar. Teniendo en cuenta que la incorporación de los cationes al óxido es incompleta, se determinó la cantidad real del aluminio en las muestras a través de un análisis de absorción atómica en el cual se encontró por medio de la relación $\{[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]*100\}$ que expresa el porcentaje de Al en la muestra, en donde las cantidades reales corresponden a 2.6% designado como *bajo Al* y 8.23 % designado como *alto Al*. Las magnetitas obtenidas tanto puras como modificadas con aluminio, según los análisis de caracterización, se encontró una influencia de la presencia de cationes de Al en el comportamiento magnético de la muestra. Este comportamiento se debe al carácter diamagnético del Al^{3+} .

Por medio de difracción de rayos X se observó una buena cristalinidad de la magnetita sin la presencia de otras fases, lo que sugiere que las magnetitas

obtenidas fueron de un alto grado de pureza y no se encontró algún indicio de expulsión del catión Al^{3+} para formar fases como Al_2O_3 . Además fue posible identificar la disminución de los parámetros de red de la magnetita al aumentar la cantidad de aluminio en la muestra, lo que sugiere la posible sustitución de iones de hierro por iones de aluminio debido al menor tamaño iónico del Al^{3+} con respecto al del Fe^{3+} , lo cual implica una disminución en la longitud de la celda unitaria.

Las magnetitas obtenidas presentan una morfología octaedral característica de las magnetitas obtenidas por el método hidrotermal. Se observó que las muestras con presencia de aluminio, disminuyen su tamaño de partícula con el aumento de la cantidad de aluminio incorporado, en comparación con el tamaño de partícula de la magnetita pura. En la figura 16 se presentan las micrografías obtenidas imágenes a través de SEM de las muestras de magnetita pura y sintetizada con aluminio.

En cuanto a la hematita; debido a que este óxido obtenido de forma directa requiere de un calentamiento posterior para obtener hematitas con buena pureza se decidió realizar la síntesis de hematita a partir de goethita ya que la goethita admite más fácilmente la sustitución catiónica que la hematita sintetizada de forma directa.

Las goethitas fueron sintetizadas de manera hidrotermal por el procedimiento descrito por Schwertmann y posteriormente fueron calentadas hasta 375°C por 5 horas con una tasa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, para de esta forma obtener hematitas dopadas con aluminio. Las muestras sintetizadas con un porcentaje nominal de Al del 1% y 10 % son posteriormente nombradas como hematitas de bajo y alto contenido de aluminio respectivamente. Como en el caso de las magnetitas, se determinó la cantidad real del aluminio y se encontró por medio de la relación $\{[\text{Al}/(\text{Al}+\text{Fe})]*100\}$ que expresa el porcentaje de Al en la muestra, que

las cantidades reales corresponden a 0.52% designado como *bajo Al* y 1.94% designado como *alto Al*.

Las hematitas sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y se observó la pérdida de cristalinidad y de tamaño de las partículas, debido a la presencia de aluminio en la estructura de los óxidos. Sin embargo, no se evidencia la presencia de otras fases lo que sugiere hematitas con buena pureza y no se aprecia la expulsión del catión Al^{3+} de su estructura para formar fases como Al_2O_3 .

Las muestras de hematita obtenidas a partir de goethita presentan la misma morfología de la goethita (acicular), como puede observarse en la figura 17.

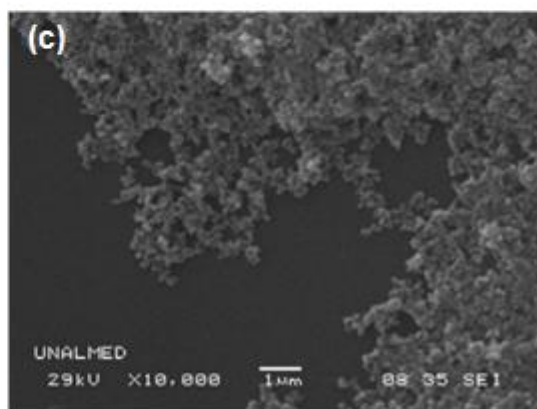
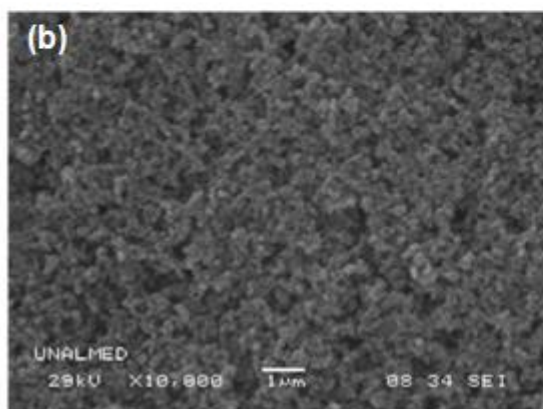
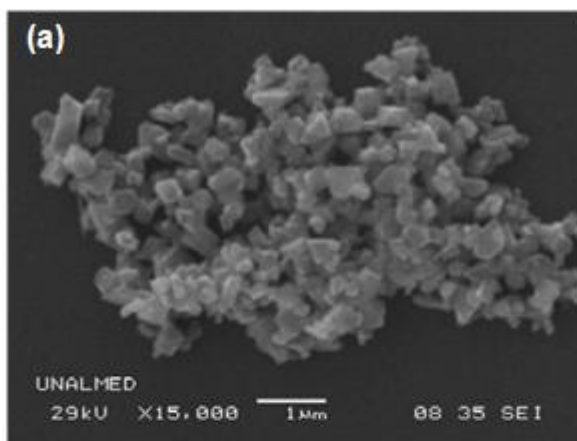


Figura 16. Micrografías SEM de las muestras de magnetita pura y con la presencia de bajo y alto contenido de Al. (a) Magnetita pura, 15000X (b) Magnetita sintetizada con bajo contenido de aluminio, 10000X y (c) Magnetita sintetizada con alto contenido de aluminio, 10000X. [16].

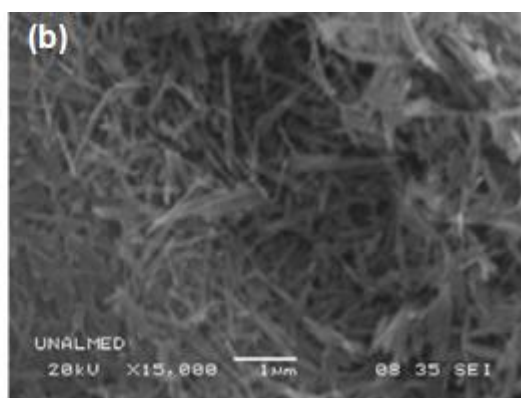
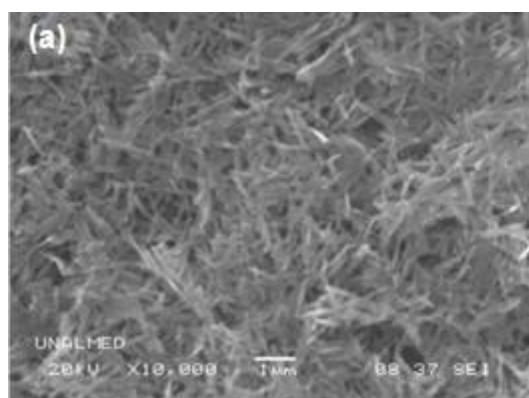


Figura 17. Micrografías SEM de las muestras de hematita pura sintetizada a partir de goethita. (a) 10000X (b) 15000X [16]

5.2.3 Obtención de las películas de recubrimientos NiP

La deposición de los recubrimientos NiP y NiP modificados por electroless, se llevó a cabo sobre discos de acero inoxidable AISI 304. Este procedimiento se realizó en el laboratorio del Grupo de Corrosión y Protección de la Universidad de Antioquia. El primer paso para la obtención de los recubrimientos fue la preparación superficial del acero tal como se explicó en el numeral 5.2.1. Posteriormente se realizó un decapado sobre las muestras con solución alcalina a 70° C por 15 minutos. La solución alcalina está compuesta por 25g/l de NaOH, 25 g/l de Na₂CO₃, 30g/l de Na₃PO₄ y 8g/l de Na₂SiO₃. Luego el acero se sumergió en una solución de H₂SO₄ (24%) por 60 segundos para activar la superficie del sustrato y finalmente se retiraron los posible residuos químicos de las muestras con agua desionizada. Las condiciones del baño para la deposición de NiP fueron ampliamente estudiadas y optimizadas en el Laboratorio de Corrosión y Protección (UDEA). La composición óptima de la solución (baño) para realizar el recubrimiento NiP electroless se presenta en la tabla 8. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico [16].

En el montaje para la experimentación se emplearon beakers de polipropileno de 100 ml, puesto que inicialmente la experimentación se realizó en beakers de vidrio de 100 ml y se presentó un niquelado en el fondo del recipiente causado por un sobrecalentamiento localizado en esta zona, lo que produjo la disminución de la masa depositada de NiP y por ende la pérdida de eficiencia del baño. En el montaje se utilizó un controlador de temperatura acoplado a una plancha de calentamiento (Radleys RR98072) y el baño se ubicó dentro de un baño maría en aceite mineral que homogeneizó la temperatura en la solución. Con base en la literatura se estableció que 60 ml de solución es el volumen óptimo para recubrir el área expuesta a la deposición. El montaje experimental empleado en el laboratorio para la obtención de las películas se presenta en la figura 18 [16].

Tabla 8. Condiciones del baño de deposición NiP vía electroless [16]

Composición del baño y condiciones de operación	
NiSO ₄ 6H ₂ O	21.2g/l
NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	24g/l
Ácido láctico	28ml/l
Ácido propiónico	2.2ml/l
Ácido Succínico	12g/l
pH	4.65
Temperatura	88 ⁰ C±1 ⁰ C
Tiempo	2 horas
Velocidad de agitación	600 r.p.m

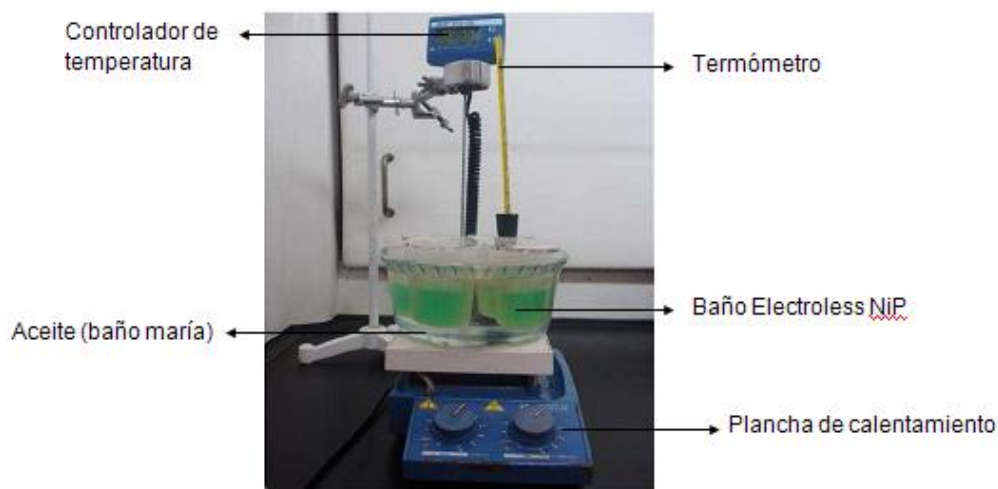
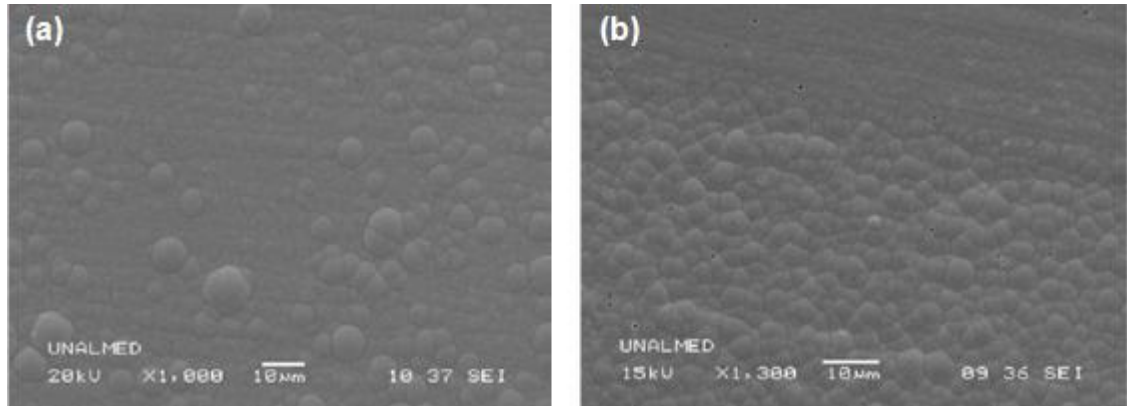


Figura 18. Montaje experimental para la obtención de las películas NiP. [16]

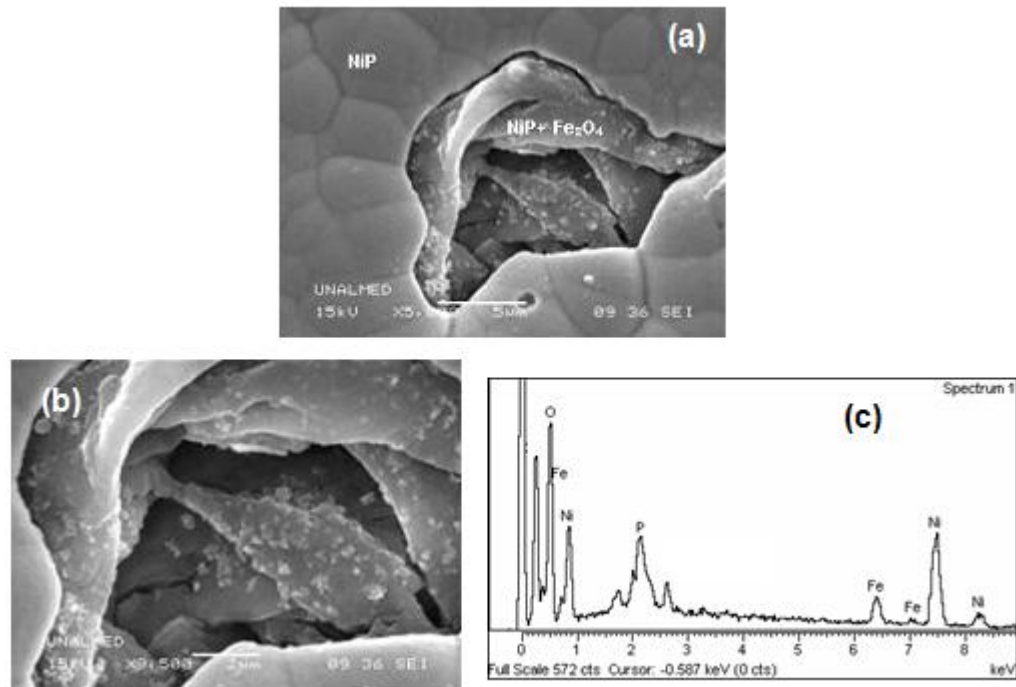
Las películas NiP modificadas se obtuvieron con la adición del óxido una hora después de iniciada la deposición, es decir; transcurridos 60 minutos del proceso electroless de NiP, se dispersaron en el baño los óxidos sintetizados y se continuó con la deposición durante 60 minutos mas, para un tiempo total de reacción de 2

horas. Las películas obtenidas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) y las micrografías pueden observarse en la figura 19 [16].



Figuras 19. Micrografías SEM de los recubrimientos depositados sobre acero AISI 304 (a) NiP 1000X y (b) NiP modificado con magnetita 1300 X [16]

Se observa una morfología tipo coliflor suave y uniforme indicando una naturaleza amorfa en el recubrimiento NiP de la figura 19a. Esta morfología es típica en este tipo de películas cuando la cantidad de fósforo presente es alta. La composición superficial arrojada por el análisis EDS fue de 88.82 % Ni y 11.18 % P (en peso). Los recubrimientos NiP con magnetita mostrados en la figura 19b, presentan una morfología similar a la anterior, sin embargo; estas películas exhiben algunas porosidades posiblemente debidas a la migración de aglomerados de partículas de magnetita que no fueron totalmente recubiertas por el NiP. El análisis EDS de estas películas confirma que en la superficie no hay presencia de hierro, lo que contribuye a deducir que la magnetita se ubica en una región interna del espesor del recubrimiento bajo la capa más externa del depósito. Para profundizar en lo anterior se realizó una incisión en la película formando un agrietamiento a través del cual se logró detallar el interior del recubrimiento, apreciándose una dispersión de partículas en el área de la subcapa que por medio del análisis de EDS confirmaron la presencia de hierro, tal como se puede observar en la figura 20 [16].



Figuras 20. Micrografías SEM recubrimientos NiP depositado con magnetita sobre acero AISI 304 (a) NiP-Fe₂O₃ 5000X, (b) NiP- Fe₂O₃ 8500X y (c) espectro EDS del recubrimiento NiP- Fe₂O₃ [16]

5.2.4 Adecuación, diseño y puesta en marcha de los equipos para el desarrollo experimental.

La etapa experimental para la evaluación de las propiedades eléctricas de los recubrimientos a temperaturas elevadas consta básicamente de dos partes importantes: la primera es la etapa de oxidación de las muestras y la segunda es la medición de impedancias en estado sólido IS.

5.2.4.1 Horno para ensayos de oxidación

Este montaje consta de un reactor ubicado dentro de un sistema de calentamiento, en este caso un horno de resistencia tipo horizontal, que permite realizar estudios de difusión en los estados sólido-sólido y sólido-gaseoso en diversas condiciones de temperatura (25° a 1200° C) y presión (0 a 60 psig). La configuración del horno permite adaptar un flujo gaseoso al reactor para mantener una atmósfera oxidante uniforme. En la figura 21 se presenta un registro fotográfico del horno horizontal

empleado que se encuentra en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión - UIS.

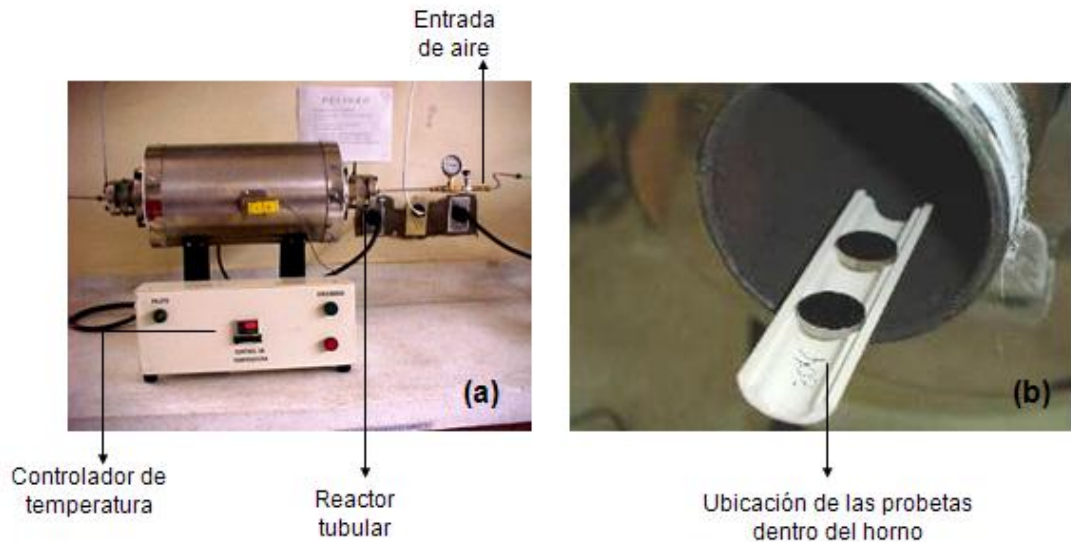


Figura 21. Horno horizontal con reactor tubular para ensayos de oxidación de las muestras. a) Horno en funcionamiento con sistema de entrada gaseosa. (b) Disposición de las probetas en el interior del reactor.

Se llevó a cabo un registro de las temperaturas al interior del reactor para realizar la calibración del equipo. Se tomó como referencia el centro del horno, desde el cual se tomaron los valores de temperatura con una termocupla exterior Watlow tipo K, hacia la zona derecha e izquierda de este centro. Las mayores temperaturas registradas corresponden al centro del reactor. La tabla 9 y la figura 22 ilustran el procedimiento. Los valores medidos fueron comparados con las temperaturas programadas en el controlador del sistema.

Se pudo determinar que la variación de las temperaturas programadas con los valores medidos en la termocupla instalada, es de aproximadamente $\pm 5^{\circ}\text{C}$ para temperaturas desde 500° a 800° C y de $\pm 7^{\circ}\text{C}$ y para temperaturas superiores a los 800°C . Se tomaron los valores de las temperaturas cada 5cm en la sección de la tubería a una distancia $r/2$ (3 cm) y superficie del tubo. En la figura 22 se presenta el esquema del proceso. La tabla 9 reporta los resultados para una temperatura programada de 700°C .

Tabla 9. Tabla del modelo de calibración. Distancias desde el centro del tubo y temperaturas T registradas en la zona central interna.

Distancia	0	5 cm	10 cm	15 cm	20 cm
Centro	T1	T2	T3	T4	T5

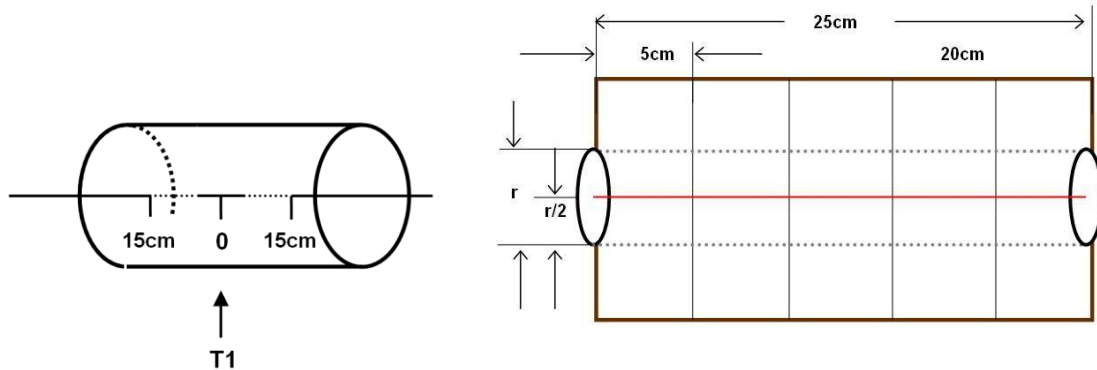


Figura 22. Esquema del reactor tubular para el modelo de calibración. (a) Ubicación del centro del reactor y (b) Sección del reactor y cuadrícula que indica los puntos de toma de temperaturas.

Tabla 10. Temperaturas (°C) al interior del reactor en las secciones longitudinal y transversal

Distancia (cm)	0	5	10	15	20	25
Centro	694	698	700	703	700	693
r / 2	694	<u>700</u>	<u>701</u>	<u>703</u>	<u>700</u>	695
Superficie	698	700	703	705	702	698

De los valores presentados en la tabla 10, se puede determinar que la zona más adecuada para la ubicación de las muestras se encuentra en los puntos correspondientes a las distancias de 5 a 20cm de la sección longitudinal y en la sección transversal corresponde a $(r / 2)$. En la figura 23 se presenta la curva de calibración del horno de la cual se deduce su buen funcionamiento.

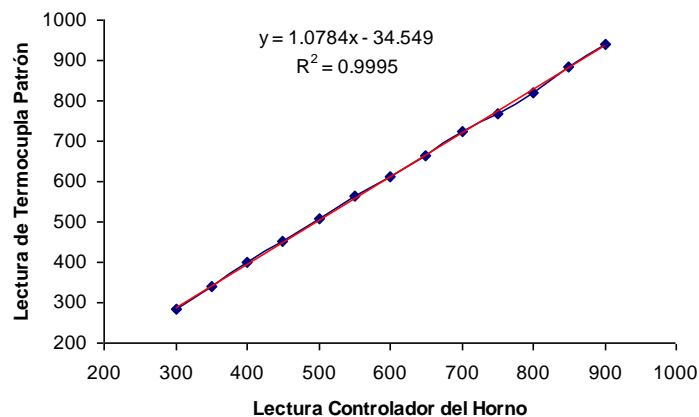


Figura 23. Curva de calibración de los controladores del horno horizontal empleado para los ensayos de oxidación.

5.2.4.2 Diseño y montaje de celda electroquímica tipo horno-celda.

Para esta etapa de la experimentación fue necesario el diseño e implementación de un equipo tipo horno-celda para la evaluación de impedancias variando la temperatura hasta 800°C, el cual debe estar en conexión con un potencióstato-galvanostato *ACM Instrument Gill AC*, perteneciente al laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC).

