

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO
MODIFICADOS CON CERIO SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE
UNA PELÍCULA NI-P DEPOSITADA EN UN ACERO AISI 304 Y EXPUESTA A
ALTAS TEMPERATURAS EN AMBIENTE OXIDANTE.**

Ing. CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2008**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO
MODIFICADOS CON CERIO SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE
UNA PELÍCULA NI-P DEPOSITADA EN UN ACERO AISI 304 Y EXPUESTA A
ALTAS TEMPERATURAS EN AMBIENTE OXIDANTE.**

Ing. CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA

**Trabajo de investigación para optar el título de
Magíster en Ingeniería de Materiales**

**Director:
M.Sc CUSTODIO VÁSQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2008

DEDICATORIA

A Dios por permitirme vivir esta experiencia y darme a oportunidad de conocer a muy buenas personas a quienes nunca olvidaré

A mis padres por su apoyo total en esta nueva experiencia donde pude desarrollarme como profesional y sobre todo como persona.

A Paola y Carlitos por su gran apoyo, motivación y lealtad para salir adelante con esta investigación.

A Nydia Marcela por los momentos especiales vividos y su apoyo durante esta etapa de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al profesor Custodio Vásquez Quintero por su constante apoyo, dedicación, tiempo, y motivación durante todo el desarrollo de la investigación.

Al profesor Darío Yesid Peña por su colaboración y apoyo constante para la realización de la presente investigación.

A los ingenieros Paola Juliana Reyes, Carlos Augusto Mejía, Yesid García, Ricardo Martínez, Oscar Rey y Luis Eduardo Zapata y demás integrantes del GIC por su amistad y apoyo incondicional durante todo el desarrollo de la maestría.

Muchas gracias.

CONTENIDO

1.	PLANTEAMIENTO.....	21
1.1	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	21
1.2	HIPÓTESIS PLANTEADA.....	23
1.3	JUSTIFICACIÓN.....	23
1.4	OBJETIVOS.....	25
1.4.1	Objetivo General.....	25
1.4.2	Objetivos Específicos.....	25
2.	ESTADO DEL ARTE.....	27
3.	MARCO TEÓRICO.....	29
3.1	Recubrimientos “electroless” Ni-P.....	29
3.1.1	<i>Principios de la deposición “electroless”</i>	29
3.1.2	<i>Propiedades de los recubrimientos Ni-P</i>	30
3.1.3	<i>Clasificación de los recubrimientos Ni-P obtenidos vía electroless</i>	30
3.1.4	<i>Aplicaciones de los recubrimientos Ni-P</i>	31
3.2	Efecto de la temperatura en la aleación Ni-P.....	32
3.3	Aspectos generales de la Corrosión a Alta Temperatura (CAT).....	37
3.3.1	<i>Termodinámica general de la Oxidación a alta temperatura</i>	37
3.4	La escama de óxido.....	39
3.4.1	<i>Tipos de defecto en sólidos</i>	39
3.4.2	<i>La estructura de defecto</i>	40
3.4.3	<i>Tipos de óxido</i>	40
3.4.5	<i>La difusión en estado sólido</i>	44
3.4.6	<i>La conductividad eléctrica de la escama</i>	45
3.5	Dopado de óxidos de hierro.....	46
3.5.1	<i>Dopado de magnetita</i>	47
3.5.2	<i>Dopado de hematita</i>	47

3.6 Recubrimientos para la protección contra la oxidación a altas temperaturas	48
3.6.1 <i>Requerimientos de los recubrimientos</i>	48
3.6.2 <i>Tipos de recubrimiento</i>	49
3.6.3 <i>Degradación de los recubrimientos</i>	50
3.7 Efecto de la adición de elementos reactivos (RE)	52
3.7.1 <i>Influencia de la adición de elementos reactivos en la codeposición de películas de Ni-P</i>	53
3.7.2 <i>Efectos de la adición de elementos reactivos a los materiales expuestos a altas temperaturas</i>	54
3.8 La espectroscopía de impedancias (IS)	56
3.8.1 <i>Ajuste del espectro de impedancia</i>	59
3.8.2 <i>Medición de la impedancia en escamas de óxido</i>	61
4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	63
A continuación se describen detalladamente las etapas y actividades a seguir en la investigación	64
4.1 Revisión Bibliográfica	64
4.2 Selección y caracterización de la materia prima, equipos y técnicas para la experimentación	64
4.2.4 Obtención de las películas NiP vía deposición electroless ^[31]	68
4.3 Adecuación, diseño y puesta en marcha de los equipos a utilizar	72
4.4 Pruebas Preliminares	76
4.5 Oxidación	77
4.6 Realización de los ensayos de IS	77
4.7 Análisis de Resultados	79
4.8 Socialización del trabajo de investigación	80
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	82
5.1 Caracterización de la materia prima (<i>sustrato</i>)	82
5.2 Obtención de los recubrimientos NiP	82
5.3 Cálculo del espesor de los recubrimientos obtenidos	83
5.4 Oxidación de los recubrimientos	84