Esta celda tipo horno es de forma cilíndrica vertical con dimensiones internas aproximadas de 8cm radio y 14cm de altura, está conformada por un recipiente refractario que cuenta con una resistencia para su calentamiento. La muestra a evaluar se ubica dentro de la cámara interior de la celda. No existe un flujo de entrada gaseosa externo, sin embargo; la muestra se expone al aire encerrado dentro del horno. La temperatura de trabajo de este medio se encuentra en el intervalo de 200 a 800° C. En la figura 24 se observa un esquema que describe las partes de la celda para los ensayos EIES (espectroscopia de impedancia en estado sólido).

La figura 24a es una vista interior de la celda para la medición de impedancias. De acuerdo a la figura, ambas caras de la muestra se ubican justo sobre dos discos de platino cuyas dimensiones coinciden con las probetas. Cada disco de Pt está soldado en su centro a un alambre también de platino y ambos cables constituyen los terminales de conexión eléctrica. Como se aprecia en la figura 24b, una cara de la muestra conserva el recubrimiento y la otra no, puesto que para la evaluación de impedancias debe retirarse. Sobre el recubrimiento se ubica un disco de Pt y sobre éste un cilindro de material refractario compacto con una masa aproximada de 600g, que presiona el sistema con el fin de garantizar un buen contacto eléctrico entre las superficies del platino y la muestra. En este montaje tipo *sándwich*, el electrolito sólido para este caso, lo constituirá el espesor de la capa del recubrimiento oxidado.

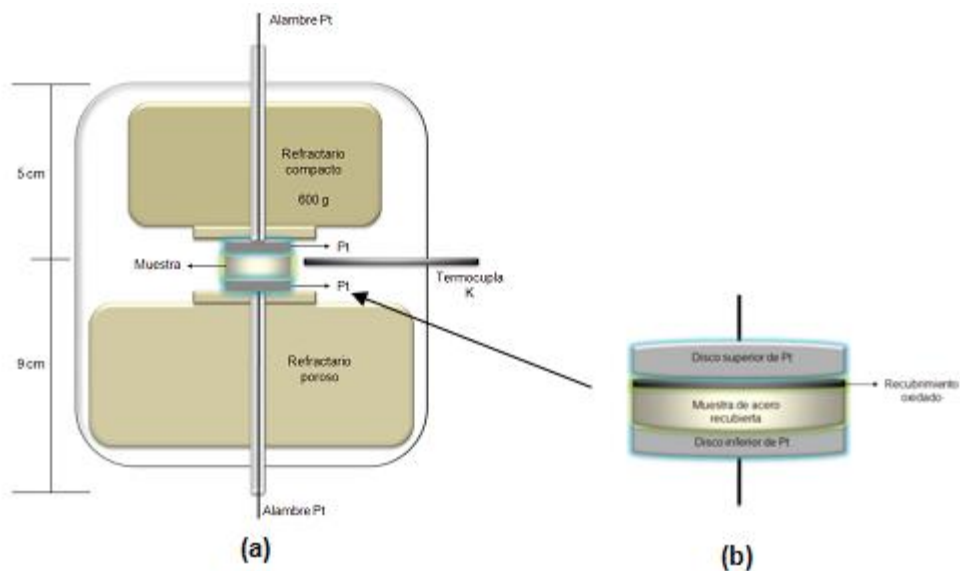


Figura 24. Esquema del modelo de horno-celda diseñado y construido para la medición de impedancias en estado sólido. (a) Partes y dimensiones y (b) disposición de las muestras en el montaje tipo *sándwich*.

El refractario inferior poroso permite una mejor transferencia de calor desde las paredes del horno hasta la muestra. La ubicación de la termocupla fue asegurada a la menor distancia posible de la muestra, con la finalidad de registrar el valor de temperatura más cercano al que presente el sistema tipo *sándwich*. En las figuras

25a y 25b; se presentan las fotografías del horno-celda y la ubicación de la muestra en la cámara del horno-celda.



Figura 25. Horno-celda para ensayos de medición de impedancias (a). Posición de la muestra sobre el disco de Pt dentro de la cámara del horno-celda (b).

5.3 Ensayos preliminares para la determinación de las variables de los ensayos de oxidación.

El objetivo de desarrollar pruebas preliminares fue encontrar las condiciones adecuadas de temperatura y tiempo para llevar a cabo los ensayos de oxidación. Los ensayos se realizaron en el horno horizontal descrito anteriormente. Para la experimentación se empleó como atmósfera oxidante un flujo constante de 150 cm³/min de aire súper seco a una presión de 20 psig. El diseño de experimentos 2² empleado en estas pruebas se presenta en la tabla 11.

Tabla 11. Rangos de las variables trabajadas en los ensayos experimentales de oxidación de las muestras

<i>Variable</i>	<i>Rangos</i>
Atmósfera: Aire seco	Constante
Temperatura de trabajo T _T (°C)	400 - 700
t (horas)	2 - 6

La oxidación preliminar se llevó a cabo sobre probetas de acero AISI SAE 304 sin recubrir y sobre muestras del acero recubierto con NiP sin modificar. De los resultados encontrados se estableció que los espesores producidos por la oxidación del recubrimiento en las muestras con NiP a 700°C durante 6 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min; tuvieron una dimensión adecuada para ser detectados durante la medición de impedancias en el horno-celda. El espesor del óxido correspondiente al acero sin recubrir no se detectó en ninguna de las condiciones de prueba del diseño experimental, por esta razón se tomaron como parámetros de oxidación las encontradas en las muestras recubiertas, para evaluar todas las muestras de la investigación.

5.4 Ensayos de Oxidación.

La oxidación se llevó a cabo sobre todas las probetas a las condiciones óptimas encontradas durante las pruebas preliminares. Esta etapa de oxidación se realizó en el horno horizontal a temperatura, presión y tiempo constantes presentados en la tabla 12. La oxidación de todas las muestras se realizó a las mismas condiciones. Terminado el tiempo de oxidación, se suspendió el calentamiento y las muestras permanecieron dentro del horno horizontal hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se realizó una inspección visual de las muestras y posteriormente se analizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

Tabla 12. Condiciones óptimas de oxidación de las muestras de acero AISI 304 recubiertas con las películas NiP y NiP modificadas.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	700
Tiempo (h)	2

Flujo de aire (cm ³ /min)	150
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10

5.5 Medición de Impedancias en Estado Sólido

Una vez realizados los análisis de SEM y DRX, se removió la capa superficial de los recubrimientos oxidados en una cara de todas las muestras. El proceso de remoción consistió en un desbaste con papel de SiC número 600. La cara descubierta constituye el contacto eléctrico (electrodo) entre el sustrato (muestra) y el disco de platino. El electrolito sólido lo constituirá el espesor de la capa de óxidos formados, siendo éste el material a evaluar y que se encuentra en contacto con un segundo disco de Pt, tal como se describió anteriormente. El horno-celda está conectado eléctricamente al potencióstato-galvanostato *ACM Instrument Gill AC*, el cual registra las señales eléctricas del proceso durante la experimentación. Las temperaturas de evaluación de las impedancias estuvieron en el rango de 300° a 700°C, tomando los espectros cada 50°. Los parámetros utilizados para la medición de la impedancia se listan en la tabla 13. En la figura 26 se presenta un esquema del montaje empleado para la medición de impedancias.

Tabla13. Parámetros de experimentación usados en la medición de impedancias

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>
Área de prueba (m ²)	0,000113
Amplitud sinusoidal aplicada (mV)	150
Barrido de frecuencia (Hz)	100000 – 1

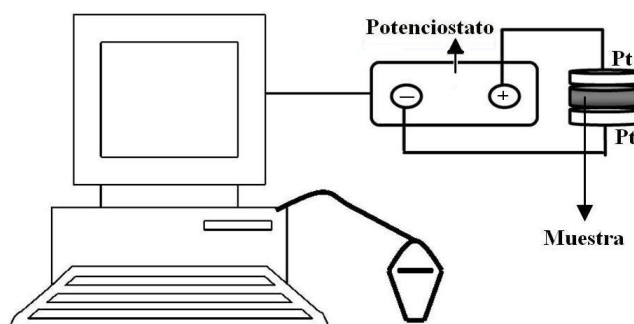


Figura 26. Esquema del montaje empleado para la medición de impedancias.

Para la medición de impedancia se empleó la técnica de dos electrodos, es decir que los terminales eléctricos del potencióstato-galvanostato correspondientes para ser ubicados en el electrodo de referencia y en el electrodo auxiliar de un sistema acuoso; éstos se conectan ambos a un mismo punto, que para este caso corresponde al terminal eléctrico formado por el alambre de platino ubicado en el refractario compacto de masa 600 g que contiene el disco de Pt superior. Para mejorar la conductividad y el contacto entre los electrodos de platino con las muestras, fue necesario aplicar una emulsión con partículas de platino suspendidas. Esta solución se preparó con ácido esteárico comercial al 30-40%, aceite siliconado al 20% en hexano. A un volumen de 2ml de esta solución, se agregaron 0,5 gramos de platino en polvo. Esta mezcla viscosa se aplicó sobre cada una de las caras de las muestras a evaluar y se mantuvieron por 20 minutos dentro de un horno a 250°C, hasta conseguir un secado completo representado en una película de color gris sobre la superficie.

Una vez obtenidos y analizados los espectros, se realizó la simulación de los circuitos equivalentes encontrados, mediante el software de análisis de impedancia Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC). En la figura 27 se presenta un registro fotográfico del montaje de medición de impedancia en el laboratorio del Grupo de Investigaciones en Corrosión UIS.

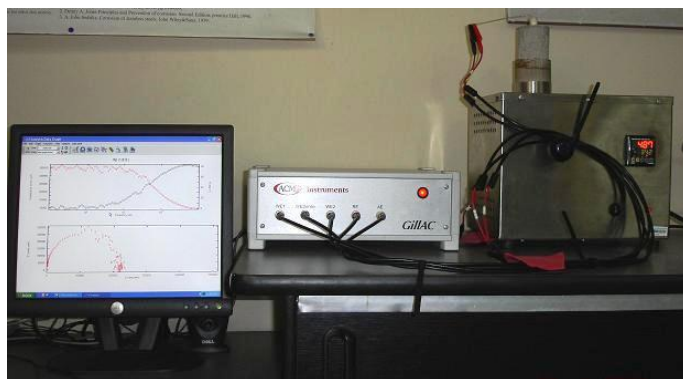


Figura 27. Montaje en el laboratorio para la medición de impedancias. Ensayo en ejecución.

A partir de los datos de impedancia obtenidos y simulados se calcularon las resistencias y las conductividades eléctricas de los recubrimientos evaluados en el horno-celda en el rango de temperaturas de 300 a 700° C. Usando la ecuación de Arrhenius, se procedió a evaluar la energía de activación para cada recubrimiento. El análisis de esta variable es fundamental en el entendimiento de los mecanismos de transporte y crecimiento del óxido formado sobre los recubrimientos.

5.6 Análisis de Resultados.

El análisis de resultados se realizó comparando las muestras de todos los recubrimientos con la correspondiente a NiP sin modificar, el cual fue tomado como blanco en la investigación. Se confrontaron los resultados obtenidos a partir de la medición de impedancias con los análisis a través de SEM y DRX para relacionar los efectos de los óxidos de hierro y el contenido de aluminio en las películas de NiP. Estos análisis anteriores se unificaron, permitiendo el planteamiento de un mecanismo de deterioro de las películas a elevadas temperaturas relacionando las propiedades eléctricas (conductividad, constantes dieléctricas), con mecanismos de transporte (energía de activación) y los cambios morfológicos, composicionales y microestructurales de las películas. Finalmente se compiló la información obtenida de los análisis superficiales de SEM, DRX y de la información obtenida a partir de los espectros de impedancias (análisis

comparativo de espectros); lo que permitió la formulación de las conclusiones y recomendaciones de la investigación realizada.

5.7 Socialización del trabajo de investigación

Se pretende realizar la divulgación de los resultados obtenidos del presente trabajo de investigación a la comunidad científica nacional e internacional así como a las industrias interesadas en el desarrollo de recubrimientos térmicos y la comunidad académica mediante la publicación en revistas nacionales e internacionales si es posible. Es importante dar a conocer estos resultados a nivel nacional, debido a que la técnica de *Espectroscopia de Impedancias* no es muy conocida en el país en sistemas sólidos y abre nuevos campos de investigación en el área de la corrosión a alta temperatura y su monitoreo a partir de técnicas electroquímicas. Finalmente, se realizará la sustentación de los resultados finales del presenta trabajo de investigación ante la comunidad universitaria y la entrega del informe final.

6

RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos de la investigación. Éstos hacen referencia a la etapa de oxidación por medio de los análisis de SEM-EDS y DRX; y a la evaluación por medio de espectroscopia de impedancias en estado sólido, de las propiedades eléctricas de la capa de recubrimiento depositada sobre el sustrato de acero AISI 304 expuesta a temperaturas elevadas en un ambiente oxidante.

6.1 Caracterización del acero AISI SAE 304

Por medio de un análisis EDX se determinó la composición química de las probetas acero AISI SAE 304. Los resultados se observan en la tabla 14.

Tabla 14. Caracterización del acero AISI SAE 304 obtenida por EDX

<i>Elemento</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Mo</i>	<i>V</i>
% Peso	70.748	18.9	8.04	2.089	0.147	0.062	0.014

6.2 Obtención de los recubrimientos NiP

El proceso de deposición electroless de recubrimientos NiP fue realizado en el laboratorio del Grupo de Corrosión y Protección UDEA. Además se obtuvieron los óxidos de hierro sintetizados en presencia de aluminio con buenas características. Posteriormente se realizaron los depósitos NiP y NiP modificados, lográndose acabados brillantes y uniformes. En la figura 28 se puede observar el aspecto superficial del recubrimiento presentado por las muestras. Las diferentes muestras de recubrimientos a evaluar en esta investigación, se describen en la tabla 15.

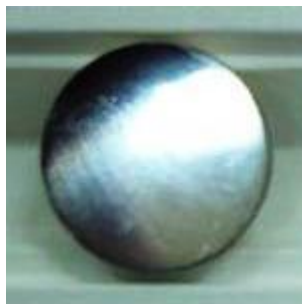


Figura 28. Aspecto superficial observado en todas las muestras de acero AISI 304 recubierto con NiP y NiP modificado.

Tabla 15. Recubrimientos NiP y NiP modificados con hematita y magnetita sintetizadas en presencia de Al obtenidos en el laboratorio

<i>Características de la muestra</i>	<i>Nomenclatura para identificación</i>
Sustrato + NiP	NiP
Sustrato + NiP + Hematita	NiPH
Sustrato + NiP + Magnetita	NiPM
Sustrato + NiP + Hematita + Bajo Al *	NiPHBAI
Sustrato + NiP + Hematita + Alto Al *	NiPHAAI

Sustrato + NiP + Magnetita + Bajo Al **	NiPMBAI
Sustrato + NiP + Magnetita + Alto Al **	NiPMAAI

* Bajo Al: 0,52 % Alto Al: 1,94% ** Bajo Al: 2,6 % Alto Al: 8,23%

6.3 Determinación del espesor de los recubrimientos obtenidos

El espesor de la película de los recubrimientos NiP y NiP modificadas antes del proceso de oxidación fue calculado a partir de la cantidad de masa depositada sobre las probetas, utilizando la siguiente ecuación.

$$E = \frac{10 + W}{A * D}$$

En donde W es la ganancia de masa en mg, A es el área recubierta ($2\pi r_{\text{probeta}}^2 + 2\pi r_{\text{probeta}} l_{\text{probeta}} = 3,016 \text{ cm}^2$) y D es la densidad de la aleación NiP ($7,78 \text{ g/cm}^3$).

En la tabla 16 se presentan los valores de los espesores obtenidos para cada recubrimiento depositado.

Tabla 16. Espesores promedio obtenidos para cada recubrimiento

<i>Muestra</i>	<i>Ganancia masa (mg)</i>	<i>Espesor (μm)</i>
NiP	56	23,87
NiPH	39,7	21,82
NiPM	51,2	16,92
NiPHBAI	34	17,72
NiPMAAI	34,5	20,88
NiPMBAI	47,4	17,64
NiPMAAI	41,6	17,18

De acuerdo a la tabla 15, los espesores obtenidos estuvieron en el rango de dimensiones entre 16 y 24 μm. Los recubrimientos NiP sin modificar presentaron el mayor espesor seguidos de aquellos codepositados con hematita. La presencia de los óxidos en los baños electroless pudo haber ocasionado la inhibición en la deposición.

De acuerdo a lo determinado por los investigadores de la UDEA [16], una explicación a este fenómeno, es el consumo de níquel de la solución que podría depositarse sobre la superficie de cada partícula de óxido causando la disminución de iones de níquel disponibles en el baño, y por ende, se reduce la cantidad de níquel a depositarse sobre el sustrato.

En el caso de la magnetita pura y sintetizada con Al, cuyos espesores obtenidos fueron los menores de todos los recubrimientos; podría relacionarse este hecho a un mecanismo denominado *partícula-movilidad* iónica, puesto que la movilidad iónica se ve afectada por la presencia de las partículas de magnetita en la solución, sobre las cuales se absorben iones de níquel rodeando su entorno. De esta manera, la partícula se comporta como un cuerpo cargado de gran peso y tamaño para el cual se hace difícil alcanzar el sustrato, retardando el proceso y produciendo una menor velocidad de deposición.

6.4 Ensayos de oxidación de los recubrimientos

La oxidación de los recubrimientos fue llevada a cabo en un horno horizontal descrito en el numeral 4.2.3 de la Metodología Experimental. Las condiciones de oxidación se mantuvieron constantes para todas las muestras. La oxidación se desarrolló en presencia de una atmósfera oxidante de aire seco con un flujo constante de entrada igual a $150\text{cm}^3/\text{min}$ a una presión de 20 psig y temperatura de 700°C en un tiempo de exposición de 6 horas. En la figura 29 pueden observarse las características superficiales de los recubrimientos oxidados.

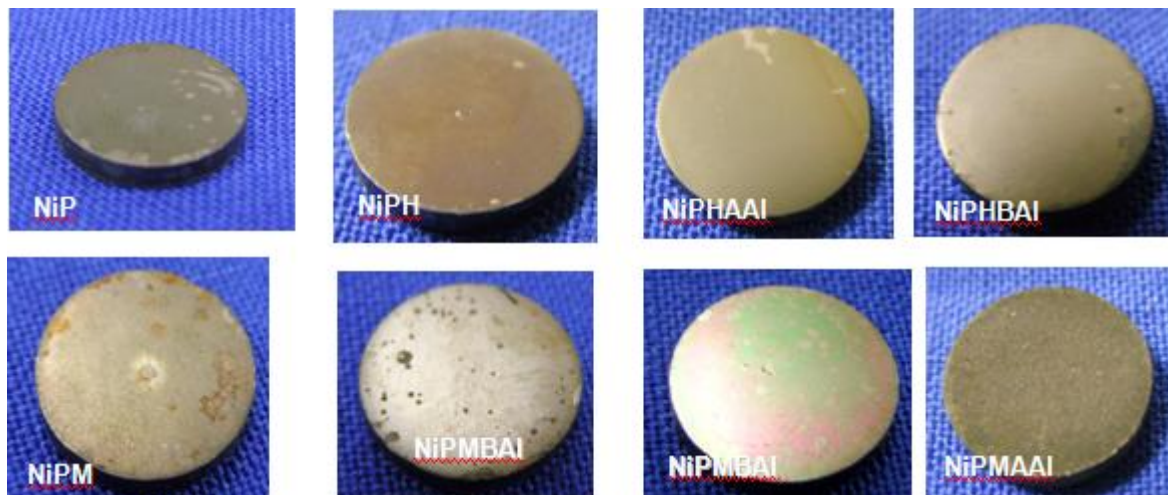


Figura 29. Aspecto superficial de los recubrimientos oxidados por 6h a 700°C.

En la figura 29 se muestran las fotografías de cada uno de los recubrimientos oxidados. En general, los recubrimientos presentaron superficies bastante uniformes y con una coloración gris oscura. Las muestras de NiP, NiPM y NiPMBAI presentaron el mayor deterioro por desprendimiento. El recubrimiento NiPMAAI exhibió la textura más rugosa de todas las muestras. Los recubrimientos de NiPH, NiPHAAI y NiPHBAI se distinguieron por presentar superficies bastante homogéneas. Es importante destacar que la muestra de NiPHAAI tuvo el mejor aspecto superficial obtenido. El recubrimiento presentado en la fotografía correspondiente a NiPMBAI (derecho) fue oxidado a las condiciones medias del diseño de experimentos planteado para los ensayos preliminares de oxidación, el cual corresponde a 550 °C durante 4 horas y se pueden observar las coloraciones rojizas y verdes atribuidas al fósforo y al óxido de níquel, respectivamente.

6.4.1 Construcción de los diagramas termodinámicos de estabilidad

Mediante el uso del software HSC Chemistry (Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, A Roine) se obtuvieron los diagramas de estabilidad de níquel y fósforo a las condiciones de oxidación (Figuras 30 y 31). Estos diagramas son una

herramienta para la interpretación termodinámica de los resultados. Los diagramas fueron obtenidos para una temperatura de 700° C en aire (O₂, N₂ y H₂O).

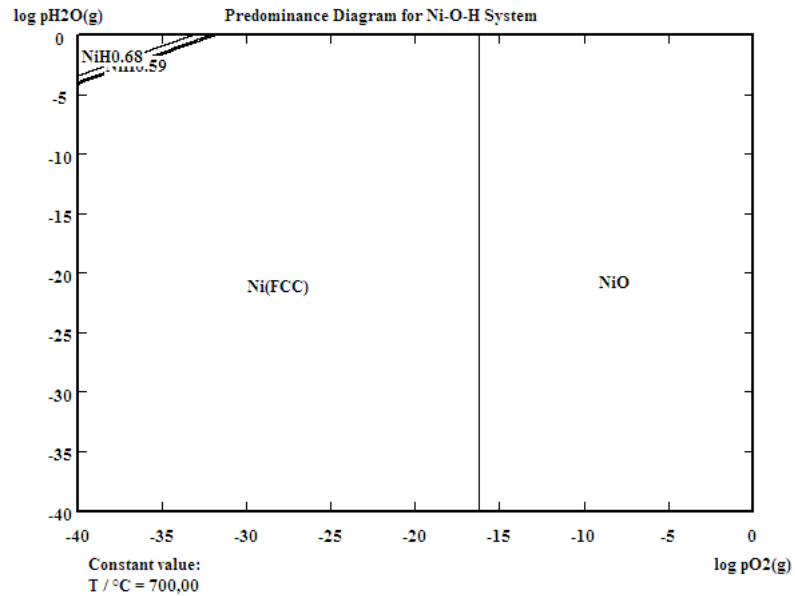
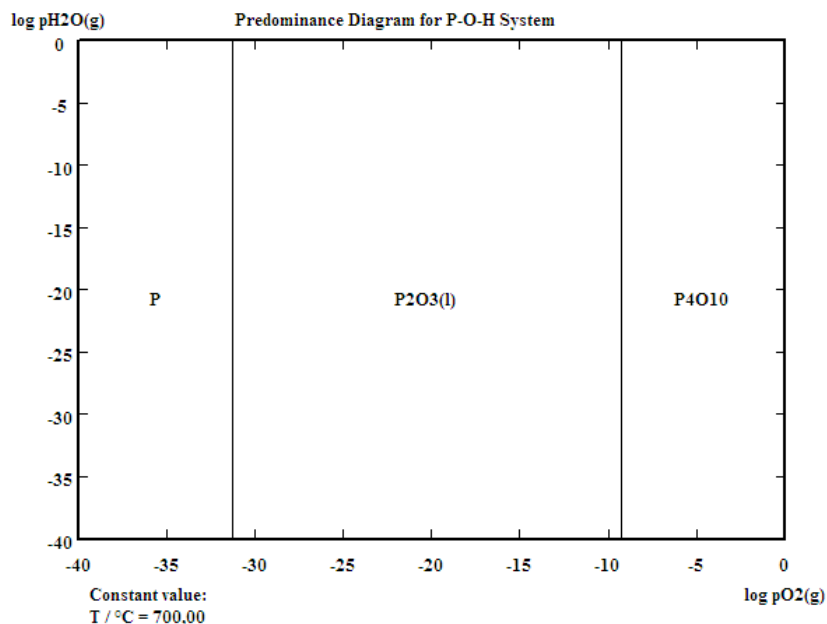


Figura 30. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para níquel.

En la figura 30 se presenta el diagrama de estabilidad para Ni en presencia de aire a 700° C. Se observan dos zonas de estabilidad claramente definidas Ni (FCC) y NiO. De acuerdo a las condiciones de la oxidación de los recubrimientos, se

esperaría encontrar la superficie de las muestras.



NiO en de las

Figura 31. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para el fósforo.

En el diagrama anterior se observan tres fases, sin embargo a las condiciones de oxidación escogidas es posible la formación del P_4O_{10} cuyo punto de fusión corresponde a 420°C. Este diagrama no tiene en cuenta las interacciones entre el níquel y el fósforo como tampoco el proceso de cristalización de la aleación Ni-P en cual se producen las fases estables Ni y Ni_3P .

6.5 Caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos obtenidos.

La caracterización morfológica de los recubrimientos depositados y posteriormente oxidados, se llevó a cabo por medio de las técnicas de microscopía de barrido electrónico y espectroscopia de energía dispersa (SEM y EDS), con las cuales se determinaron las fases y los elementos químicos presentes en la superficie del recubrimiento. Los resultados fueron comparados con análisis de difracción de rayos X (DRX), con el fin de identificar los compuestos formados como resultado de la oxidación y su relación con la morfología obtenida. A continuación se describen los ensayos de caracterización.

6.5.1 Análisis por Microscopía de Barrido Electrónico y Espectroscopia de Energía Dispersa (SEM-EDS) sobre la superficie de los recubrimientos oxidados.

Después de los ensayos de oxidación sobre todas las muestras de sustrato AISI SAE 304 recubierto con películas NiP y NiP codepositadas con los óxidos de hierro modificados con Al, se llevó a cabo un análisis SEM-EDS en la superficie de cada uno de los recubrimientos con el objetivo de verificar los cambios morfológicos y microestructurales presentados por las películas, como resultado del proceso oxidante a temperaturas elevadas. Las micrografías obtenidas con su respectivo análisis EDS, se detallan desde la figura 32 hasta la figura 38.

6.5.1.1 Recubrimientos NiP

En la figura 32 se presentan tres imágenes obtenidas por medio de SEM con sus respectivos análisis EDS. Puede observarse una matriz o superficie lisa con la presencia de corpúsculos de forma esférica que según al análisis EDS corresponden a la formación de NiO en la superficie. La matriz se compone de Ni, P y en menor cantidad de O; lo que indica la presencia de compuestos como Ni₃P, Ni₁₂P₅, Ni en su forma cristalina y una menor cantidad de NiO; todos estos compuestos son productos de la cristalización y la posterior oxidación de la aleación NiP. En la figura 32e se presenta una porción del recubrimiento que fue desprendido, dejando expuesta la segunda capa según lo explicado en el numeral 5.2.3 de la metodología experimental, en donde se verifica que en esta zona intermedia no hay formación de NiO; es un área rica en Ni y P, donde solo exhibe la cristalización del recubrimiento en compuestos como Ni₃P y Ni₁₂P₅ y su morfología es característica del compuesto Ni₃P.

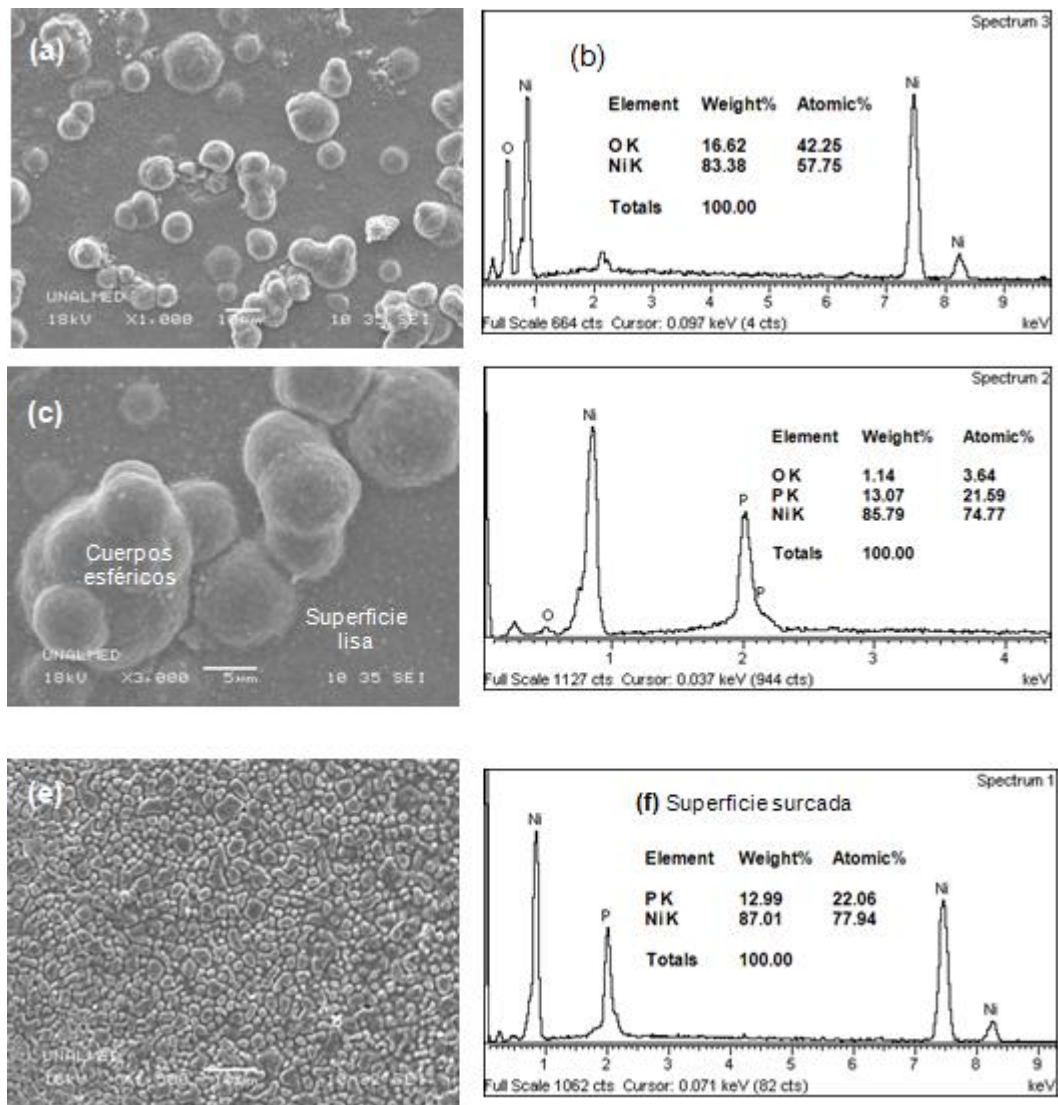


Figura 32. Recubrimiento NiP oxidado a 700 °C durante 6h. (a) Imagen 1000X, (b) análisis EDS imagen (a), (c) imagen 3000X, (d) análisis EDS de los cuerpos esféricos, (e) análisis EDS de la superficie lisa o matriz, (e) imagen 1500X del recubrimiento por debajo de la capa mas externa y (f) análisis EDS de la superficie surcada bajo la primera capa.

6.5.1.2 Recubrimientos NiPH

En la figura 33 se pueden observar los análisis SEM y EDS obtenidos a partir de las muestras de NiP codepositadas con hematita. Como en el caso anterior, se presenta una superficie uniforme y sobre la cual se forman unos cuerpos esféricos. Sin embargo, la diferencia entre ambas películas es la presencia de cavidades distribuidas en la superficie, que pueden atribuirse a la evaporación de

compuestos de fósforo como el P_2O_5 , que es producto de la oxidación de los compuestos Ni_3P , Ni_2P y $Ni_{12}P_5$ expuestos a temperaturas superiores de $600^\circ C$.

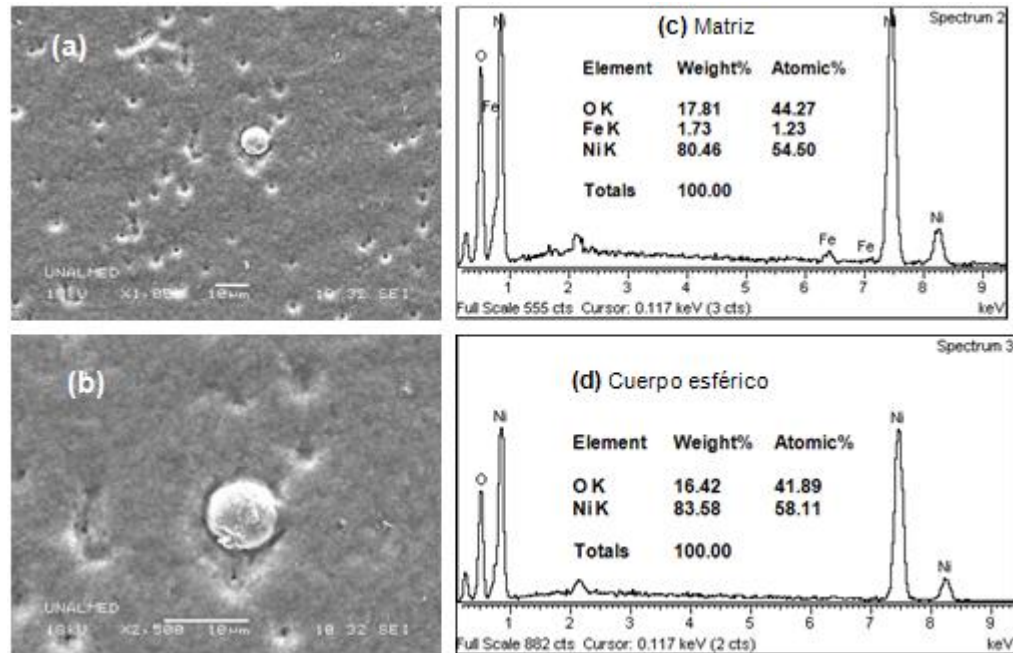


Figura 33. Recubrimiento NiPH oxidado a $700^\circ C$ durante 6h. (a) Imagen 1000X, (b) imagen 2500X, (c) y (d) análisis EDS de la superficie lisa y del cuerpo esférico.

En el análisis EDS para la matriz del recubrimiento se observa la presencia de Fe atribuido a la existencia de óxido de hierro. No se detecta el fósforo y según los porcentajes atómicos, la matriz se compone en su totalidad de NiO. Es importante destacar que la presencia de la hematita posiblemente influyó en una mayor evaporación de P_2O_5 debido a que el Ni fuera depositado sobre el sustrato en una menor cantidad con relación a la cantidad de Ni depositado sobre los recubrimientos sin óxidos, tal como se explicó en el numeral 6.3 de esta sección. Este hecho pudo haber producido una menor cantidad de compuestos de níquel-fósforo, y por ende, mayor cantidad de P_2O_5 proveniente del fósforo que no logró combinarse con el níquel.

6.5.1.3 Recubrimientos NiPM

En la figura 34 se presentan los análisis SEM y EDS obtenidos a partir de las muestras de NiP codepositadas con magnetita.

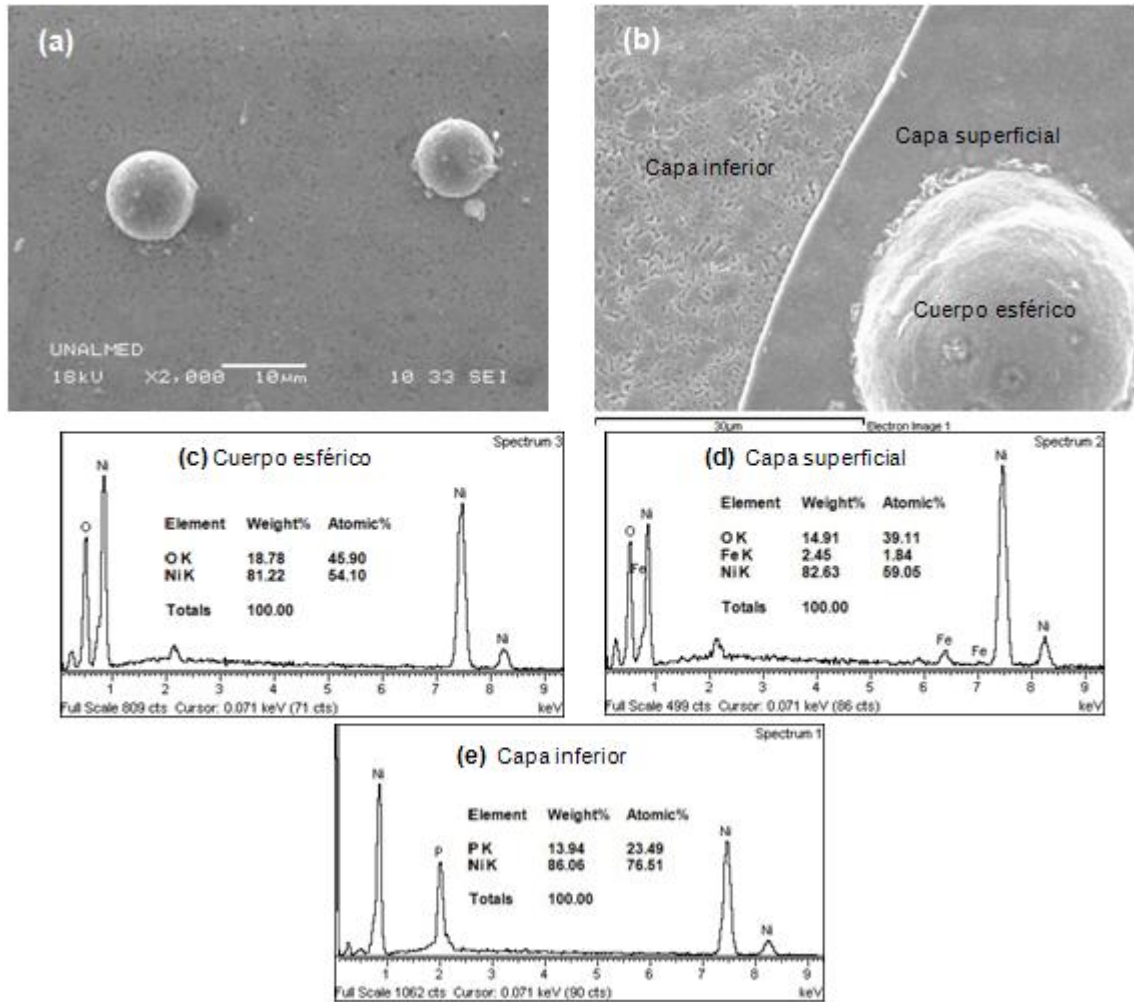


Figura 34. Recubrimiento NiPM oxidado a 700 °C durante 6h. (a) Imagen 2000X, (b) imagen 3000X, (c), (d) y (e) análisis EDS de las morfologías presentes.

En este recubrimiento se presenta nuevamente una matriz, que según el análisis EDS, corresponde a una capa superficial compuesta en su mayoría de Ni y O con pequeñas cantidades de Fe (Figura 34d). Los posibles compuestos son NiO y el hierro que hace parte de la magnetita. La superficie presenta como en el caso anterior, cavidades dispersas en toda el área. Se observa un desprendimiento de

la capa superficial (Figura 34b), y en esta zona expuesta se observa una superficie con una morfología surcada compuesta por Ni y P, en donde los compuestos son Ni_3P y $Ni_{12}P_5$.

6.5.1.4 Recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI

En las figuras 35 y 36 se presentan los análisis SEM y EDS realizados sobre los recubrimientos NiP codepositado con hematita sintetizada con baja cantidad de Al (NiPHBAI) y con hematita sintetizada con alta cantidad de Al (NiPHAAI).

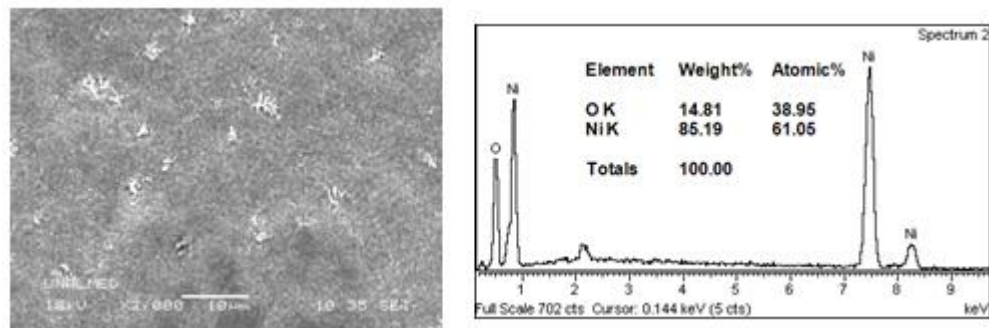


Figura 35. Recubrimiento NiPHBAI oxidado a 700 °C durante 6h. (a) Imagen 2000X, (b) análisis EDS correspondiente a la matriz (fase uniforme de textura rugosa).

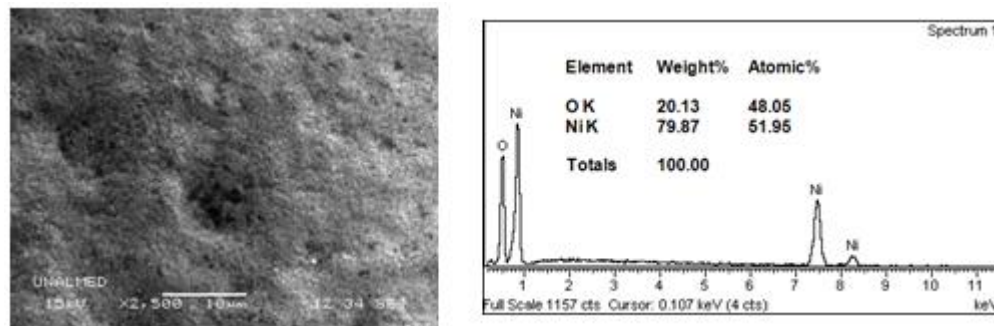


Figura 36. Recubrimiento NiPHAAI oxidado a 700 °C durante 6h. (a) Imagen 2500X, (b) análisis EDS correspondiente a un área de 25x25 μm^2 (fase uniforme de textura rugosa).

Se puede observar en la figura 35a una matriz uniforme que contiene pequeñas agrupaciones de una morfología dendrítica dispersa en la superficie. El análisis EDS realizado sobre la superficie confirmó la presencia de Ni y O, de lo cual se

concluye que el área está compuesta por NiO. Los análisis SEM y EDS realizados sobre el recubrimiento NiP codepositado con hematita sintetizada con alta cantidad de Al (NiPHAAI) presenta una superficie mas rugosa que la anterior y está compuesta por Ni y O, atribuidos a la formación de NiO. No hay presencia de morfologías dendríticas.

6.5.1.5 Recubrimientos NiPMBAl y NiPMAAI

En las figuras 37 y 38 se presentan los análisis SEM y EDS realizados sobre los recubrimientos NiP codepositado con magnetita sintetizada con baja cantidad de Al (NiPMBAl) y con alta cantidad de Al (NiPMAAI).

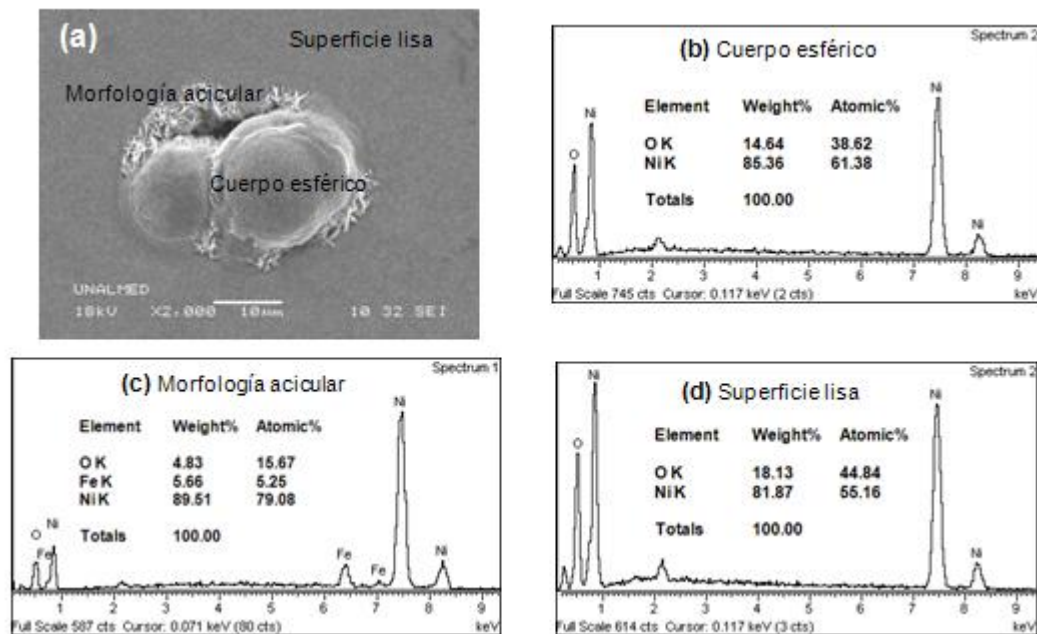


Figura 37. Recubrimiento NiPMBAl oxidado a 700 °C durante 6h. (a) Imagen 2000X. (b), (c) y (d) análisis EDS de las diferentes zonas analizadas sobre la muestra

En la figura 37a se presenta una micrografía del recubrimiento NiPMBAl que se caracteriza por presentar una matriz lisa con formaciones globulares típicas del NiO y la presencia de una fase acicular cuyo análisis EDS confirmó la presencia

de hierro. El óxido de hierro fue desplazado desde el interior de la capa del recubrimiento por la difusión al exterior del Ni^{+2} para formar NiO .

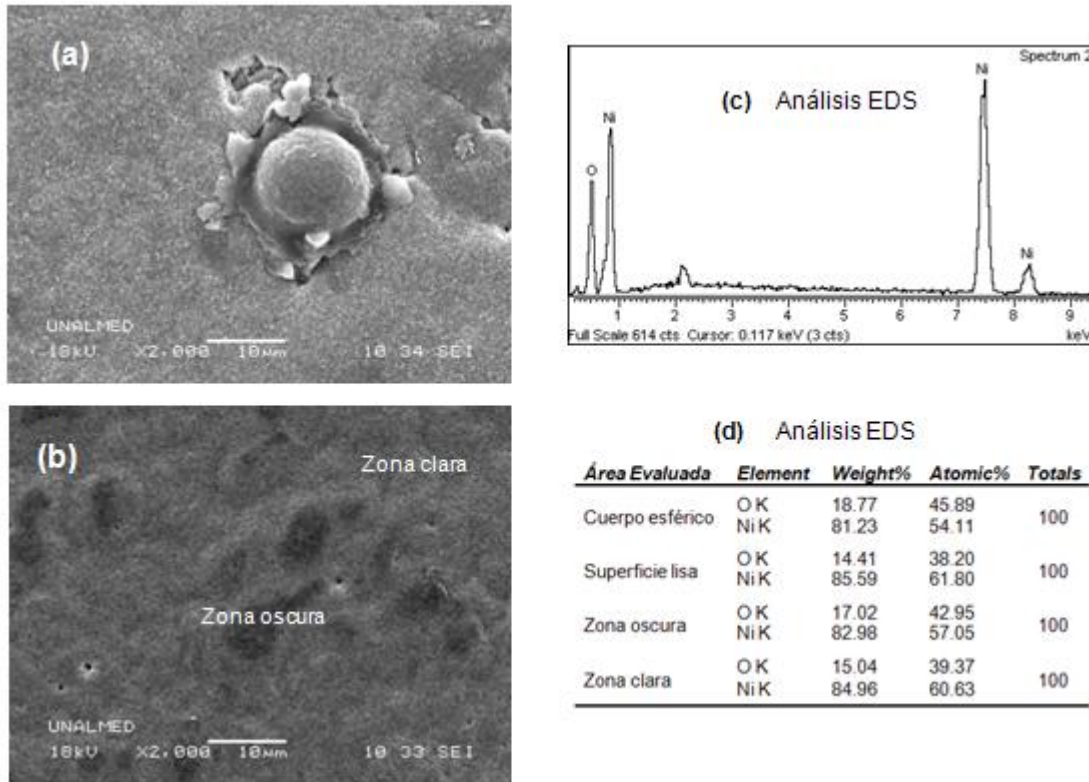


Figura 38. Recubrimiento NiPMAAl oxidado a 700 °C durante 6h. (a) y (b) Imagen 2000X. (c) y (d) análisis EDS de las diferentes zonas analizadas en la muestra

En ambas figuras 38a y 38b se presentan las micrográficas del recubrimiento NiPMAAl cuyas características son similares al análisis anterior, en donde no hay la presencia de P y se deduce que la ubicación de este elemento se encuentra como Ni_3P una capa inferior. Además se observan cavidades en la superficie así como pequeñas zonas de morfología acicular.

En general, las morfologías superficiales de todos los recubrimientos analizados presentaron características similares. La nucleación del NiO ocurre en forma de precipitación no uniforme. Algunos de estos glóbulos son formados por la difusión hacia el exterior del Ni^{+2} desde la capa intermedia y su posterior oxidación. La

matriz de los recubrimientos estuvo conformada por Ni, O y P, según el análisis elemental obtenido por EDS. La presencia de estos elementos puede indicar la cristalización de la primera capa del recubrimiento NiP, generando Ni cristalino y Ni₃P. Es muy probable que la fase Ni fuese oxidado completamente a NiO. No se registró la presencia de Al en la capa externa de ningún recubrimiento, lo que indica que no hay difusión de este elemento hacia la capa más externa. Es posible que este elemento se encuentre fijado en la capa intermedia ya sea en forma iónica Al⁺³ o en forma de Al₂O₃. No se detectó la presencia de Cr en ningún recubrimiento. Al parecer no se presenta difusión de este elemento desde el sustrato para formar Cr₂O₃ u otro compuesto. Se observó que la cantidad de cuerpos esféricos de NiO presentes en la superficie de los recubrimientos NiP fue mayor que los observados en la superficie de los recubrimientos NiP modificados; además en éstos se observó la fase correspondiente a la morfología acicular atribuida a la presencia de hematita, como consecuencia de la difusión al exterior de Ni⁺² para formar NiO desde la capa intermedia, desplazando el óxido hacia el exterior.