5.4.1 Obtención de los diagramas termodinámicos de estabilidad.	84
5.5 Caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos obtenidos.	86
5.5.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	86
5.5.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	94
5.6 Análisis por espectroscopía de impedancias (IS)	98
5.6.1 Ajuste de los espectros de impedancia.....	98
5.6.2 Espectros de impedancia obtenidos para recubrimientos oxidados en aire a 700 °C por dos horas.	99
5.6.3 Análisis comparativo de espectros a diferentes temperaturas para recubrimientos oxidados en aire a 700 °C por dos horas.	116
5.7 Cálculo de la conductividad eléctrica de los recubrimientos oxidados a 700 ° C por dos horas en aire.....	120
5.8 Cálculo de las energías de activación de los recubrimientos oxidados a 700 ° C por dos horas en aire.....	122
6. CONCLUSIONES	130
7. RECOMENDACIONES.....	132
8. BIBLIOGRAFÍA.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacción de eliminación de H del Hipofosfito.....	29
Figura 2. Diagrama de fases para la aleación Ni-P.....	32
Figura 3. Diagrama de fases aleación Ni-P. (a) Diagrama convencional, (b) Diagrama de no equilibrio	34
Figura 4. Diagramas esquemáticos que ilustran el crecimiento de núcleos en la aleación Ni-P (20%P).....	35
Figuras 5 a 8. Depósitos Ni-P tratados térmicamente. 5) 400° C, 6) 500° C, 7) 600° C, y 8) 700° C.	36
Figura 9. Depósito tratado por 4h a 800° C.	37
Figura 10. Tipos de defecto encontrados en óxidos estequiométricos ^[¿]	41
Figura 11. Ilustración esquemática de las reacciones y los procesos de transporte en un oxido metálico en crecimiento expuesto a oxígeno ^[26]	44
Figura 12. Esquema del desarrollo de desprendimiento de borde ^[29]	52
Figura 13. Aleación Fe-Cr-Al con 0,82% de Y oxidada a 1200° C.....	55
Figura 14. Diagrama Nyquist para una sola constante de tiempo	57
Figura 15. Circuito simple AC con una resistencia y capacitancia.....	58
Figura 16. Técnica de medición de impedancia con 2 terminales ^[24]	61
Figura 17. Diagrama de la metodología a seguir en la investigación.....	63
Figura 18. Tipo de probeta usada en la experimentación	65
Figura 19. Micrografía de magnetita pura ^[31]	66
Figura 20. Micrografía y espectro EDS de magnetita sintetizada en presencia de Ce ^[31]	67
Figura 21. Imágenes SEM de hematita pura sintetizada a partir de goethita ^[31]	68
Figura 22. Montaje usado para la deposición electroless de las películas Ni-P.....	70
Figura 23. Micrografías y EDS de películas (a) NiP y (b) NiP-Fe ₃ O ₄ ^[31]	71
Figura 24. Micrografía y EDS del interior del recubrimiento ^[31]	71