6.5.2 Análisis por Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X fue realizado en un difractómetro de polvo RIGAKU D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Tabla 17. Condiciones de operación para la realización del DRX

Variable	Valor
Voltaje (kV)	40
Corriente (mA)	20
Rendijas DS – RS – SS	1° - 3mm – 1°
Rango de medición	10 – 80°
Muestreo	0,02°
Radiación	CuKα2
Monocromador	Grafito

Los ensayos DRX contribuyeron con la identificación de las fases presentes en los recubrimientos oxidados. En la figura 39 se presentan los patrones de difracción correspondientes a los recubrimientos NiP, NiPAAI y NiPMAAI evaluados en la investigación. Los ensayos DRX realizados sobre los recubrimientos NiPH, NiPM, NiPHBAI y NiPMBAI, se presentan en el Anexo 1.

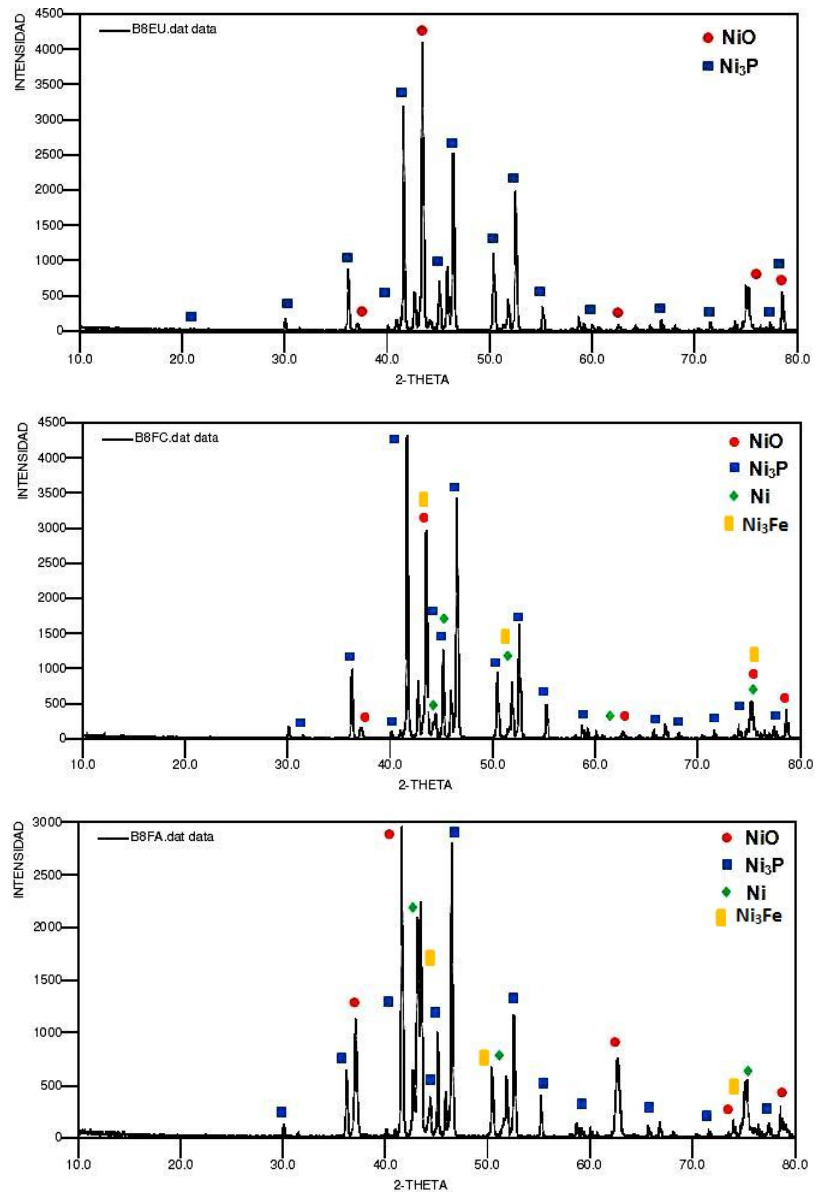


Figura 39. Patrones de difracción de los recubrimientos NiP, NiPAAI y NiPMAAI; oxidados a 700°C durante 6 horas.

De acuerdo a lo observado en los difractogramas, se concluye que las fases dominantes en la superficie de los recubrimientos son el fosforo de níquel (Ni_3P) y el óxido de níquel (NiO), corroborando lo detectado en los espectros EDS. Se detectó la presencia de la fase correspondiente al níquel en su forma cristalina en los recubrimientos de NiPH, NiPHAAI, NiPMBAI y NiPMAAI. Además es importante resaltar la detección del compuesto intermetálico Ni_3Fe en los recubrimientos con magnetita y hematita con alto contenido de aluminio, el cual puede atribuirse al hierro presente en los ensayos EDS.

6.5.3 Análisis por Microscopía de Barrido Electrónico y Espectroscopia de Energía Dispersa (SEM-EDS) sobre la superficie del corte transversal de los recubrimientos NiP, NiPHAAI y NiPMAAI

Se llevaron a cabo ensayos SEM-EDS sobre los recubrimientos NiP, NiPHAAI y NiPMAAI luego de su oxidación a 700°C por un tiempo de 6 horas. Esta vez los análisis se realizaron sobre el corte transversal de las muestras enfatizando la toma de espectros y micrografías en la interfaz recubrimiento sustrato, con la finalidad de conocer los compuestos químicos que conforman la película después de su oxidación y evaluar su grado protector.

6.5.3.1 Recubrimiento NiP

En la figura 40 se presenta la micrografía SEM y el análisis elemental por medio de EDS realizado sobre la muestra con recubrimiento NiP.

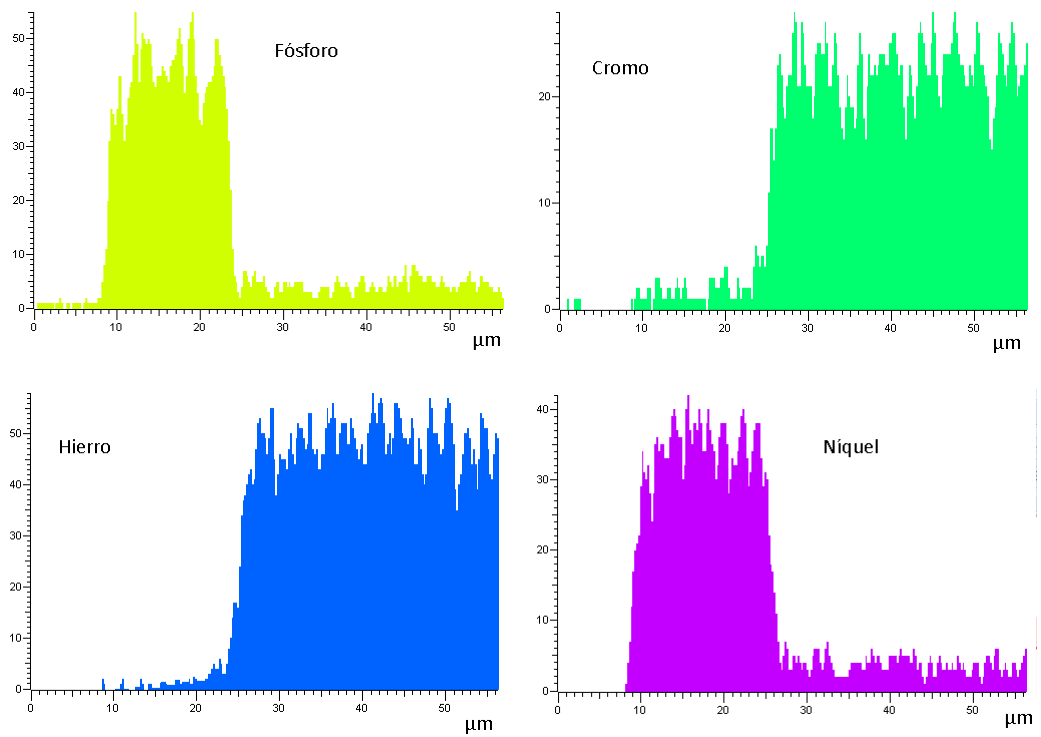
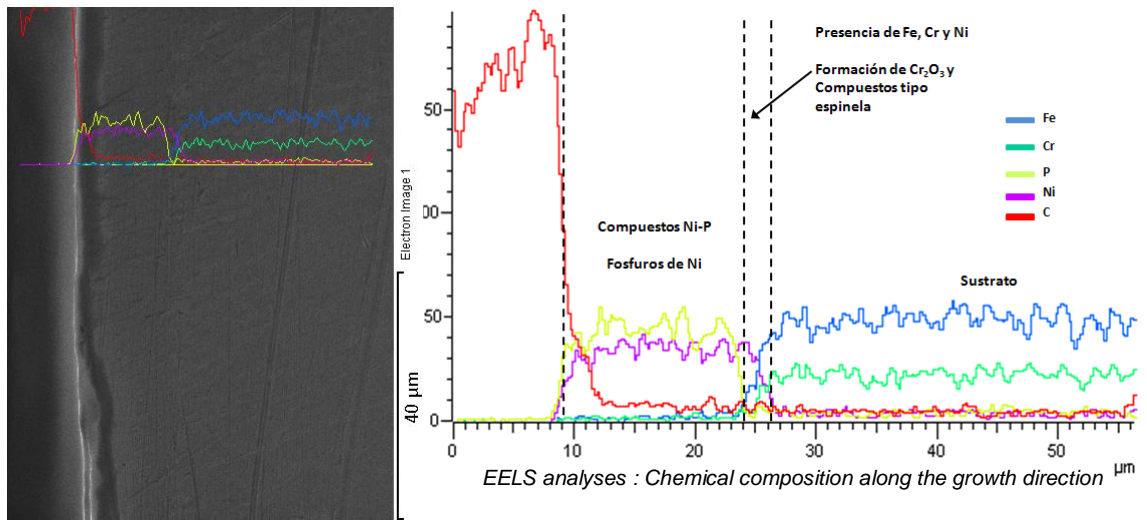


Figura 40. Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con recubrimiento NiP expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

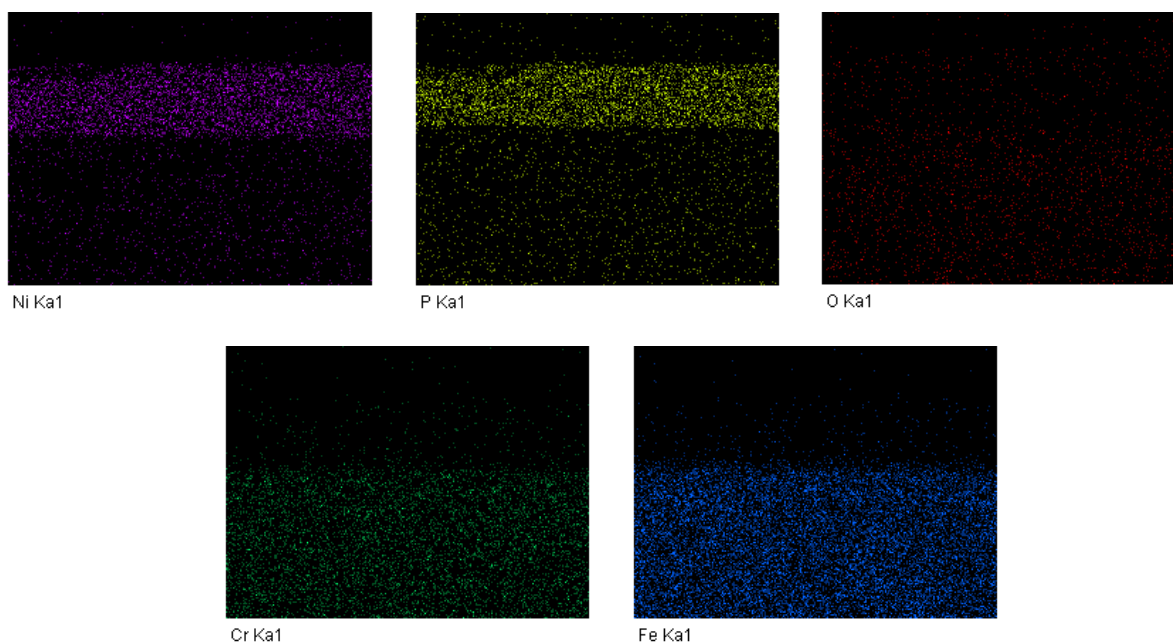


Figura 41. Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiP expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

En las figuras 40 y 41, se observa una película de recubrimiento oxidado compacta, compuesta por los elementos Ni, P y O principalmente, Fe y Cr. Es importante aclarar que el elemento carbono que se observa en el análisis, formando una capa sobre la superficie de la muestra, se explica por la presencia de residuos de carbono procedentes de una pintura de platino aplicada para los ensayos de espectroscopia de impedancias en estado sólido explicados en el numeral a continuación. Esta pintura contiene como emulsionante y estabilizante el ácido esteárico disuelto en hexano, el cual por encima de 300°C, alcanza su punto de ignición. Se observa la presencia de níquel, fósforo y oxígeno en la superficie de la muestra. Estos elementos de acuerdo al análisis de SEM realizados sobre la superficie corresponden a los compuestos de NiO y Ni₃P. Puede notarse en la interfaz entre recubrimiento y sustrato la presencia de Fe, Cr y Ni; los cuales pueden formar óxidos y posteriormente reaccionar entre sí para formar compuestos tipo espinela. De acuerdo a la profundidad de la capa, se

destaca que la porción en la cual estos tres elementos coinciden tiene una longitud aproximada de 2 μm .

6.5.2.2 Recubrimientos NiPHAAI y NiPMAAI

En las figuras 42 y 43 se presentan las micrografías SEM y los Análisis tipo elemental por medio de EDS, realizados sobre las muestras con recubrimiento NiPHAAI y NiPMAAI.

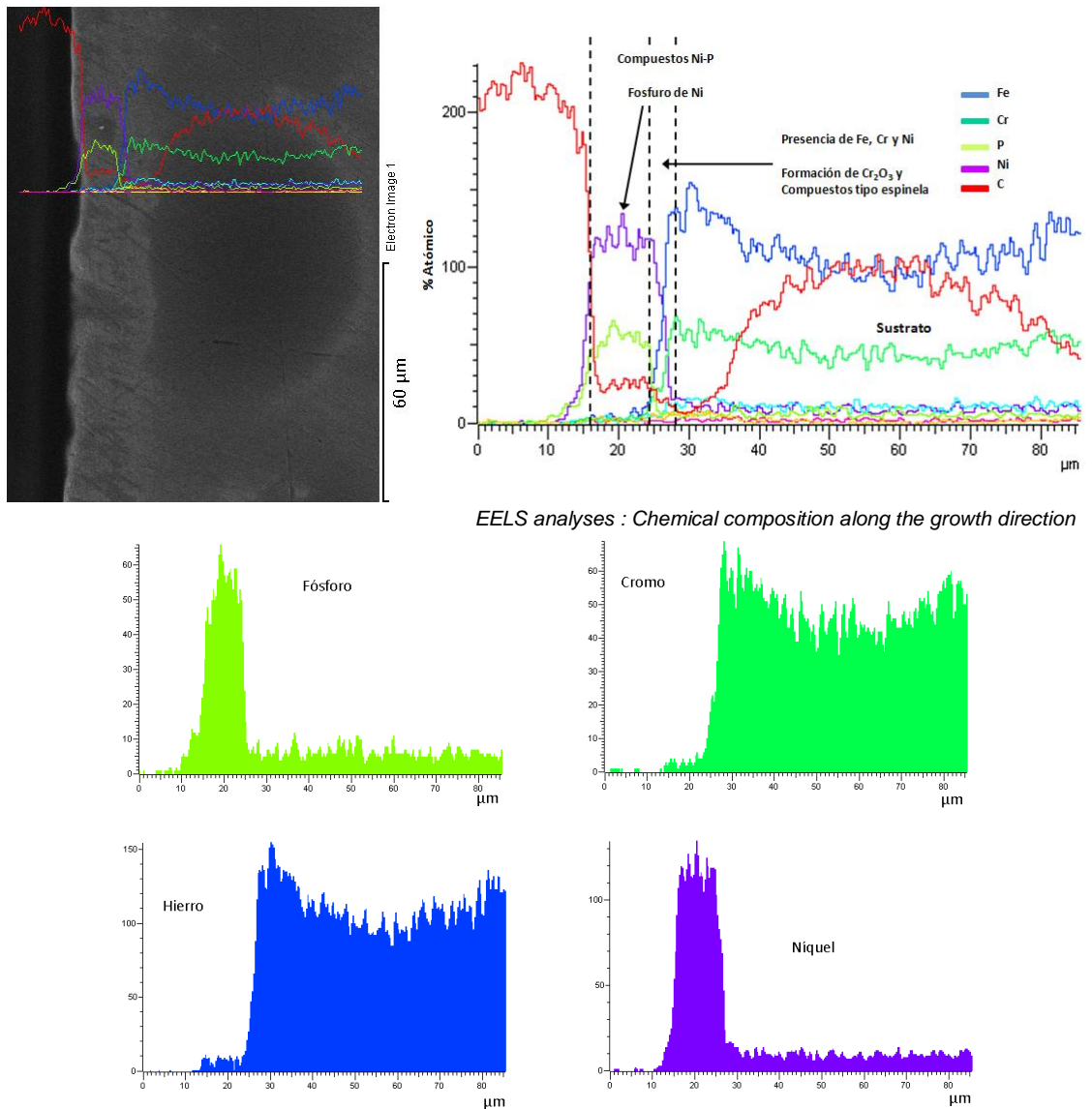


Figura 42. Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con recubrimiento NiPHAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

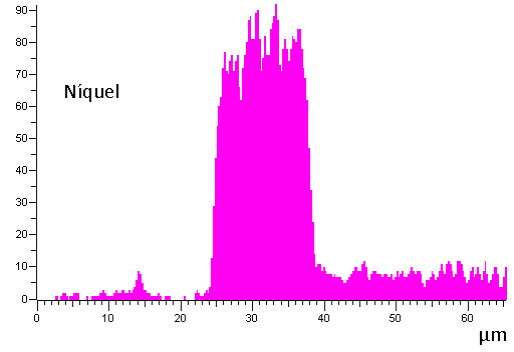
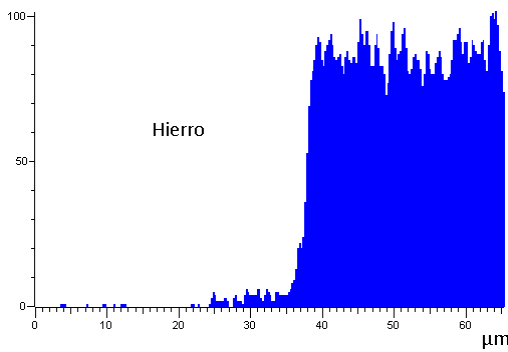
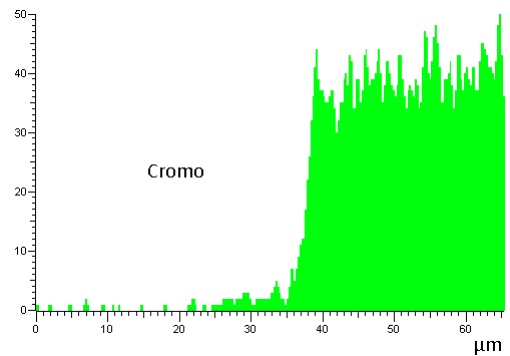
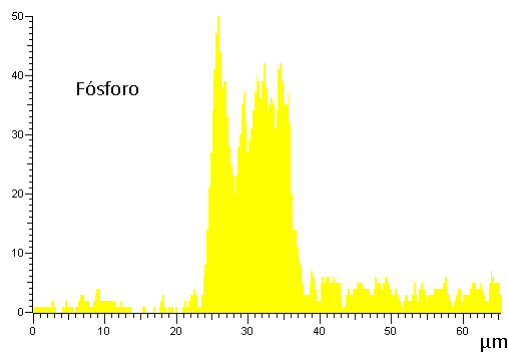
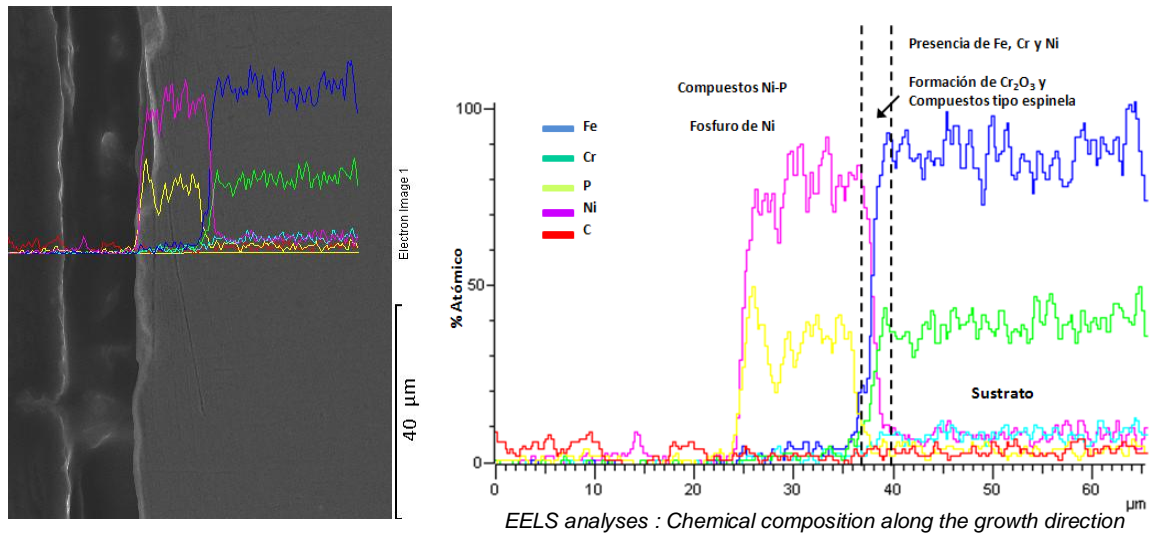


Figura 43. Micrografía SEM y Análisis en línea de la muestra con recubrimiento NiPMAAl expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

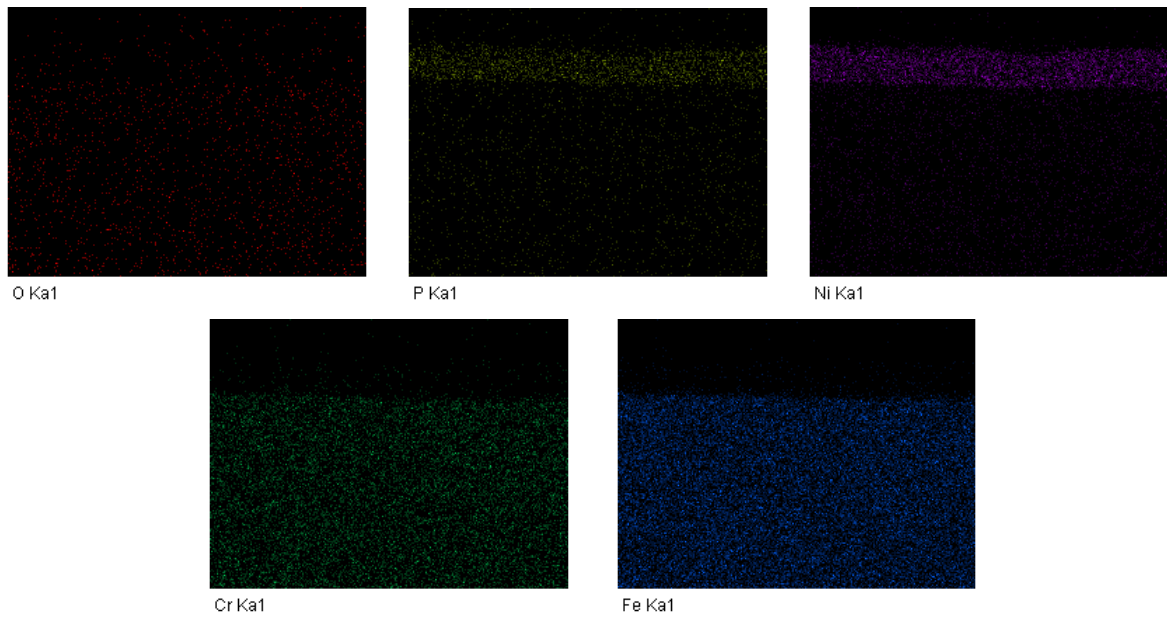


Figura 44. Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiPMAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

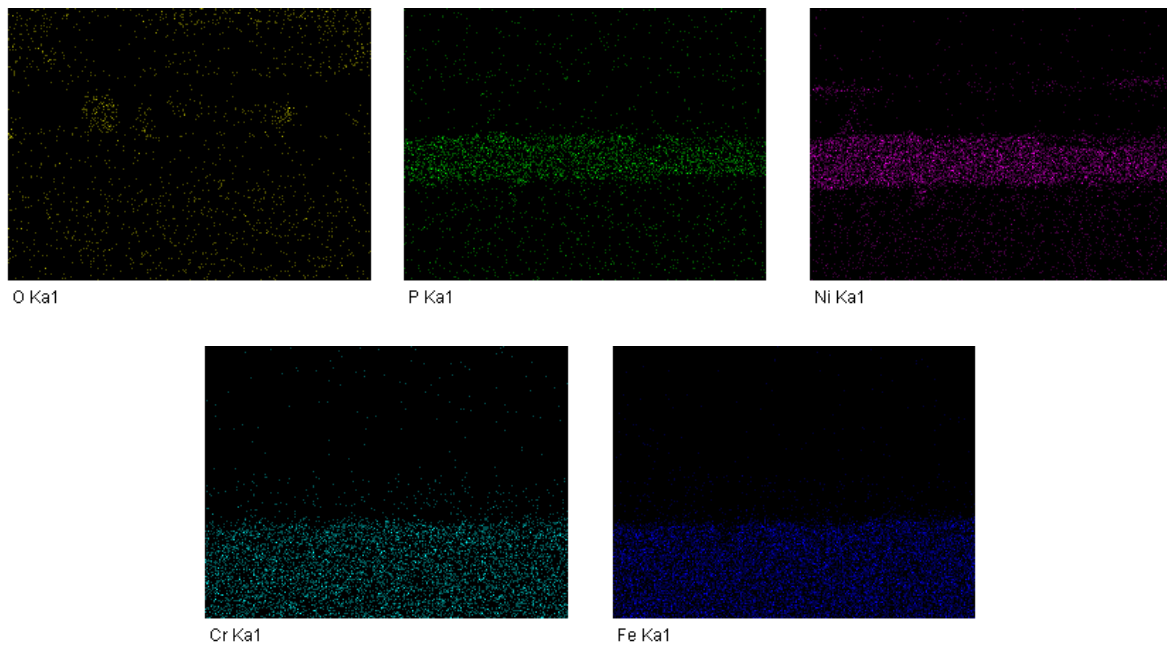


Figura 45. Mapeo de elementos presentes en la muestra de recubrimiento NiPMAAI expuesta a oxidación en aire a 700°C durante 6 horas.

De lo exhibido en las figuras de la 42 a la 45, se puede observar el contenido de carbono residual en la superficie de la muestra NiPHAAI. El recubrimiento oxidado se presenta como una película compacta compuesta por los elementos Ni, P y O principalmente, además de Fe y Cr. Se verifica la presencia de los compuestos NiO y Ni₃P.

El óxido de níquel NiO es el único óxido estable de este elemento a temperaturas elevadas. Es un óxido semiconductor tipo p no estequiométrico con déficit catiónico. El mecanismo de oxidación del níquel corresponde a la migración catiónica y electrónica formando una película sencilla. En virtud de los estados de valencia cercanos del níquel Ni²⁺ y Ni³⁺, es fácil para un electrón transferirse desde Ni²⁺ hacia Ni³⁺, invirtiendo así las cargas en los iones. Los sitios Ni³⁺ ofrecen una posición de baja energía para los e⁻, estos sitios son llamados huecos electrónicos. El oxígeno es quimiadsorbido por la atracción de un e⁻ desde la posición Ni²⁺ para formar Ni³⁺ y *hueco*. El oxígeno se ioniza para formar otro hueco y un ion Ni²⁺ reacciona con el ion O²⁻, formando una vacancia catiónica en la red [22, 25].

Es importante destacar el mecanismo de transporte del compuesto NiO, por ser éste el principal componente superficial de los recubrimientos oxidados NiP y NiP modificados. La conductividad del NiO aumenta con la presión parcial de oxígeno y con la temperatura, asimismo el número de vacancias presentes en su red. La difusión catiónica a través de las dislocaciones y fronteras de grano de este óxido, presentan un comportamiento similar de dependencia de la presión de oxígeno que para la difusión dentro de la red. Es decir los defectos en las fronteras de grano y dentro del grano para el NiO de alta pureza, son los mismos [25].

De acuerdo con la figuras correspondientes al análisis elemental a través de SEM-EDS, se aprecia que en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato se detectaron Fe, Cr y Ni; que combinados pueden formar varios tipos de óxidos y

espinelas. De acuerdo a la profundidad de la capa, se destaca que la porción en la cual estos tres elementos coinciden tiene una longitud aproximada de 3,5 μm . De los mapeos de elementos en todas las muestras, se destaca la presencia del oxígeno distribuido en las muestras analizadas. Es importante resaltar el contenido de hierro presente en las muestras analizadas, ya que en los recubrimientos codepositados con óxidos de hierro, puede fácilmente notarse su presencia; mientras que en la muestra recubierta con NiP sin modificar, no se observa una cantidad notable de este elemento.

Según los estudios de Tang et al (2000) [31], después de llevar a cabo la oxidación de varias muestras de acero AISI 304 a temperaturas superiores de 600°C, dentro de la capa de óxido formada no se halló la presencia de níquel. De lo cual puede inferirse que el níquel presente en los diferentes compuestos encontrados en los análisis de SEM-ESD y DRX, corresponde a los depósitos de NiP sin y con la adición de los óxidos de hierro.

Conforme a los resultados y con base en investigaciones anteriores, cabe resaltar varios aspectos importantes. A las condiciones de oxidación el cromo puede formar Cr_2O_3 , el cual se acumula en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato, contribuyendo al bloqueo del transporte de especies. El Cr_2O_3 puede reaccionar con el NiO para producir la espinela NiCr_2O_4 . Este compuesto se caracteriza por ser un buen bloqueador en el transporte catiónico [17, 31, 32].

Otro posible compuesto formado durante la etapa de oxidación es la espinela FeCr_2O_4 [33], la cual puede ser producto de la reacción tanto de los óxidos presentes en el recubrimiento con el cromo que hace parte del sustrato, como también por la reacción del hierro del sustrato y el cromo.

La mayoría de los óxidos divalentes interactúan a temperaturas iguales o superiores a 600°C con la hematita (Fe_2O_3) y permiten la producción de una ferrita

correspondiente a la fórmula MFe_2O_4 , en donde M para este caso, se refiere al Ni. La propagación de estas reacciones es controlada por la difusión térmica de los cationes reactantes a través de la película de ferrita, que actúa como una barrera de transporte [34, 35]. Un mejoramiento en la formación de la ferrita se atribuye a la presencia de Al_2O_3 , cuya presencia incrementa la movilidad de los cationes Ni^{2+} y Fe^{3+} . La alúmina dopante adicionada al sistema NiO/Fe_2O_3 , puede disolverse en las redes de ambos óxidos formando una solución sólida, según Kröger (1964) [36]. El compuesto finalmente formado corresponde a la espinela $NiFe_2O_4$. Debe aclararse que este mecanismo, está basado teóricamente en las características geométricas y estructurales de las redes de los óxidos de hierro (III) y de níquel (II) [34].

El NiO también reacciona con la Fe_3O_4 para formar $NiFe_2O_4$ el tipo En este tipo de espinela la distribución de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura AB_2O_4 , la cual es una característica propia de las espinelas formadas a partir de la magnetita [37]. En esta espinela el ion Ni^{2+} tiene preferencia por los sitios octaédricos y se difunde con dificultad a través de los sitios tetraédricos. Durante el proceso de oxidación es muy probable la oxidación de la magnetita a hematita y el NiO puede combinarse con ambos óxidos para formar la ferrita de níquel. La heterogeneidad del proceso de oxidación puede dar lugar a la formación de una ferrita no estequiométrica $NiFe_2O_{4-y}$.

De acuerdo con Besmann et al (2005) [38], es muy probable la existencia de la espinela $FeAl_2O_4$ a las temperaturas de trabajo en esta investigación, como resultado de la reacción entre Al_2O_3 y Fe_2O_3 .

En las muestras con contenido de magnetita puede considerarse que el efecto del óxido de hierro dopado con Al^{3+} causa un bloqueo en el transporte o elimina las trayectorias “*corto circuito*” [32]. Estas trayectorias son también conocidas como “*easy diffusion paths*”, y se refieren al transporte difusional en estado sólido que

tiene lugar a través de fronteras de grano y dislocaciones. La energía de activación requerida para la difusión a través de fronteras de grano es menor que la necesaria para la difusión a través de la red [25].

La magnetita es una espinela inversa que obedece a la forma que presenta dos posiciones cristalográficas para los átomos de hierro: una con un entorno de oxígenos tetraédricos (denominado posición A) ocupada por Fe^{3+} , y la restante con entorno octaédrico (posición B), ocupada por átomos Fe^{2+} y Fe^{3+} . Por esta razón se suele describir la fórmula de Fe_3O_4 utilizando la notación $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. [37] Los defectos dentro de este compuesto se presentan tanto en los sitios octaédricos como en los tetraédricos por lo que los cationes tienen la libertad de difundirse por cualquiera de estos dos sitios. La magnetita se oxida a hematita por encima de 400°C . La hematita presenta una estructura de desorden en la subred aniónica, por lo que sólo el oxígeno puede esperarse como ion móvil. Sin embargo hay estudios que indican la movilidad catiónica dentro de la estructura de este compuesto [22].

Los compuestos tipo espinela $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$ en los cuales los llamados “normales” como NiFe_2O_4 , tienen una distribución en la que los cationes A ocupan los sitios tetraédricos y los cationes B ocupan los octaédricos (un catión A por dos cationes B por unidad de fórmula). En la espinela “*inversa*” como la magnetita, una de la distribuciones de los cationes es que los B ocupen los sitios tetraédricos y los demás A y B remanentes ocupen los sitios octaédricos. El esquema de ordenamiento depende de la combinación particular para A y para B. Por encima de la temperatura del cero absoluto 0 K, los cationes de los sitios tetraédricos se intercambian con aquellos de los sitios octaédricos permitiendo una distribución de cationes intermedia con alta entalpía. El incremento en la entalpía es balanceado con el incremento de la entropía debido al desorden en aumento en la distribución de los cationes. Este balance permite un continuo decrecimiento del grado de orden con el incremento de la temperatura [39].

El compuesto intermetálico Ni_3Fe encontrado en los análisis de DRX realizado sobre las muestras de recubrimientos oxidados NiPHAAI y NiPMAAI, presenta una estructura ordenada a bajas temperaturas, pero a temperaturas superiores a $500^{\circ}C$, se caracteriza por su estructura desordenada. Este compuesto tiene buen potencial para su aplicación a altas temperaturas debido al bloqueo que ejerce sobre el transporte de especies iónicas, sin embargo no cuentan con buena resistencia a la fluencia y es frágil a bajas temperaturas [40].

6.6 Análisis por Espectroscopia de Impedancias en Estado Sólido (IS)

Una vez expuestas todas las muestras a oxidación en una atmósfera de aire seco a una temperatura de $700^{\circ}C$ durante 6 horas, se evaluaron las propiedades eléctricas de todos los recubrimientos con respecto a la temperatura. Posteriormente, todas las muestras fueron recubiertas con la pintura de platino por ambas caras. Una vez aplicada la pintura, las muestras deben secarse en un horno a $300^{\circ}C$ durante 20 minutos. Los compuestos de la pintura son de base orgánica, lo que garantiza su reacción química a bajas temperaturas. La película sobre la muestra se adhiere por acción del calor, y así mismo las partículas de platino emulsionadas en la pintura.

Para llevar a cabo la medición de impedancias, las muestras se disponen una a una dentro del horno celda, el cual se conecta a un potencióstato galvanostato *ACM Instrument Gill AC*. Dentro del horno celda, las muestras entran en contacto con la con el aire contenido en la cámara del equipo. El rango de temperaturas de trabajo fue de 100 a $700^{\circ}C$, tomándose los espectros cada $50^{\circ}C$. El barrido de frecuencias estuvo dentro del rango de 1 Hz hasta 10^5 Hz y con una amplitud sinusoidal aplicada de voltaje de $150mV$. Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente mediante el software *Zview*[®] (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) y todos los espectros logrados se simularon a las diferentes

temperaturas de trabajo. En la figura 46 se presenta el circuito equivalente usado para el ajuste de la mayoría de los espectros.

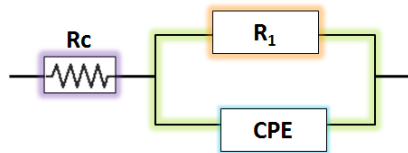


Figura 46. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia.

En el circuito, R_c representa la resistencia de contacto entre el disco de Pt y la película del recubrimiento oxidada, R_1 se asocia con la resistencia del recubrimiento oxidado y CPE es un elemento de fase constante que sustituye a la capacitancia ideal. La mayoría de los espectros se ajustaron a este modelo de circuito equivalente. Los resultados de estos ensayos se detallan a continuación.

6.6.1 Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para el recubrimiento NiP.

En estos resultados es importante enfatizar en el análisis sobre las propiedades del material macroscópicas y microscópicas, tales como la resistividad de la muestra debida a las fronteras de grano de una misma fase o la resistividad atribuida a las fronteras de grano de dos o mas fases presentes, respectivamente; como también las suspensiones de una fase dentro de otra, la porosidad y la rugosidad de la superficie del material [41].

En los espectros presentados en la figura 47, se observa claramente cómo la resistencia de la película de recubrimiento decrece rápidamente, con el incremento de la temperatura; tal como lo demuestran los diámetros de los semicírculos de los diagramas de Nyquist, haciéndose vez más pequeños.

En los espectros correspondientes al rango de temperaturas desde 300° hasta 450°C, puedo observarse una superposición de dos espectros, es decir, que las dos constantes tiempo encontradas en estos espectros, indican que se produce la activación de dos mecanismos de transporte iónico en las dos fases predominantes, presentes en la superficie del recubrimiento (NiO y Ni₃P) y también la posible acción de otras fases que intervienen en el proceso de transporte como los óxidos y espinelas discutidas en la sección 6.5.3. En el anexo 3 se presentan los diagramas de Bode correspondientes a los espectros de impedancias a estas temperaturas.

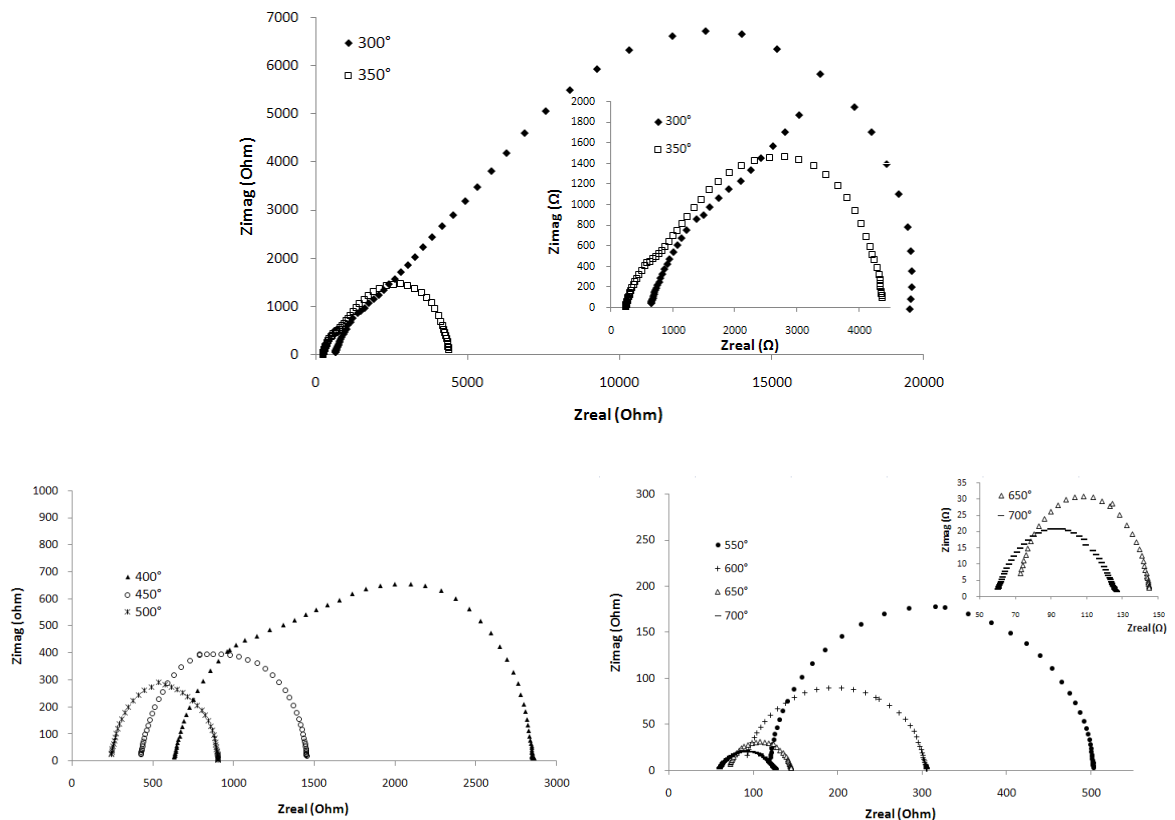


Figura 47. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiP

Este fenómeno puede explicarse a través del circuito equivalente presentado en la figura 48.

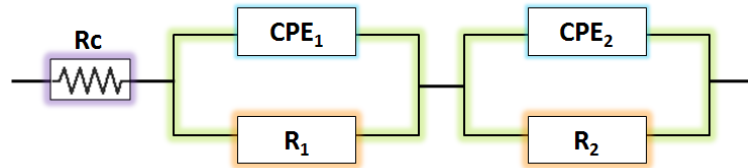


Figura 48. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos obtenidos a 300°, 350° y 400° C en el recubrimiento NiP

En el circuito de la figura 48, R_c representa la resistencia de contacto entre el disco de Pt y la película del recubrimiento oxidada, y los arreglos de elementos R_1 - CPE_1 y R_2 - CPE_2 , se asocian a cada una de las dos fases microestructurales principales presentes en la capa de recubrimiento oxidada [29]. El caso en estudio hace referencia cuando la conducción a través del grano (intragranular) y a través de las fronteras de grano son las dominantes. Es decir, la conducción a lo largo de los bordes de grano es despreciable. De acuerdo a la figura 48, R_1 - CPE_1 corresponde a R_{gb} - CPE_{gb} y R_2 - CPE_2 corresponde a R_{gi} - CPE_{gi} , haciendo referencia al transporte intragranular gi y al transporte a través de los bordes de grano gb .

De acuerdo con Cachadiña I. et al (2002) [42], en los espectros de impedancia de las muestras policristalinas hay tres contribuciones: la primera está asociada a la interfaz electrodo-muestra y puede dominar en las frecuencias más bajas; subiendo en frecuencia encontramos la contribución de la frontera de grano, y por último a frecuencias altas tenemos la del grano. De nuevo en la figura 48 y acuerdo a lo anterior se observan en los espectros correspondientes a las temperaturas de 300°, 350° y 400°C, dos arcos de impedancias superpuestos, de los cuales el arco izquierdo (en posición frente al lector) correspondiente a altas frecuencias, aumenta de tamaño con la temperatura; lo que indica que la contribución intragranular se hace mayor. En el anexo 2, se presentan los

diagramas de Bode correspondientes a estas tres temperaturas. Además se aprecia que para el rango de temperaturas entre 500° y 700°C los espectros presentan solo una constante de tiempo y se ajustan al modelo del primer circuito presentado anteriormente en la figura 46. A temperaturas superiores no es posible observar los arcos definidos, por lo que puede asumirse que la contribución intragranular domina todo el sistema.

Es importante destacar que el material en estudio es una mezcla de fases y para este sistema el transporte ocurrido en ambas, puede traslaparse en los espectros de impedancias. En el caso de un material de altísima pureza ($\geq 99.95\%$) se esperaría la aparición de dos circunferencias bien definidas sin achatamientos y ubicadas una a continuación de la otra, de las cuales podrían inferirse las propiedades eléctricas de cada fase.

Una vez obtenidos los espectros de impedancias para todas las temperaturas de trabajo, se empleó el software Zview[®] (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) como herramienta para simular los espectros obtenidos. En la tabla 18 se listan los datos obtenidos del circuito equivalente para el recubrimiento NiP a diferentes temperaturas.

En la tabla 18, R_C representa la resistencia de contacto entre el óxido y el disco de Pt, y R_{rec} corresponde a la resistencia eléctrica del recubrimiento oxidado. Mientras la resistencia de la película disminuye con el incremento de la temperatura, se observa un valor estable de las capacitancias en las temperaturas bajas hasta 450°C, luego las capacitancias aumentan su valor en varios órdenes de magnitud a temperaturas mayores, lo que indica la pérdida de la acción protectora del recubrimiento al existir mayores valores de conductividad.

Tabla 18. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiP oxidado en aire a 700° C durante 6 h.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>R_C (Ω.cm²)</i>	<i>R_{recubrimiento} (Ω.cm²)</i>	<i>CPE (F)</i>	<i>Desviación (n)</i>	<i>Chi-Squared</i>
300	622,4	20440	2,9500E-09	0,73	0,001609
350	235	5829	3,1400E-09	0,76	0,001005
400	618	2182	3,1900E-09	0,72	0,000098
450	425	1023	3,9062E-09	0,88	0,000041
500	247	650	1,5824E-08	0,94	0,000015
550	117	388	3,3663E-08	0,93	0,000012
600	47,78	218,4	6,1862E-07	0,88	0,000030
650	70,74	74,86	1,3831E-07	0,88	0,000128
700	59,02	67,55	1,1969E-06	0,7	0,000093

6.6.2 Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para los recubrimientos NiPH y NiPM

Los espectros de la figura 49 correspondientes a los ensayos de las muestras con depósitos de NiP modificados con Hematita (NiPH), presentan una disminución en la resistencia de la capa de recubrimiento oxidado con el aumento la temperatura. Se observan nuevamente dos constantes de tiempo en el proceso de transporte, destacándose la aparición de dos domos sobrepuestos en el rango de temperaturas entre 300° y 450°C. A partir de 500°C sólo se observa una constante de tiempo, lo que puede indicar que las constantes de tiempo atribuidas a los procesos de transporte para las fases presentes son similares.

En la tabla 19 se listan los datos obtenidos de los circuitos equivalentes para el recubrimiento NiPH a diferentes temperaturas. En los valores presentados en la tabla 19, puede apreciarse que la variación de la capacitancia no fue tan considerable como en el caso de los recubrimientos NiP sin modificar.

En la figura 50 se presentan los diagramas de Nyquist obtenidos de la evaluación de impedancias sobre los recubrimientos NiP modificados con Magnetita (NiPM). En los espectros obtenidos en el intervalo de temperaturas desde 300° hasta

450°C, es notorio un achatamiento pronunciado de los semicírculos, el cual se atribuye como en los casos anteriores, a la superposición de dos o más procesos difusivos con constantes de tiempo similares, atribuidas a las fases Ni₃P, NiO y demás fases encontradas. En los demás espectros se observa la disminución de la resistencia eléctrica del recubrimiento con el aumento en la temperatura. En la tabla 20 se listan los datos obtenidos a partir de la simulación mediante el software Zview[®] de los circuitos equivalentes del recubrimientos expuesto a diferentes temperaturas.

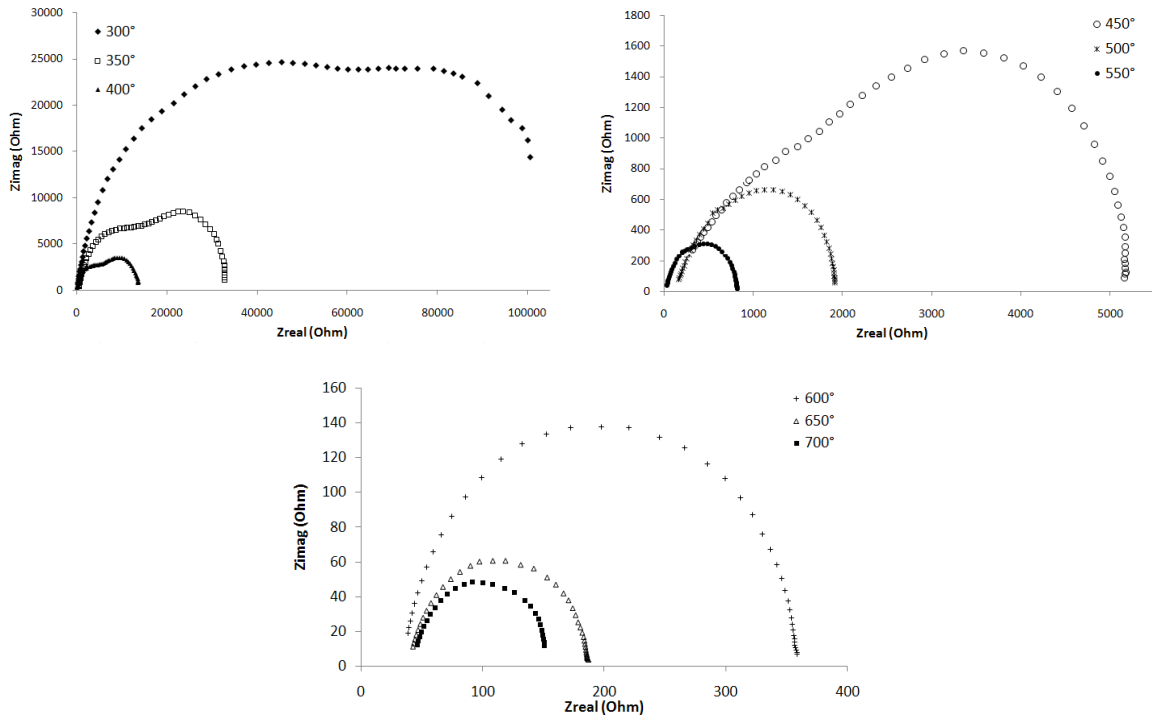


Figura 49. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiPH

Tabla 19. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPH oxidado en aire a 700° C durante 6 h.