Figura 25. Configuración por capas de las películas modificadas NiP obtenidas ^[31]	72
Figuras 26 y 27. Montaje para pruebas de oxidación	73
Figura 28. Horno-Celda para ensayos de IS.....	74
Figura 29. Carga aplicada para asegurar buen contacto eléctrico.....	75
Figura 30. Fotografía del portaprobetas y disco inferior de platino	75
Figura 31. Fotografía del horno-celda para ensayos IS	76
Figura 32. Montaje usado para la medición de la IS	78
Figura 33. Fotografía de ensayo de IS en ejecución.....	79
Figura 34. Fotografía de aspecto superficial de los recubrimientos obtenidos	82
Figura 35. Fotografía de algunos recubrimientos Ni-P oxidados por 2h a 700° C. (a)NiP, (b) NiPM, y (c) NiPMBCe	84
Figura 36. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para níquel.....	85
Figura 37. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para el fósforo.....	86
Figura 38. Micrografía de recubrimiento Ni-P oxidado por 2h a 700° C en aire.....	87
Figura 39. Micrografía y EDS de recubrimiento Ni-P oxidado por 2h a 700° C en aire	87
Figura 40. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700° C	88
Figura 41. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700° C	88
Figura 42. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700° C en aire	89
Figura 43. Micrografía y EDS recubrimiento NiPM oxidado en aire a 700° C por 2 horas.....	89
Figura 44. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHBCe oxidado en aire a 700° C por 2 horas.....	90
Figura 45. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHBCe oxidado a 700 C por 2 horas	90
Figura 46. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHACe oxidado en aire a 700° C por 2 horas.....	91

Figura 47. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMBCe sometido a oxidación en aire a 700° C por 2 horas.....	91
Figura 48. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2 horas en aire.....	92
Figura 49. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2 horas en aire.....	92
Figura 50. Difractograma recubrimiento NiP oxidado a 700° C por 2h en aire	94
Figura 51. Difractograma recubrimiento NiPH oxidado a 700° C por 2h en aire....	95
Figura 52. Difractograma recubrimiento NiPM oxidado a 700° C por 2h en aire ...	95
Figura 53. Difractograma recubrimiento NiPHBCe oxidado a 700° C por 2h en aire.	96
Figura 54. Difractograma recubrimiento NiPHACe oxidado a 700° C por 2h en aire.	96
Figura 55. Difractograma recubrimiento NiPMBCe oxidado a 700° C por 2h en aire.	97
Figura 56. Difractograma recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2h en aire.	97
Figura 57. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia.	98
Figura 58. Espectros de impedancia obtenidos a 100 y 200° C para recubrimiento NiP.	99
Figura 59. Espectros de impedancia obtenidos de 200 a 400° C para recubrimiento NiP.	100
Figura 60. Espectros de impedancia obtenidos de 400 a 600° C para recubrimiento NiP.	101
Figura 61. Espectros de impedancia obtenidos de 600 a 800° C para recubrimiento NiP.	102
Figura 62. Espectros de impedancia recubrimiento NiPH obtenidos de 300 a 400° C.	104
Figura 63. Espectros de impedancia recubrimiento NiPH obtenidos de 500 a 700° C.	104

Figura 64. Espectros de impedancia recubrimiento NiPM obtenidos de 300 a 400° C.	106
Figura 65. Espectros de impedancia recubrimiento NiPM obtenidos de 500 a 700° C.	107
Figura 66. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHBCe obtenidos de 300 a 400° C.	108
Figura 67. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHBCe obtenidos de 500 a 700° C.	109
Figura 68. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHACe obtenidos de 100 a 300° C.	110
Figura 69. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHACe obtenidos de 400 a 600° C.	111
Figura 70. Espectros de impedancia recubrimiento NiPMBCe obtenidos de 200 a 300° C.	112
Figura 71. Espectros de impedancia recubrimiento NiPMBCe obtenidos de 400 a 600°C.	113
Figura 72. Espectros de impedancia obtenidos de 200 a 300°C recubrimiento NiPMAce.	114
Figura 73. Espectros de impedancia obtenidos de 400 a 600°C recubrimiento NiPMAce.	114
Figura 74. Espectros de impedancia obtenidos a 300° C en todos los recubrimientos.	116
Figura 75. Espectros de impedancia obtenidos a 500° C en todos los recubrimientos.	117
Figura 76. Espectros de impedancia obtenidos a 700° C en todos los recubrimientos.	118
Figura 77. Gráfica de la Conductividad eléctrica vs. Temperatura de los recubrimientos oxidados en aire a 700° C por dos horas.	121
Figura 78. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiP.	123
Figura 79. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPH.	124

Figura 80. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPM.....	125
Figura 81. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPHBCe.....	125
Figura 82 Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPHACe.....	126
Figura 83. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPMBCe.....	127
Figura 84. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPMACe.....	128