Temperatura (°C)	R_C ($\Omega.cm^2$)	$R_{recubrimiento}$ ($\Omega.cm^2$)	CPE (F)	Desviación (n)	Chi-Squared
300	102,1	112749	1,3290E-08	0,78	0,002541
350	399,1	27473,9	5,3480E-08	0,75	0,002429
400	329	14400	2,2890E-07	0,81	0,000143
450	94,6	5213	3,0870E-07	0,79	0,000365
500	135,2	1883	4,0644E-07	0,75	0,001350
550	24,09	798,6	5,1178E-07	0,86	0,000449
600	34,817	324,5	6,0889E-07	0,91	0,000723
650	39,347	148,6	9,0740E-07	0,88	0,000816
700	43,421	112,8	9,9452E-07	0,91	0,000542

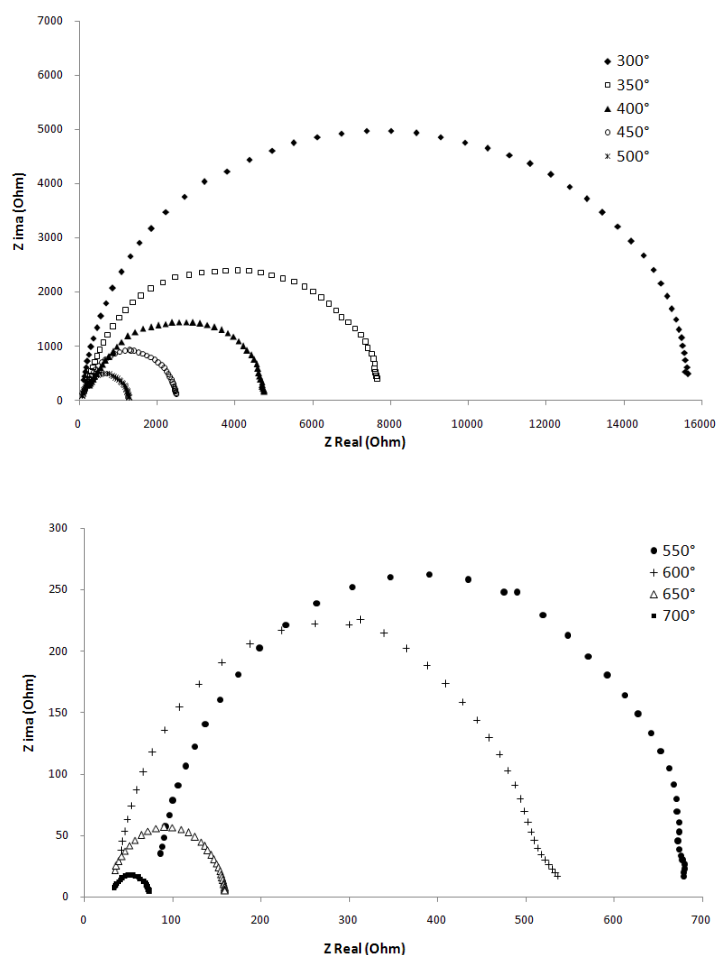


Figura 50. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiPM

Tabla 20. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPM oxidado en aire a 700° C durante 6 h.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>R_c (Ω.cm²)</i>	<i>R_{recubrimiento} (Ω.cm²)</i>	<i>CPE (F)</i>	<i>Desviación (n)</i>	<i>Chi-Squared</i>
300	140,06	21553	2,9600E-08	0,79	0,001241
350	137,40	10253	5,3200E-08	0,77	0,000451
400	87,12	4959	8,6348E-08	0,67	0,000875
450	68,76	2475	9,1013E-08	0,71	0,002003
500	58,70	1230	9,8494E-08	0,86	0,000135
550	78,03	605,7	1,7970E-07	0,91	0,005432
600	35,34	481,8	1,9632E-07	0,95	0,000092
650	26,67	133,2	3,1676E-07	0,9	0,000728
700	54,52	45,33	9,1586E-07	0,95	0,000189

De acuerdo con los resultados de la medición de impedancias reportados en los diagramas de Nyquist y en la simulación de los circuitos equivalentes para los recubrimientos NiP, NiPH y NiPM, es importante destacar que el recubrimiento con hematita presenta los mayores valores de resistencia eléctrica en todo el rango de temperaturas de experimentación. Los recubrimientos NiP y NiPM mostraron resultados muy similares.

6.6.3 Espectros de Impedancias representados en los Diagramas de Nyquist para los recubrimientos NiP codepositados con Hematita y Magnetita sintetizadas con Aluminio: NiPHBAI, NiPHAAI, NiPMBAI y NiPMAAI

En las figuras 51 y 52 se presentan los diagramas de Nyquist resultantes de la medición de impedancias correspondientes a los recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI.

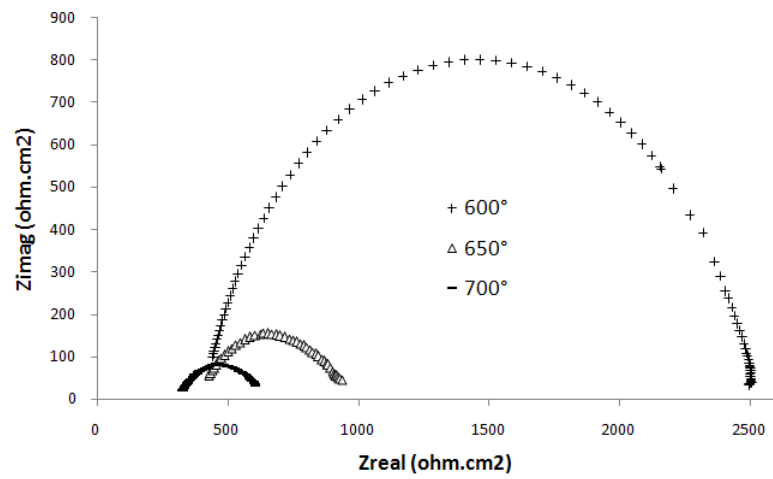
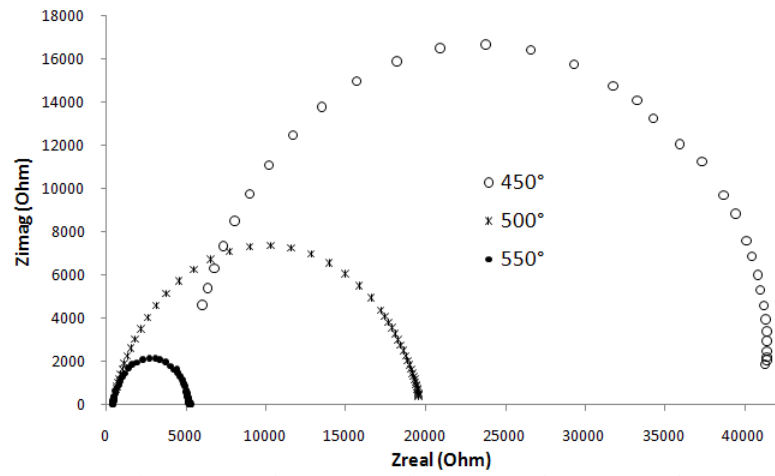
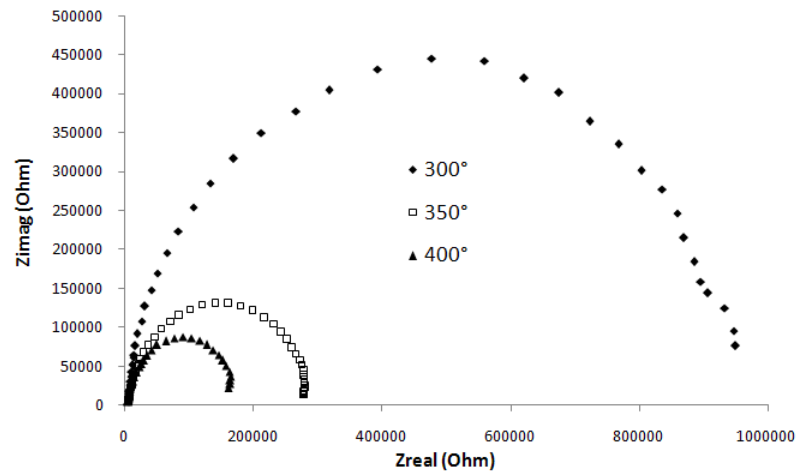


Figura 51. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPHBAI

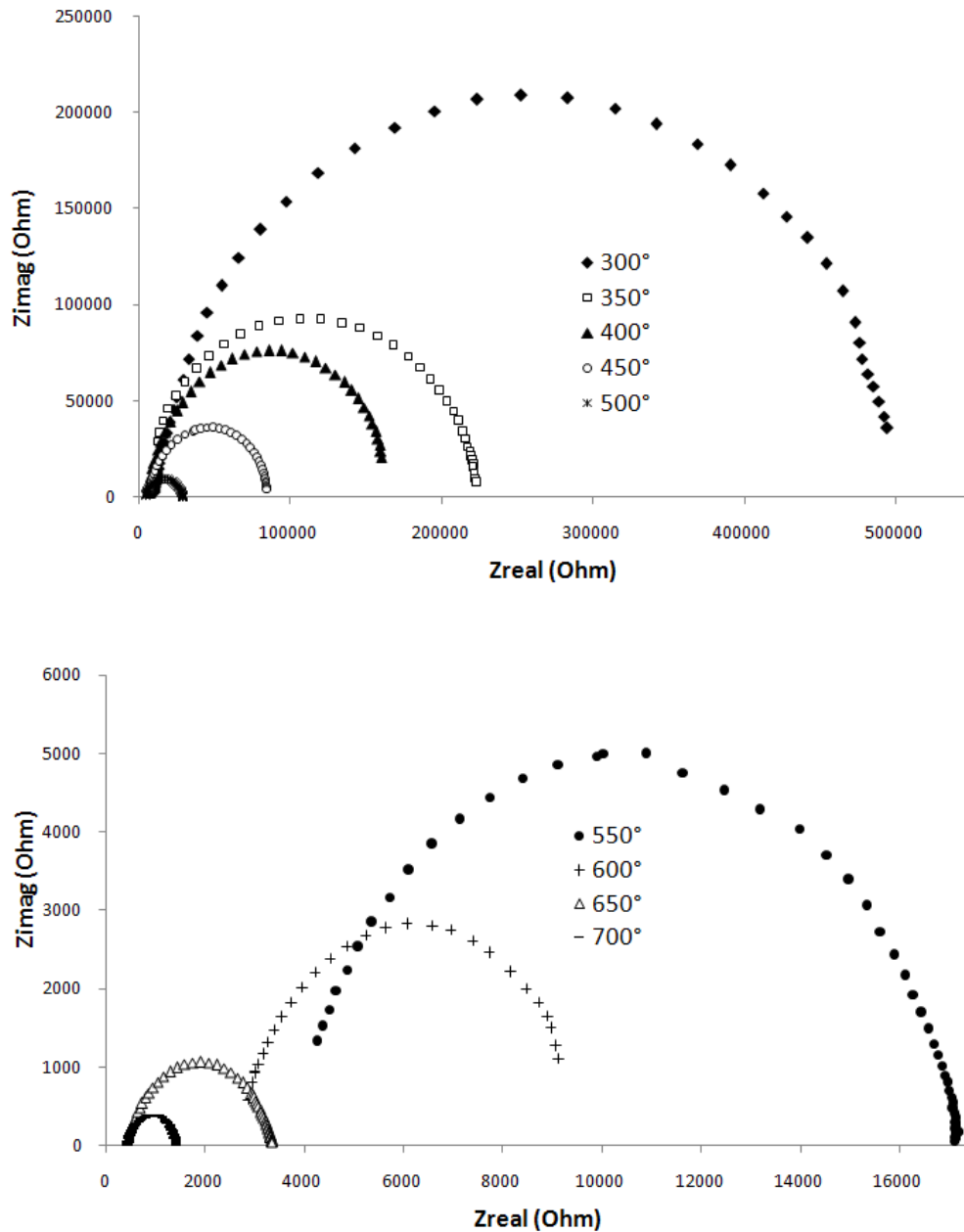


Figura 52. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPHAAI

En las tablas 21 y 22 se presentan los valores obtenidos de la simulación de los circuitos equivalentes mediante el software Zview[®], correspondientes a los espectros de impedancias derivados de las muestras NiPHBAI y NiPHAAI.

Tabla 21. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPHBAI oxidado en aire a 700° C durante 6 h.

Temperatura (°C)	$R_c (\Omega.cm^2)$	$R_{recubrimiento} (\Omega.cm^2)$	CPE (F)	Desviación (n)	Chi-Squared
300	4733	972500	1,4190E-10	0,9	0,003527
350	4621	289510	2,2310E-10	0,89	0,002480
400	3782	191700	1,3920E-10	0,91	0,001179
450	4646	37779	1,3220E-10	0,91	0,001238
500	385,4	19196	4,8270E-10	0,82	0,002794
550	396,84	4823	7,7531E-09	0,93	0,000364
600	410,3	2098	2,1518E-08	0,83	0,000756
650	698,08	571,3	6,0809E-06	0,64	0,000871
700	310	326	1,2200E-05	0,6	0,000553

Tabla 22. Datos obtenida a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPHAAI oxidado en aire a 700°C durante 6h.

Temperatura (°C)	$R_c (\Omega.cm^2)$	$R_{recubrimiento} (\Omega.cm^2)$	CPE (F)	Desviación (n)	Chi-Squared
300	8947	502010	4,1120E-10	0,87	0,002255
350	449,3	224990	3,9880E-10	0,88	0,001481
400	5705	167740	4,8370E-10	0,87	0,004002
450	5566	81876	4,9134E-10	0,87	0,001921
500	4234	24541	1,8100E-09	0,85	0,000967
550	3603	13636	2,5430E-09	0,8	0,000753
600	2706	7178	1,2507E-07	0,83	0,003039
650	405,3	2942	4,3736E-07	0,78	0,004308
700	421,5	999,9	4,4963E-07	0,81	0,002069

En las figuras 53 y 54 se presentan los diagramas de Nyquist resultantes de la medición de impedancias correspondientes a los recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI.

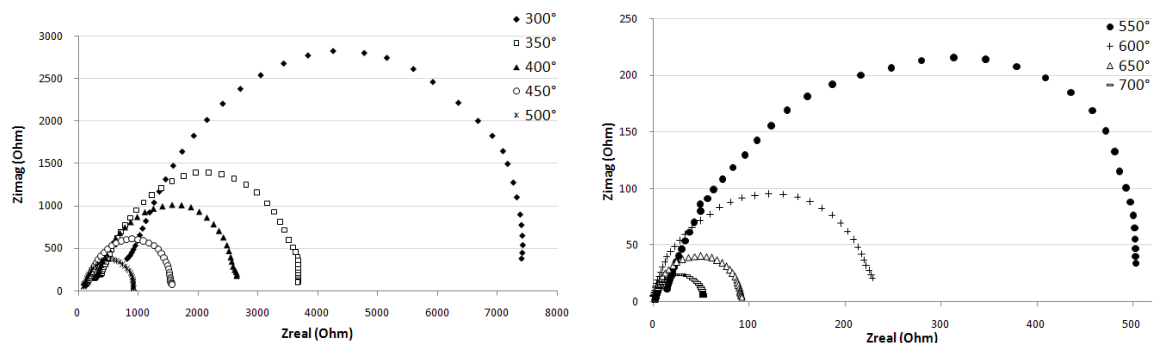


Figura 53. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPMBAI

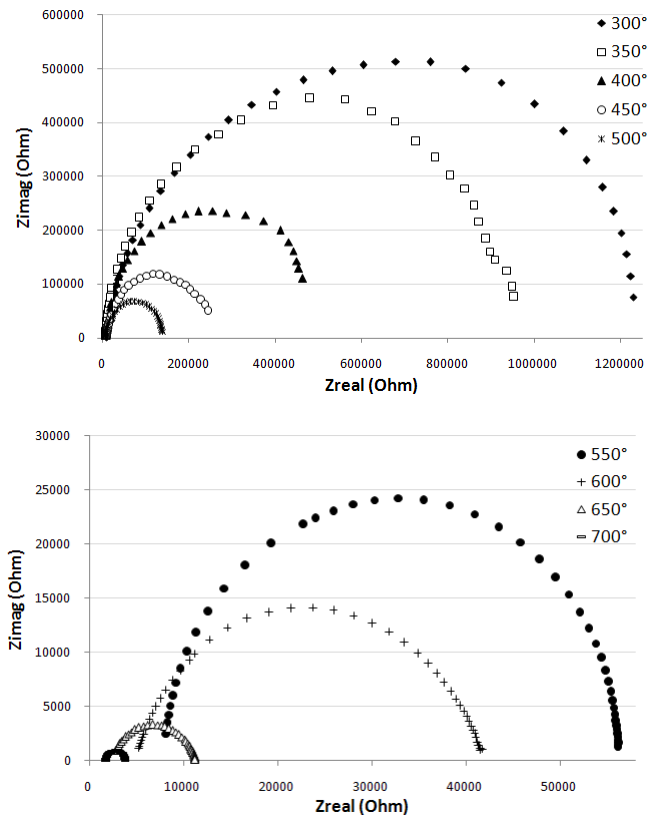


Figura 54. Espectros de impedancias obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700°C sobre el recubrimiento de NiPMBAI

En las tablas 23 y 24 se presentan los valores obtenidos de la simulación de los circuitos equivalentes mediante el software Zview[®], correspondientes a los espectros de impedancias derivados de las muestras NiPMBAI y NiPMAAI.

Tabla 23. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPMBAI oxidado en aire a 700°C durante 6h.

Temperatura (°C)	$R_C (\Omega.cm^2)$	$R_{recubrimiento} (\Omega.cm^2)$	CPE (F)	Desviación (n)	Chi-Squared
300	719	7338	2,3771E-07	0,79	0,003473
350	321,2	3551	2,4835E-07	0,8	0,004060
400	222,7	2627	3,2986E-07	0,79	0,003595
450	109,4	1554	2,9930E-07	0,81	0,002501
500	75,53	889,8	4,0407E-07	0,86	0,001571
550	9,27	559,2	4,5582E-07	0,77	0,005152
600	2,2907	237,4	1,4817E-06	0,87	0,004446
650	1,0291	91,93	1,8806E-06	0,93	0,000125
700	2,057	51,88	2,7306E-06	0,95	0,000098

Tabla 24. Datos obtenidos a partir de la simulación de los circuitos equivalentes correspondientes a las mediciones de impedancias sobre la muestra de NiPMAAI oxidado en aire a 700°C durante 6h.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>R_C (Ω.cm²)</i>	<i>R_{recubrimiento} (Ω.cm²)</i>	<i>CPE (F)</i>	<i>Desviación (n)</i>	<i>Chi-Squared</i>
300	7954	1340000	1,5000E-10	0,81	0,002839
350	5883	975050	1,4630E-10	0,91	0,003847
400	6692	525690	3,2680E-10	0,85	0,009851
450	7293	283870	4,9260E-10	0,87	0,007618
500	4653	142470	2,2310E-10	0,9	0,000823
550	6911	51040	3,6190E-10	0,88	0,005020
600	4978	36627	1,6060E-09	0,84	0,000409
650	2350	8973	3,4840E-09	0,79	0,007605
700	1771	2129	2,3504E-07	0,89	0,001928

De los resultados obtenidos a partir de las mediciones de impedancias en el rango de temperaturas de 300° a 700°C y de la simulación de los respectivos circuitos equivalentes para las muestras de NiPHBAI, NiPHAAI, NiPMBAI y NiPMAAI; se pueden destacar diversos aspectos.

En primer lugar, es notable la influencia que tiene sobre la resistencia eléctrica de los recubrimientos el contenido de aluminio. Las muestras denominadas de “Alto contenido de Aluminio” NiP - HAAI y MAAI mostraron valores altos de resistencia eléctrica, siendo el recubrimiento con magnetita el de más alto valor, por lo que puede concluirse que este material es el de mejor desempeño a altas temperaturas. Según lo anterior podría esperarse que la muestra con el recubrimiento de NiPMBAI presentara mejores resultados que el recubrimiento con hematita y con bajo contenido de aluminio. Sin embargo, los resultados reflejan un desempeño superior por parte del recubrimiento codepositado con hematita. Este comportamiento se asemeja al obtenido en los recubrimientos con hematita y magnetita sin la presencia de aluminio.

De acuerdo a los análisis SEM-EDS realizados sobre la superficie de los recubrimientos, todas las muestras presentan los compuestos de NiO y Ni₃P en cantidad considerable. De acuerdo a los análisis SEM-EDS del corte transversal

de las muestras, el espesor de la capa de compuestos tipo espinela para las muestras de NiP, es menor que para las muestras codepositadas con óxidos de hierro. En todas las muestras es posible encontrar una capa de Cr_2O_3 formada en la interfaz del recubrimiento y el sustrato. Esta capa de óxido reacciona químicamente con el NiO presente para formar la espinela NiCr_2O_4 . Es posible también encontrar el compuesto FeCr_2O_4 a partir de la reacción de oxidación del sustrato, pero este compuesto podría estar en menor cantidad dentro de la capa de recubrimiento oxidado correspondiente a las muestras de NiP, que en aquellas muestras con contenido de óxidos de hierro (hematita o magnetita).

En cuanto a los recubrimientos con hematita, que de acuerdo a las referencias consultadas, es posible encontrar la presencia de espinelas como la ferrita de níquel NiFe_2O_4 , producto de la reacción entre Fe_2O_3 y NiO. Esta ferrita formada tiene carácter de tipo barrera por lo que controla la difusión catiónica a través de ésta. Además aunque el catión Al^{3+} no fue detectado en ninguno de los análisis realizados de caracterización, se conoce de su presencia. Siendo el aluminio un elemento bastante reactivo y cuyo óxido presenta una energía libre bastante negativa haciéndolo un compuesto estable termodinámicamente a presión atmosférica, debe resaltarse la influencia de su contenido en la formación de la espinela NiFe_2O_4 [ref 7], siendo la alúmina el agente precursor del incremento de la movilidad catiónica (Ni y Fe). Sumado a lo anterior, la hematita puede interactuar con la alúmina para formar FeAl_2O_4 . A mayor contenido de aluminio, mayor formación de estos tipos de espinela.

En las muestras con magnetita se considera que el efecto que tiene el dopaje con Al^{3+} , el cual bloquea el transporte o remueve las trayectorias de corto circuito [32]. A mayor cantidad de alúmina, es posible que este bloqueo aumente traducándose en una resistencia mayor al transporte de especies causante de la degradación de la película de recubrimiento. Según los resultados que demuestran que los recubrimientos de NiP codepositados con magnetita sintetizada con alta cantidad

de aluminio (NiPMAAI) presentan los mayores valores de impedancia, puede atribuirse a que el transporte a través de las trayectorias de corto circuito es el que predomina en todas las muestras. Aunque las muestras con hematita contengan mayor cantidad de especies de espinelas, es posible que esta característica no sea la mejor, ya que este tipo de compuestos traen consigo sus propios defectos de red, en especial vacancias catiónicas, y la suma de todos éstos puede representar la pérdida de carácter protector de la película de recubrimiento.

Otro detalle que debe ser resaltado son los errores en la medición como consecuencia de la no uniformidad de la superficie de los recubrimientos, que a nivel microscópico presentan “gaps” o espacios vacíos que afectan los valores obtenidos. Aunque debe recalcar que este tipo de medición es bastante rápida debido a la estabilidad del sistema por tratarse de fase sólida, difiere de los sistemas electroquímicos líquidos en los cuales en ocasiones, el sistema no logra estabilizarse sino después de transcurridos 60 minutos, hasta incluso 120 o más.

En cuanto a los valores obtenidos, en la literatura no se encuentra un estudio referente a la medición de impedancias en estado sólido sobre este tipo de materiales. Sin embargo, existen estudios realizados sobre películas de óxido de níquel evaluadas hasta 700°C [8], en las cuales se reportan valores de resistencia eléctrica a 700°C de la capa de óxido de 131 Ohm. Este valor es mayor que los obtenidos en esta investigación sobre los recubrimientos de NiP, NiPM y NiPMBAI a la misma temperatura, e igual al reportado por el recubrimiento de NiPH. Sin embargo; los recubrimientos de NiPHBAI, NiPHAAI y NiPMAAI lo superan ampliamente. Esto puede atribuirse a la presencia de los demás óxidos en las muestras y su influencia sobre la reducción del transporte de especies a través de la película de recubrimiento.

6.6.4 Análisis comparativo de los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de los espectros de impedancias evaluados a diferentes temperaturas en los recubrimientos NiP y NiP modificados.

En las figuras 55, 56 y 57; se presentan los espectros de impedancias obtenidos representados en los diagramas de Niquist, para todos los recubrimientos estudiados a las temperaturas de 300°, 500° y 650°.