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos electroless Ni-P según el contenido de P	30
Tabla 2. Clasificación de los recubrimientos electroless Ni-P según el espesor de película.	31
Tabla 3. Microestructura de los recubrimientos Ni-P de acuerdo al contenido de P	32
Tabla 5. Resumen de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos y sus respectivas causas.....	52
Tabla 6. Condiciones del baño de deposición “electroless” ^[31]	69
Tabla 7. Tipos de probeta a utilizar en la experimentación.....	76
Tabla 8. Parámetros escogidos para la oxidación de los recubrimientos	77
Tabla 9. Parámetros usados en la medición de IS.....	78
Tabla 10. Caracterización de la materia prima (acero 304) obtenida por EDX	82
Tabla 11. Espesores promedio obtenidos para cada recubrimiento	83
Tabla 12. Condiciones de operación para la realización del DRX	94
Tabla 13. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiP oxidado en aire a 700° C por 2 h.....	103
Tabla 14. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiPH oxidado en aire a 700° C por 2 h.....	105
Tabla 15. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiPM oxidado en aire a 700° C por 2 h.....	107
Tabla 16. Datos del circuito equivalente para la escama formada sobre recubrimiento NiPHBCe oxidado por 2 h a 700° C.	109
Tabla 17. Datos obtenidos del circuito equivalente para el recubrimiento NiPHBCe oxidado en aire a 700° C por 2 h.	111

Tabla 18. Datos obtenidos del circuito equivalente el recubrimiento NiPMBCe oxidado por 2h a 700° C.113

Tabla 19. Datos del circuito equivalente obtenido para el recubrimiento NiPMACe oxidado por 700° C por 2h.115

Tabla 20. Valores de conductividad eléctrica obtenidos de los recubrimientos oxidados.120

RESUMEN

TÍTULO:

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO MODIFICADOS CON CERIO SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE UNA PELÍCULA NI-P DEPOSITADA EN UN ACERO AISI 304 Y EXPUESTA A ALTAS TEMPERATURAS EN AMBIENTE OXIDANTE.

AUTOR:

Ing. CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA

PALABRAS CLAVES:

Recubrimientos NiP, dopado óxidos de hierro, espectroscopía de impedancias.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo de investigación se evaluó la inclusión de óxidos de hierro (magnetita y hematita) dopados con diferentes cantidades de cerio en la deposición electroless de recubrimientos Ni-P sobre acero AISI 304 para mejorar su resistencia a la degradación a temperaturas elevadas. La deposición se llevó a cabo sobre probetas en forma de discos del acero antes mencionado. 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 por 2 horas en un horno horizontal. La velocidad de calentamiento fue de 10° C/ min. Los recubrimientos oxidados fueron analizados con SEM, EDS y DRX. Posteriormente se retiró la capa de una cara de la probeta, para el análisis de espectroscopía de impedancias (IS) en estado sólido. Los análisis de SEM y EDS mostraron que la escama de óxido formada sobre todos los recubrimientos estaba 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 espectroscopía de impedancias demostró que los recubrimientos con hematita modificados con cerio, ofrecían una mayor resistencia al paso de la corriente que los demás recubrimientos.

* Trabajo de grado

** Facultad de Fisicoquímicas, posgrado en Ingeniería de Materiales, Grupo de Investigación en Corrosión. Director: MSc Custodio Vasquéz Quintero.

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE EFFECT OF THE ADDITION OF IRON OXIDES MODIFIED WITH CERIUM IN THE ELECTRICAL PROPERTIES OF NI-P COATINGS DEPOSITED ON AISI 304 STAINLESS STEEL AND EXPOSED TO HIGH TEMPERATURES IN OXIDIZING CONDITIONS.

AUTHOR:

Eng. CARLOS MAURICIO ORDÓÑEZ RUEDA

KEY WORDS:

Electroless Ni-P coatings, doping iron oxides, impedance spectroscopy.

DESCRIPTION

In this study it was evaluated the inclusion of iron oxides (magnetite and hematite) doped with different quantities of cerium in the electroless plating of NiP coatings on austenitic steel AISI 304 to improve its resistance to the degradation at high temperatures. The deposition was carried out on cylindrical specimens of the steel previously mentioned. 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 2 hours in a horizontal furnace at a heating rate of 10 ° C / min. The oxidized coatings were analyzed with SEM, EDS and XRD. After that, one side of the specimens was removed for the impedance tests. The Impedance Spectroscopy (IS) tests were carried out between 100 and 700 ° C in and furnace-cell built up for this purpose. The analyses of SEM and EDS showed that oxide layer formed on all the coatings was compound mainly of Ni₃P and NiO. 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 hematite and cerium offered a better resistance to the flow of current within the oxide layer.

* Thesis

** Physicochemical Faculty, Master in Materials Engineering. Group of research in corrosion.

Tutor: MSc. Custodio Vásquez Quintero

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de níquel presentan gran interés tecnológico por la resistencia de este material a la corrosión y al desgaste. De los procesos disponibles para depositar níquel, el “electroless plating” cobra gran importancia debido a la uniformidad de los depósitos y sus características físicas ^[1].

Por otra parte, los óxidos de hierro son muy comunes en la naturaleza y revisten especial atención desde los puntos de vista científico y tecnológico. Además, estos compuestos son productos de la corrosión del hierro y el acero, que son los materiales estructurales más importantes, y en este sentido, sus propiedades determinan el comportamiento del mismo ante al ataque corrosivo subsiguiente. Por estas razones, la manipulación y caracterización completa de los óxidos de hierro es de extrema importancia ^[1].

La adición de elementos reactivos como el Itrio (Y) y el Cerio (Ce) a las aleaciones utilizadas en procesos a altas temperaturas involucra una mejora sustancial en las propiedades anticorrosivas en diversos ambientes.

En este estudio en particular, se pretende investigar el efecto de la incorporación de estos óxidos modificados con Cerio sobre los fenómenos de oxidación a temperaturas elevadas en películas Ni-P.

Para el desarrollo del macroproyecto del que se deriva este proyecto se han considerado tres aspectos importantes. En primer lugar, la síntesis de estos óxidos se llevará a cabo en los laboratorios de la Universidad de Antioquia con el propósito de controlar y evaluar el grado de pureza y las propiedades con que se preparan las muestras. En segundo lugar, se depositarán películas compuestas de

Ni-P con diferentes cantidades de magnetita y hematita con y sin dopaje de Cerio, esto se realizará también en la Universidad de Antioquia. Por último, se realizarán ensayos de oxidación de las películas a temperaturas elevadas y su respectiva evaluación mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancias (IS) en los laboratorios de la *Universidad Industrial de Santander* (UIS).

El principal resultado que se espera obtener de esta investigación es un entendimiento del efecto que presenta la adición de magnetita y hematita modificadas con cerio en los fenómenos de oxidación a temperaturas elevadas de películas Ni-P con miras a desarrollar más adelante recubrimientos protectores con mayor resistencia a la oxidación a elevadas temperaturas ^[1].

Además este trabajo fortalecerá los vínculos de cooperación científica interdisciplinaria entre los grupos de investigación de las Universidades: Complutense de Madrid (España), la Universidad de Antioquia (Colombia) y la Universidad Industrial de Santander (Colombia) ^[1].

Este proyecto apunta en la dirección de fortalecimiento del área de estudios de fenómenos a temperaturas elevadas, de óxidos de hierro y nuevos materiales. Se contribuye a la formación de potencial humano calificado, útil para el desarrollo científico y tecnológico de nuestro país ^[1].

1. PLANTEAMIENTO

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Generalmente, los materiales metálicos expuestos a altas temperaturas en diversos ambientes tienen la tendencia natural de reaccionar con su medio debido a su inestabilidad termodinámica.

En un gran número de industrias donde los componentes operan a alta temperatura, se ha encontrado corrosión severa debido a la agresividad de los ambientes. En muchos casos, los tiempos de vida útil de plantas y componentes son condicionados por la resistencia a la corrosión de los materiales ^[2].

Algunos casos que involucran la eficiencia de los procesos vienen condicionados por la necesidad de elevadas temperaturas. Estos procesos son obstaculizados a menudo por el ataque corrosivo.

La disminución en la eficiencia de los procesos lleva a la formación de productos subproductos no deseados, con consecuencias ambientales además de la degradación del material debido a la exposición a condiciones para las cuales no fue diseñado. Esto sumado al hecho del riesgo que implica para las personas que trabajan en las plantas (operarios), los costos generados por paradas no programadas, etc., cuando un componente falla.