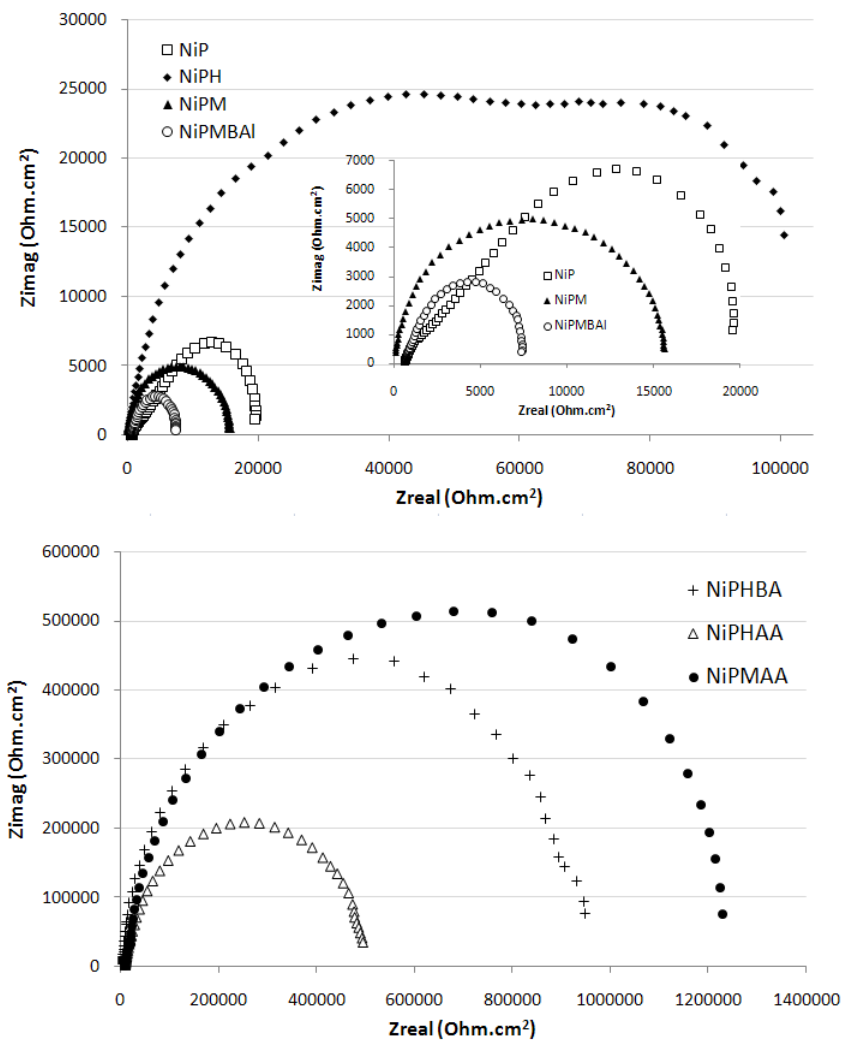


Figura 55. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 300°C.

En la figura 55 pueden observarse los diagramas de Nyquist obtenidos en todas las muestras evaluadas a 300°C. Los recubrimientos con hematita mostraron los mayores tamaños de semicírculos en los espectros, junto con el correspondiente a la muestra NiPMAAI que mostró tener el mayor valor de impedancia. Aunque el desempeño de la muestra con magnetita y alto contenido de aluminio fue el mejor, el recubrimiento NiPMBAl mostró el menor valor de impedancia de todos los recubrimientos, incluso por debajo del recubrimiento de NiP sin modificar.

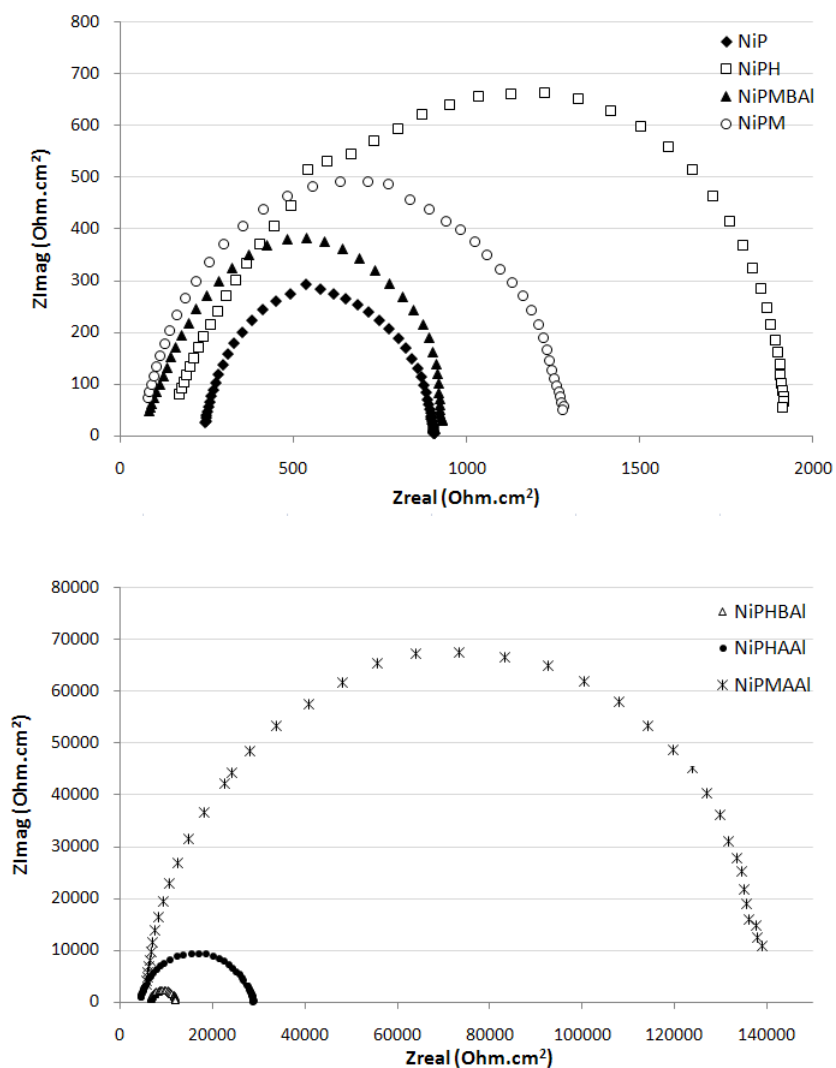


Figura 56. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 500°C.

En la temperatura de 500°C se observa que el recubrimiento de NiPMAAI conserva las mejores propiedades eléctricas, y esta vez es el recubrimiento NiP el de menor valor de impedancia. En los recubrimientos codepositados con hematita se puede apreciar la influencia del contenido de aluminio para el cual, mientras la muestra con hematita con alto aluminio presentó la mayor impedancia, el recubrimiento sin aluminio tuvo el menor valor registrado.

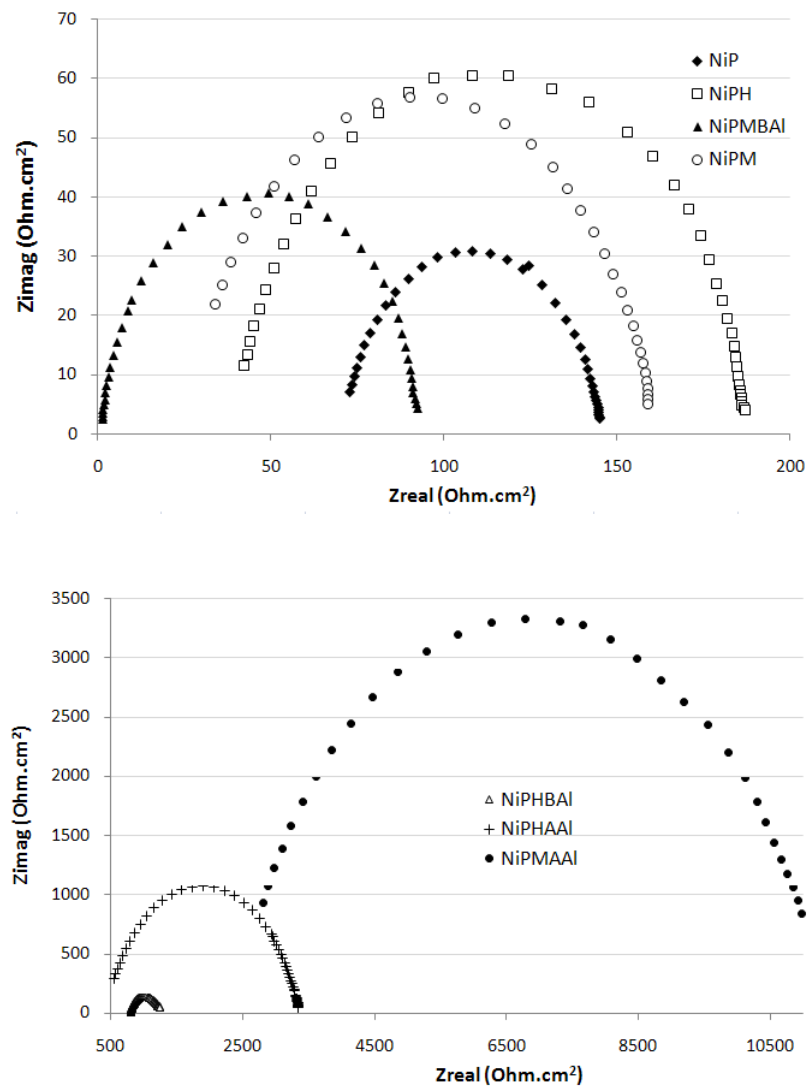


Figura 57. Diagramas de Nyquist de los recubrimientos evaluados obtenidos a 650°C.

A la temperatura evaluada de 650° C, el comportamiento de los espectros es similar al observado en los espectros anteriores.

6.7 Evaluación de la conductividad eléctrica de los recubrimientos NiP y NiP modificados, después de oxidados a 700° C por seis horas en aire seco.

La determinación de los valores de conductividad eléctrica (σ_{ele}) se efectuó a partir de la información aportada por los espectros de impedancias de cada uno de los recubrimientos oxidados de acuerdo a la ecuación:

$$\sigma_{ele} = \frac{L}{R_{rec} * A}$$

En donde L : espesor del recubrimiento (m), A : área de contacto del recubrimiento (m^2) = 0,000113 y R_{rec} : resistencia eléctrica del recubrimiento.

Los espesores considerados para este cálculo fueron los obtenidos en cada una de las muestras después de realizar la deposición de los recubrimientos, debido a que no hubo una variación significativa en la masa de las muestras después de la oxidación. En la tabla 25 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos a partir de los resultados de medición de impedancias y de las propiedades eléctricas de los recubrimientos con el aumento de la temperatura.

En los valores presentados en la tabla, se puede apreciar la tendencia general de todas las muestras evaluadas, a aumentar su conductividad con el incremento de la temperatura. Como se observa para cada una de las temperaturas de experimentación, los valores de las conductividades más altas fueron para las muestras de NiP y NiPMBAI.

Tabla 25. Valores de conductividad eléctrica de los recubrimientos de NiP y NiP modificados, obtenidos de los ensayos de impedancias en estado sólido recubrimientos oxidados.

Muestra	Conductividad eléctrica ($\Omega^{-1}m^{-1}$)								
	300°C	350°C	400°C	450°	500°C	550°C	600°C	650°C	700°C
NiP	1,02E-05	5,00E-05	6,96E-05	1,37E-04	2,20E-04	3,96E-04	7,48E-04	1,37E-03	1,57E-03
NiPH	1,53E-06	4,70E-06	1,13E-05	2,99E-05	8,06E-05	1,88E-04	4,31E-04	8,25E-04	1,02E-03
NiPM	6,32E-06	1,32E-05	2,84E-05	5,40E-05	1,06E-04	1,99E-04	2,52E-04	8,49E-04	1,35E-03
NiPHBAI	1,47E-07	5,17E-07	9,19E-07	4,39E-06	1,15E-05	2,65E-05	5,52E-05	1,10E-04	2,28E-04
NiPHAAI	3,30E-07	7,23E-07	1,02E-06	2,21E-06	7,64E-06	1,60E-05	2,14E-05	6,29E-05	1,42E-04
NiPMBAI	2,11E-05	4,25E-05	5,89E-05	9,98E-05	1,68E-04	3,10E-04	6,83E-04	1,69E-03	1,81E-03
NiPMAAI	1,25E-07	1,62E-07	3,25E-07	6,67E-07	1,19E-06	3,18E-06	4,77E-06	2,38E-05	5,72E-05

En la figura 58 se presenta la relación conductividad vs temperatura de todas las muestras.

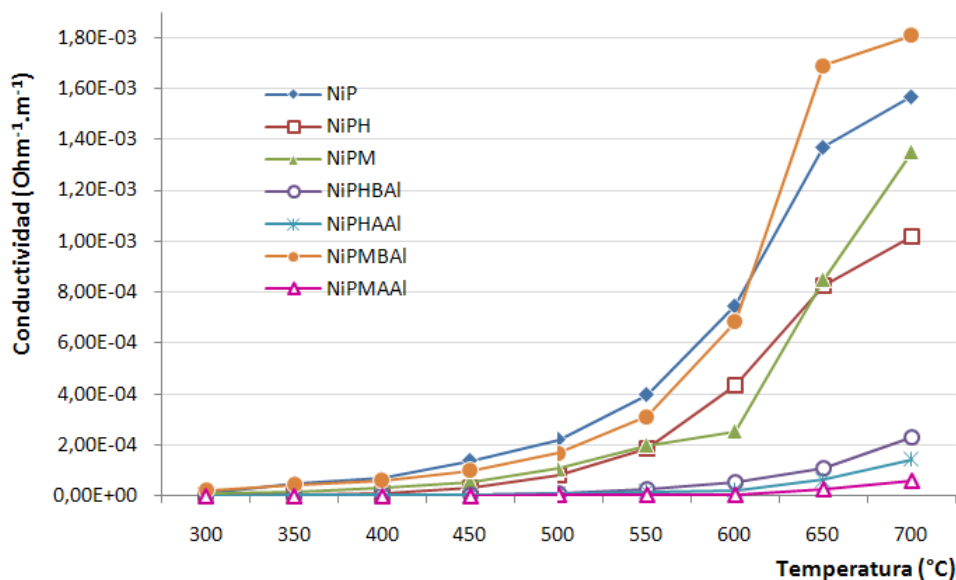


Figura 58. Conductividad eléctrica vs Temperatura, de los recubrimientos NiP y NiP codepositados con magnetita y hematitas modificadas, oxidados en aire seco a 700°C por 6h.

De la gráfica presentada en la figura 58, puede observarse la tendencia general de todos los recubrimientos hacia el aumento de la conductividad eléctrica con el

incremento en la temperatura. Es interesante apreciar un cambio de pendiente aproximadamente a una temperatura de 500°C. Este cambio se debe a la activación de algún mecanismo o de varios mecanismos de transporte al tiempo, en el proceso de difusión térmica dentro de los recubrimientos oxidados; atribuidos a los diferentes óxidos presentes en película. Esto se analiza con más detalle al calcular las energías de activación. El cambio de pendiente más notorio se presentó sobre los recubrimientos NiP y NiPMBAI.

6.8 Determinación de la energía de activación recubrimientos NiP y NiP modificados, después de oxidados a 700°C por seis horas, en aire seco.

La relación de la conductividad eléctrica con la temperatura generalmente obedece a una correspondencia. La dependencia de la conductividad eléctrica de la temperatura sigue a menudo una relación de Arrhenius. La conductividad dc fue calculada a partir de medidas de impedancia con el método usual: la resistencia R del recubrimiento es obtenida del intercepto de la curva $Z_{\text{Imag.}}$ vs Z_{Real} , con el eje real. Así se obtiene la conductividad del material, como un gráfico de $\ln(\sigma T)$ vs. T^{-1} . La relación entre la conductividad y la temperatura se caracteriza por la energía de activación E_a . Usando la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación:

$$\ln \sigma = \ln \sigma^\circ - E_a/RT$$

En donde,

σ° : constante pre-exponencial para la conducción eléctrica

R : constante universal de los gases = $86 \times 10^{-6} \text{ eV.K}^{-1}$

E_a es la energía de activación.

La energía de activación proporciona información importante en el entendimiento de los procesos de transporte que tienen lugar en las fases presentes (óxidos,

espinelas y compuestos intermetálicos). Esta variable se relaciona de manera directa con la difusión iónica dentro de las fases presentes y permite dilucidar los mecanismos de transporte dentro del óxido.

En las figuras 59, 60 y 61; se presentan las gráficas de Arrhenius obtenidas a partir de las propiedades eléctricas medidas a través espectroscopia de impedancias sobre los recubrimientos NiP y NiP modificados con hematita y magnetita modificadas con aluminio.

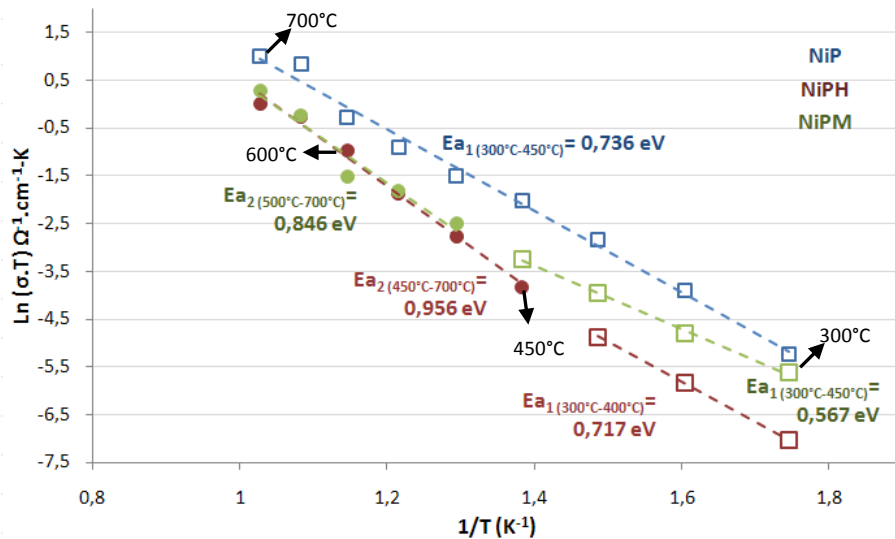


Figura 59. Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiP, NiPH y NiPM.

En la figura 59 se presentan las relaciones de Arrhenius para los recubrimientos NiP, NiPH y NiPM; halladas de acuerdo a sus propiedades eléctricas en el rango de temperaturas entre 300° y 700°C.

En esta figura se observa que el recubrimiento NiP presenta un valor de energía de activación (Ea) igual a 0,736. En los recubrimientos de NiPH y NiPM, se aprecian dos valores de Ea. La primera energía de activación es atribuida a la contribución por parte de la conducción superficial o “easy diffusion paths” a través

de los bordes y des uniformidades en las muestras (este comportamiento hace referencia a las fugas de corriente). La conducción superficial se adjudica a la migración de especies cargadas (O^{2-} , OH^- , H^+) sobre la superficie de la muestra. Otra posible causa de la conducción superficial es la movilidad de vacancias en el óxido [29]. El segundo valor de energía de activación se atribuye al transporte a través de las fronteras de grano y trayectorias intragranulares, los cuales dominan los mecanismos de transporte a temperaturas superiores. En el recubrimiento NiPH se encontraron valores de energía de activación mayores a los reportados por las muestras con recubrimientos NiP y NiPM.

El recubrimiento NiPM presentó una energía de activación un poco más baja (0,567 eV). Es decir que para activar la difusión iónica se necesitaría menor cantidad de energía. Esta afirmación estaría acorde con los resultados obtenidos mediante espectroscopia de impedancias.

En la figura 60 se presentan las relaciones de Arrhenius para los recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI, determinadas a partir de sus propiedades eléctricas mediante el análisis de impedancias en el rango de temperaturas entre 300° y 700°C.

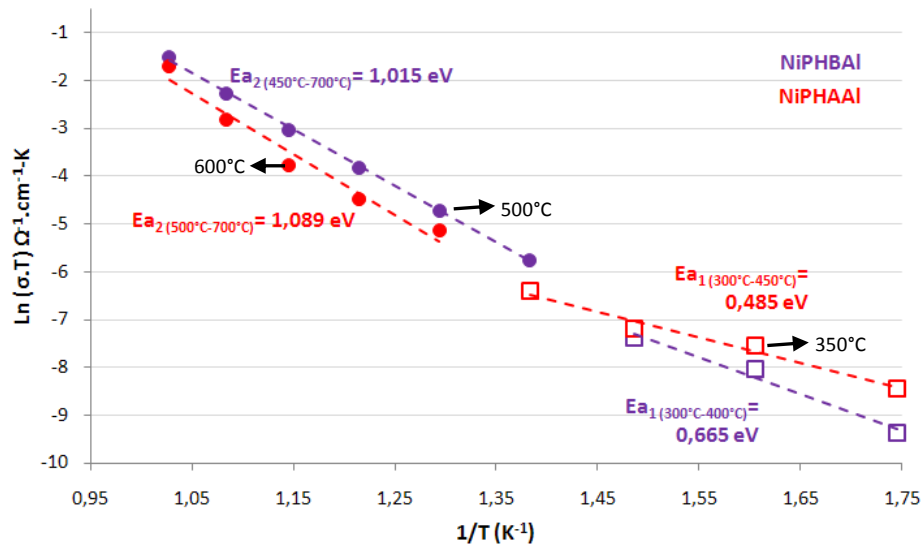


Figura 60. Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAI.

Los recubrimientos NiPHBAI y NiPHAAl presentaron dos valores de energía de activación representados en dos comportamientos bien definidos, pero en intervalos de temperaturas diferentes. El recubrimiento con bajo contenido de aluminio mostró valores de energía de activación mayores a bajas temperaturas; sin embargo, a temperaturas superiores el recubrimiento con alto contenido de aluminio mostró mayor valor de E_a , esto significa que se requiere de mayor energía por parte de las especies para difundirse dentro de la película de NiPHAAl.

En la figura 61 se pueden observar las relaciones de Arrhenius para los recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI; halladas a partir de sus propiedades eléctricas determinadas mediante el análisis de impedancias en el rango de temperaturas entre 300° y 700°C.

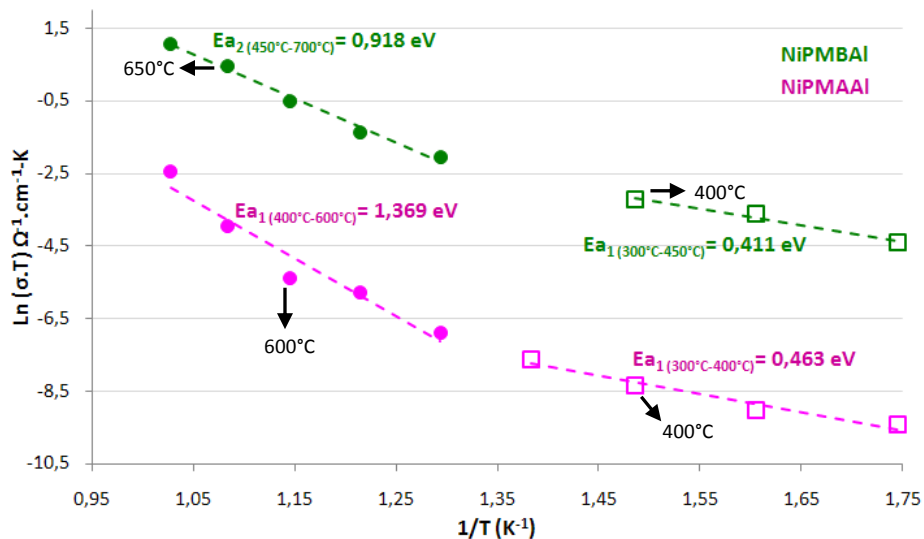


Figura 61. Relación de Arrhenius hallada para los recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI.

En la figura 61 puede observar que los recubrimientos NiPMBAI y NiPMAAI presentaron, como en los casos anteriores, dos valores de energía de activación. En cuanto al recubrimiento de NiPMAAI se observa un comportamiento muy interesante, puesto que es la película con el mayor valor de E_a a altas

temperaturas, lo que puede confirmarse en los diagramas de Nyquist para este recubrimiento y en los datos de conductividad calculados.

Del análisis anterior se puede inferir que los recubrimientos NiP presentan solo un valor de energía de activación que se atribuye a las contribuciones sumadas de los compuestos NiO y Ni₃P presentes de acuerdo a los análisis SEM, y a la posible formación de Cr₂O₃ que contribuye a la producción de NiCr₂O₄. Los recubrimientos modificados con óxidos de hierro sin aluminio presentaron valores superiores de Ea a altas temperaturas lo que podría indicar su mejor desempeño.

Los recubrimientos codepositados con óxidos sintetizados con aluminio, mostraron los mayores valores de Ea. A mayor cantidad de aluminio, mayores valores de Ea. La presencia de dos valores de Ea, pueden atribuirse a las contribuciones sumadas de los compuestos NiO y Ni₃P presentes de acuerdo a los análisis SEM y a la altamente presumible existencia de Cr₂O₃, NiCr₂O₄, FeCr₂O₄ y FeAl₂O₄; en la interfaz del recubrimiento y el sustrato metálico.

En términos generales de la investigación se pueden destacar los siguientes aspectos como los más relevantes:

- *Los recubrimientos NiP modificados, presentaron valores de energía de activación similares en dos rangos de temperatura definidos entre 300°-450° C y 500°-700° C. Los valores oscilaron entre 0,4 y 0,7 eV a bajas temperaturas de experimentación y entre 0,8 y 1,4 para altas temperaturas. Este comportamiento responde a un mecanismo de activación térmica tipo Arrhenius para todos los recubrimientos por encima de 300°C. Los recubrimientos NiP mostraron una energía de activación con un valor constante en todas las temperaturas de experimentación. Este comportamiento tiene su explicación al observar los resultados obtenidos a partir de los ensayos de caracterización DRX y EDS-SEM. En los*

difractogramas DRX, se observaron dos fases dominantes en todos los recubrimientos oxidados, el Ni_3P y el NiO , y además debe destacarse la presencia de otras posible fases dentro de la película oxidada tales como Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$ y Ni_3Fe ; cuya presencia se atribuye a la composición del acero, a la presencia de los óxidos de hierro y a la modificación de estos óxidos con aluminio. A estos compuestos se les adjudican los diferentes comportamientos eléctricos de todas las películas evaluadas.

- *La presencia de otras fases puede repercutir, según las discusiones de otros autores, en el transporte de especies iónicas en la capa de recubrimiento, retardando su degradación a temperaturas elevadas, y convirtiéndolo en un material protector. Es clara la influencia del contenido de aluminio en las películas, lo que demuestra que a mayor contenido es mejor su comportamiento eléctrico, es decir, altos valores de impedancia y bajas conductividades al aumentar la temperatura.*

- *La hematita como material modificador de los recubrimientos NiP , tiene buenos efectos en cuanto a la uniformidad de la película y a su protección, sin embargo fueron los recubrimientos con magnetita y alto contenido de aluminio los que tuvieron los mayores valores de impedancia, bajas conductividades eléctricas y alta energía de activación a temperaturas elevadas. Podría esperarse del mismo modo, haber encontrado que las muestras de $NiPMBAl$ tuvieran mejores propiedades eléctrica que las exhibidas durante la experimentación, sin embargo se debe resaltar que este recubrimiento no tuvo buena adherencia, ya que después de los ensayos de oxidación muchas zonas pequeñas de la película se desprendieron, lo que también ocurrió sobre las muestras de NiP con magnetita y sin la presencia de aluminio.*

7 CONCLUSIONES

La técnica de espectroscopia de impedancia en estado sólido aplicada durante la investigación, permitió determinar que los recubrimientos NiP obtenidos vía *electroless* y codepositados con óxidos de hierro sintetizados con aluminio, presentan mayor resistencia al transporte de especies iónicas en una atmósfera de aire seco, en el rango de temperaturas entre 300° y 700°C; en comparación con los recubrimientos NiP sin modificar. Las películas de NiP codepositadas con magnetita sintetizada con aluminio, mostraron el menor valor de conductividad eléctrica en todas las temperaturas analizadas. Así mismo, los recubrimientos NiP codepositados con hematita mostraron buenos resultados; sus valores de conductividad determinados respecto al aumento de las temperaturas, incrementaron conforme a la disminución del contenido de aluminio, obteniéndose los más altos en las muestras en ausencia del elemento dopante. Esto permitió comprender la influencia positiva que representa el dopaje de los óxidos de hierro con aluminio, sobre las propiedades eléctricas de los recubrimientos NiP modificados.

El proceso de transporte ocurrido dentro de la película de recubrimiento oxidado se puede dividir en dos subprocesos claramente definidos dependientes de la temperatura. Entre 300 °C y ~400-450 °C, se presenta un mecanismo de transporte en el cual predominan las contribuciones de los diferentes mecanismos de conducción superficial a través de irregularidades y bordes de las muestras, ocurridos por la migración de O^{2-} sobre la superficie de las películas y la presencia de vacancias en esta zona. Este primer mecanismo se caracterizó por los valores de E_a comprendidos en el intervalo de 0,4 y 0,7 eV. El otro proceso de transporte ocurre entre ~450°-500° y 700° C, cuyas energías de activación presentaron valores entre 0,9 y 1,7 eV. Este mecanismo de difusión se atribuye a que en

mayor grado se presenta la conducción de especies a través de las fronteras de grano y el volumen del grano (conocida como difusión intragranular).

De acuerdo con los análisis DRX y SEM-EDS superficiales la matriz del recubrimiento está compuesta principalmente por NiO, y en considerable menor proporción por Ni₃P. Sin embargo, la presencia de los compuestos que son producto de la oxidación del recubrimiento y de los óxidos dopados con aluminio, además de la existencia de posibles reacciones químicas entre los óxidos del recubrimiento y los componentes del sustrato oxidado para formar espinelas y compuestos intermetálicos, se constituye una mezcla de fases suspendidas en la matriz del recubrimiento justo en la interfaz con el acero, cuya presencia se puede considerar como un beneficio sobre las propiedades protectoras del recubrimiento puesto que cada uno de estos compuestos aporta un mecanismo de bloqueo al transporte de especies catiónicas y aniónicas (oxígeno) dentro de la red del recubrimiento.

A partir de los resultados obtenidos de los ensayos realizados sobre las muestras de películas NiP y NiP modificadas, puede destacarse la efectividad de la codeposición de estos recubrimientos con óxidos de hierro dopados con aluminio, de acuerdo a los beneficios encontrados en el mejoramiento de sus propiedades protectoras. Por esta razón se puede afirmar que los recubrimientos NiP depositados con magnetitas y hematitas sintetizadas con aluminio, presentan buenas características protectoras a elevadas temperaturas y representan una buena opción para su aplicación sobre piezas de acero AISI SAE 304 empleadas en ambientes oxidantes a altas temperaturas.

8

RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos del presente trabajo de investigación se recomienda:

- Caracterizar las fases presentes en el recubrimiento oxidado con la finalidad de describir exactamente las reacciones químicas y los productos de oxidación, para definir un mecanismo único de transporte de especies en este tipo de recubrimientos. Una vez caracterizadas las fases se podrían realizar mediciones de impedancias en estado sólido sobre cada uno de éstos compuestos por separado sintetizados individualmente, para obtener las propiedades eléctricas de cada uno de ellos y así comprender un poco más la traslapación de mecanismos como se observa en los diagramas de Nyquist en esta investigación.

- Evaluar el desempeño a alta temperatura de los recubrimientos NiP modificados sobre otras aleaciones, como aceros de baja aleación usados comúnmente en la industria.

- Realizar nuevamente esta investigación sobre las películas NiP modificadas para evaluar su comportamiento en atmósferas reductoras de tipo CO/CO₂, sulfidantes y nitrogenadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Schutze, M. Corrosion Resistance at Elevated Temperaturas in Highly Agressive Environments. Corrosion-resistant materials for extreme conditions. Houston NACE internacional 2005.
2. Seal, S; Roy S.K; Bose S.K; Kuiry, S.C. Ceria-Based High Temperatura Coatings for Oxidation Prevention, JOM 52 (1) (2000).
3. Pint, B.A; DiStefano, J.R; Wright, I.G. Oxidation resistance: One barrier to moving beyond Ni-base superalloys. Materials Science and Engineering A 415 (2006) 255–263.
4. Tomlinson W.J. and Wilson G.R. The oxidation of electroless Ni-B and Ni-P coatings in air at 800 to 1000°C. UK. Journal of Materials Science 21 (1986) 97-102.
5. Keong V, Sha W. and Malinov S. Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content. UK. Journal of Alloys and Compounds 334 (2002) 192–199.
6. Balaraju J. N., Kalavati and Rajam K. S. Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni–P–Al₂O₃ composite coatings. India. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3933 – 3941.
7. Liu H., Stacks M.M. and Lyon S.B. Reactive elements effects on the ionic transport processes in Cr₂O₃ scales. Solid State Ionics 109 (1998) 247-257.
8. Liu H.; Mojica Calderón C., Lyon S.B. and Stacks M.M. In situ solid state electrochemical impedance spectroscopy of NiO scales. Solid State Ionics. Vol 126 (1999) 363–372.
9. Song Sh. and Xiao P. Electrical properties of the oxide film formed on nickel during high-temperature oxidation. Materials science and engineering A323 (2002) 27-31.
10. Toro Gómez, A. “Obtención de recubrimientos de Ni-P por reducción autocatalítica sobre substratos de cobre. Revista de la Facultad de Ciencias – UNI – Perú. 2004. Vol.6, No 2, abril de 2002.
11. Barker B.D. Electroless deposition of metals. *Surface Technology*, 12 (1981) 77 – 88.
12. ASM Handbook, Volume 3 Alloy Phase Diagrams. p.p. 2-313.
13. Jae-Hyeok S., Hun Ch. and Lee Dong N. Calculation of phase equilibria and evaluation of glass-forming ability of NiP alloys. Journal of Alloys and compounds 282 (1999) 175-181.
14. Jiaqiang, G., Yating W., Lei L., Bin S. and Wenbin H. Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys. Materials Letters 59 (2005) 1665– 1669.

15. Pfeiffer H., Tancret F. and Brousse T. Synthesis, characterization and thermal stability of Ni₃P coatings on nickel. *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 534–539.
16. Castaño J., Echeverría F., Bolívar F., Barrero C., Morales A., Pérez F.J., Zuleta A., Galvis O., Cadavid P. Informe final del proyecto: Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas. Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia. Medellín, 2008.
17. Martínez Villafañe J., Chacón-Nava G., Almeraya Calderón F, Gaona Tiburcio G, Bautista Margulis R. and González Rodríguez J.G. Oxidación en alta temperatura. Disponible en: <http://labcorr.googlepages.com/OXIDACION-ALTATEMPERATURA.PDF>
18. Shreir L.L. CORROSION Volume I Metal/Environment Reactions. Butterworth-Heinemann. Third edition 1994. Chapter 7 High-Temperature Corrosion. Pages 7:1 - 7:6
19. Roberge, P. Handbook of Corrosion Engineering. Chapter 3 High-Temperature Corrosion. McGraw-Hill. 2000. United States of America. Pages: 237 – 245.
20. Kofstad, P. High-Temperature Oxidation of Metals. John Wiley and sons, Inc. 1966.
21. Machuca, J y Barraza, H. Oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM A-178 a altas temperaturas. Trabajo de Grado. Universidad Industrial de Santander. 2002.
22. Birks, N; Meier, G.H. Introduction to High Temperature Oxidation of Metals. Edward Arnold. 1983.
23. Jones, D. Principles and Prevention of Corrosion. Prentice Hall. 1996.
24. Roberge, P. Handbook of Corrosion Engineering. Chapter 3 High-Temperature Corrosion. McGraw-Hill. 2000. United States of America. Pages: 237 – 245.
25. Kofstad P. High Temperature Corrosion. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. 1988. New York.
26. Song, Sh. and Xiao P. An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering B* 97 (2003) 46-/53.
27. Jayaraj B., Vishweswaraiah S., Desai V.H. and Sohn Y.H. Electrochemical impedance spectroscopy of thermal barrier coatings as a function of isothermal and cyclic thermal exposure. *Surface and Coatings Technology* 177 –178 (2004) 140–151.
28. Ali M. Sh., Song Sh. and Xiao P. Evaluation of degradation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 101–107.
29. Ross Macdonald J. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition. Wiley-Interscience John Wiley & Sons Inc. New York. 1987

30. Oijerholm, J. Ionic transport in metal oxides studied in situ by impedance spectroscopy and cyclic voltammetry. Doctoral Thesis. Division of Corrosion Science, Department of Chemistry, School of Chemical Science and Engineering. Stockholm 2007.
31. Eu Tang J.; Halvarsson M.; Asteman H.; Svensson J.-E. The microstructure of the base oxide on 304L steel. *Micron*, Volume 32, Number 8, 2001, pp. 799-805.
32. Strenger J.; Wilcox B.A. and Jaffee R.I. The high temperature oxidation of Nickel-20 wt.% Chromium alloys containing dispersed oxide phases. *Oxidation of Metals*, Vol. 5. No. 1, 1972.
33. Pérez F. J.; Hierro M. P.; Gómez C., Duday D. y Romero M. Estudio de la corrosión de diferentes aleaciones en sales de carbonatos fundidos con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica. *Bol. Soc. Esp. Cerámica y Vidrio*, 39 [3] 323-328 (2000).
34. El-Shobaky G. A. and Mostafa A. A. Solid–solid interactions in Fe₂O₃/MgO system doped with aluminium and zinc oxides. *Thermochimica Acta* 408 (2003) 75–84.
35. G.A. El-Shobaky, A. Ibrahim, *Thermochim. Acta* 132 (1988) 117.
36. F.A. Kröger, *Chemistry of Imperfect Crystals*, North-Holland, Amsterdam, 1964
37. Davies H. and Dinsdale A. Theoretical study of steam ground study oxides as a function of temperature, pressure and p(O₂). NPL Materials Centre, National Physical Laboratory. Teddington, UK. Disponible en: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/epri_paper.pdf
38. Besmann, T. M. Kulkarni, N. S. Spear, K. E. Vienna, J. D. Predicting phase equilibria of spinel-forming constituents in waste glass systems. *Ceramics Transactions*, 2005, Vol. 168, p.p. 121-132.
39. Harrison R.J. and Putnis A. The magnetic properties and crystal chemistry of oxide spinel solid solutions. *Surveys in Geophysics* 19: 461–520, 1999.
40. Bose A.; Camus G.; German R. M.; Duquette D. J. and Stoloff N. S. Influence of long-range order on tensile properties of Ni₃Fe and Ni₃Fe-Y₂O₃ composites. *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 3, Mar 1993.
41. Ross Macdonald J. *Impedance Spectroscopy emphasizing solid materials and systems* First Edition. John Wiley & Sons Inc. Publication. New York. 1987.
42. Cachadiña I., Solier J.D. and Domínguez A. Envejecimiento y propiedades eléctricas de materiales basados en Y-TZP. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 41 [5] 437-441 (2002)

10 ANEXOS

Anexo 1. Patrones de difracción de los recubrimientos NiPH y NiPM

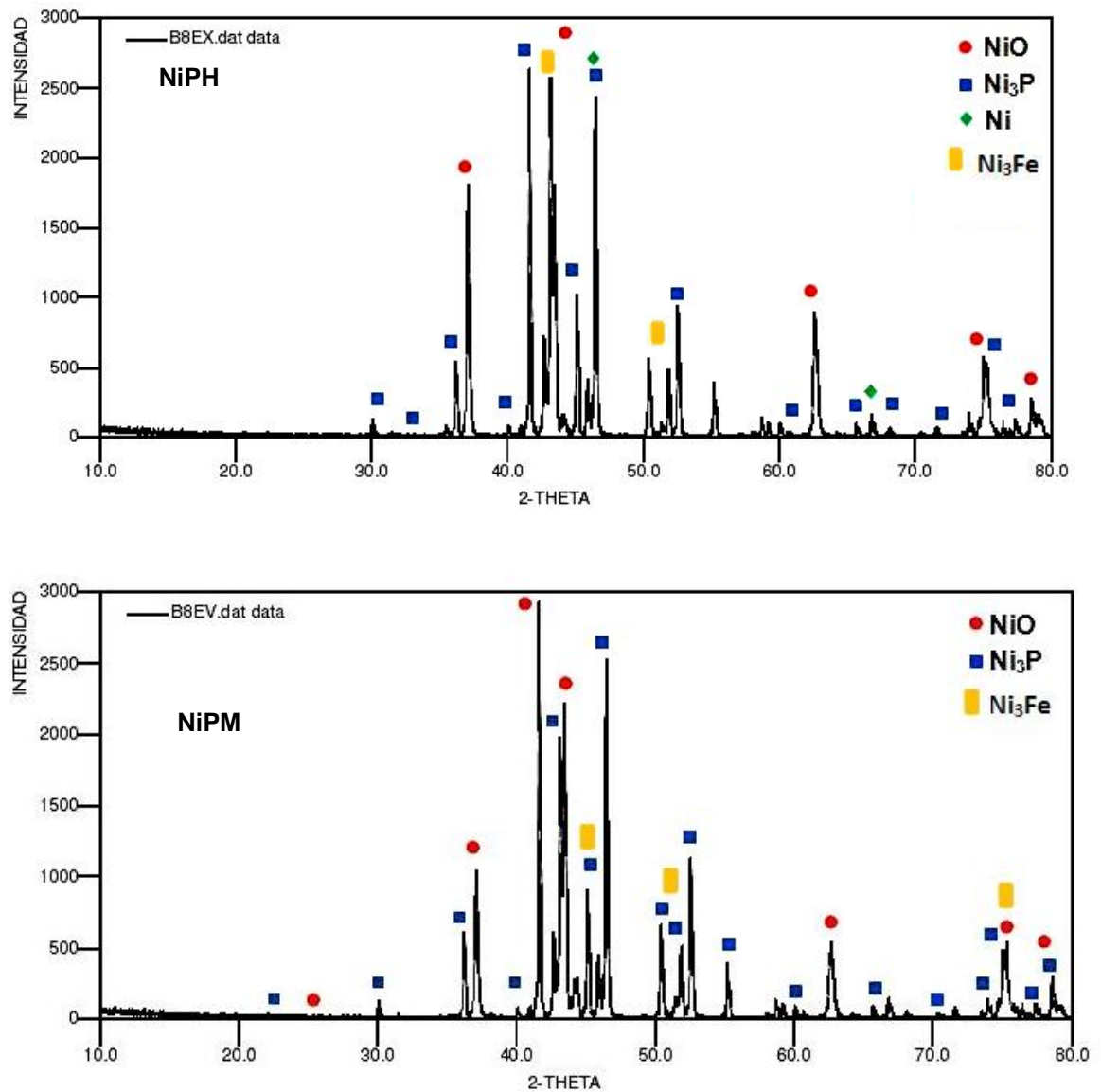


Figura A1. Patrones de difracción de los recubrimientos NiPH y NiPM oxidados a 700°C durante 6 horas

Anexo 2. Patrones de difracción de los recubrimientos NiPHBAI y NiPMBAI

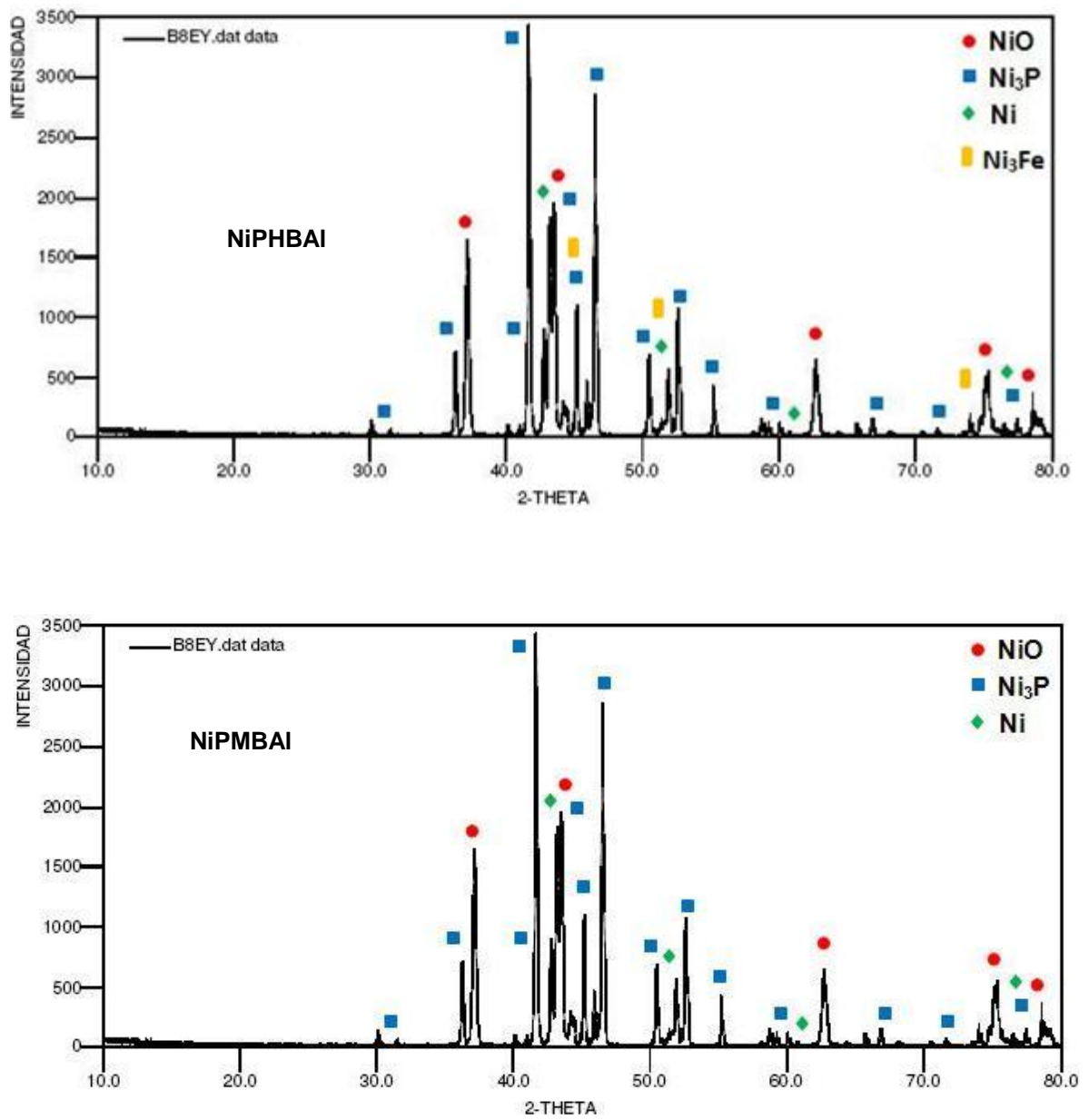


Figura A2. Patrones de difracción de los recubrimientos NiPHBAI y NiPMBAI; oxidados a 700°C durante 6 horas.

Anexo 3. Diagramas de Bode correspondientes a los espectros de impedancias tomados a las temperaturas de 300°, 350° y 400° C sobre las muestras de recubrimiento de NiP sin modificar.

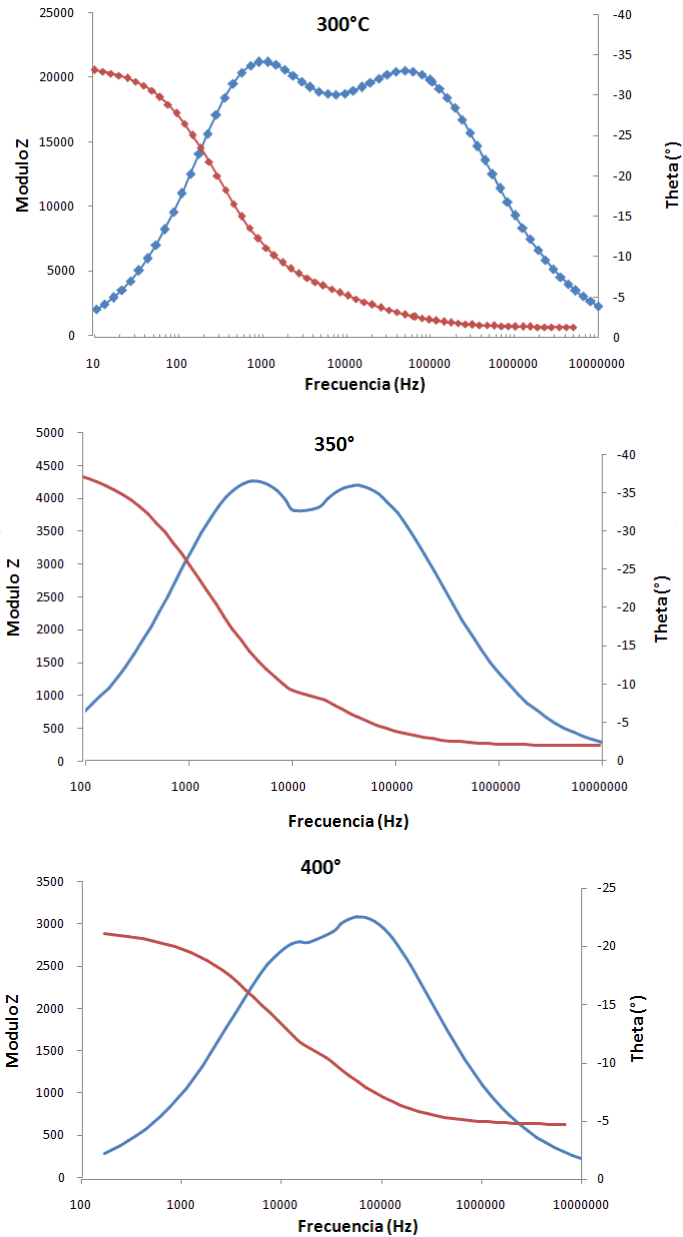


Figura A3. Espectros de impedancias representados en diagramas de Bode, obtenidos en el rango de temperaturas desde 300° hasta 700 °C sobre el recubrimiento de NiP.