Los aceros inoxidables grado austenítico son ampliamente usados en aplicaciones 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 ^[3].

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 escama (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* ^[4].

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. Por lo tanto, en la medida que se haga un estudio profundo de estas variables, será posible ahondar en el conocimiento que permita desarrollar nuevos recubrimientos con mejores propiedades y mayores desempeños en ambientes severamente corrosivos ^[1].

Los recubrimientos Ni-P obtenidos mediante deposición “electroless” presentan propiedades únicas como son: la conformación de películas compactas y uniformes, buenas propiedades anticorrosivas, resistencia al desgaste y dureza.

La estructura Ni-P presenta generalmente carácter amorfo y sobre los 300° C empieza a transformarse en una mezcla de Níquel (FCC) + Ni₃P (BCT) lo que resulta en una disminución drástica de sus propiedades.

Es en este punto donde entran los óxidos de hierro a jugar un papel importante. Los óxidos de hierro son producto de la corrosión del acero y sus propiedades determinan los efectos del ataque corrosivo subsiguiente.

Por otro lado, las técnicas usadas para la caracterización e inspección de recubrimientos térmicos como la emisión acústica y la termografía infrarroja, entre otras, solo permiten determinar la extensión de la degradación cuando el material ya ha fallado.

1.2 HIPÓTESIS PLANTEADA

La adición de óxidos de hierro modificados con Cerio en la deposición “electroless” de películas Ni-P sobre un acero AISI 304 mejorará sus características no conductoras cuando se someten a condiciones de temperaturas elevadas en ambiente oxidante.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los recubrimientos Ni-P han venido usándose frecuentemente en las industrias: automotriz, de procesamiento químico (tanques, válvulas, etc.), de producción de hidrocarburos, procesamiento de alimentos, minería, aplicaciones de manejo de materiales y en aplicaciones militares. Esto se debe a sus propiedades físicas, mecánicas y químicas únicas. Sin embargo su aplicación a altas temperaturas es muy limitada, ya que se presentan cambios estructurales en la aleación por encima de los 300° C, lo que afecta sus propiedades anticorrosivas.

De esta manera se hace necesario el estudio de una alternativa para modificar las películas Ni-P de manera que se conserven sus propiedades a temperaturas elevadas.

Los productos de corrosión de la mayoría de las aleaciones base hierro, tanto en ambientes húmedos como los formados a temperaturas elevadas, usualmente consisten de óxidos de hierro puros como magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\delta\text{-FeOOH}$). Estos óxidos puede ser mezclados y dopados con los cationes Al^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} , etc., y con otros óxidos como son Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CoO , TiO_2 , etc. El contenido de cada óxido en la herrumbre formada dependerá de la composición básica de la aleación, de la composición del medio corrosivo y de la temperatura, esto significa que la composición y microestructura de esos óxidos serán decisivos en la capacidad protectora de la película superficial ^[1].

Es bien conocido que el grado de degradación de un metal a alta temperatura viene condicionado por las propiedades del óxido (escama) que se forma sobre el material. Si se refiere a los aceros al carbono, dichas escamas se encuentran conformadas por hematita y magnetita.

Si estas escamas 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 ^[3]

Los óxidos de hierro; magnetita y hematita, dopados con Ce poseen bajas velocidades de difusión catiónica y aniónica en condiciones de temperaturas elevadas. La difusión de los cationes hacia fuera y de los aniones hacia el interior

son factores claves en la determinación de la tasa de corrosión de las aleaciones a altas temperaturas y del estado de esfuerzos en las películas de óxidos formadas [1].

La *Espectroscopía de Impedancias (IS)* 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 (o escamas) formadas sobre un metal o aleación expuesta a ambientes a temperaturas elevadas. Una ventaja crucial de la IS radica en su capacidad para detectar los cambios microestructurales en la escama antes de que esta falle.

Por esta razón se considera en este trabajo la evaluación de la oxidación de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro dopados con Cerio mediante espectroscopia de impedancias.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo General

Evaluar los efectos de la adición de óxidos de hierro modificados con Cerio a películas Ni-P depositadas vía “electroless” sobre acero AISI 304 y oxidadas a temperaturas elevadas en ambiente oxidante, mediante la técnica de espectroscopia de impedancias.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar la influencia de la magnetita, la hematita y el contenido de Cerio sobre las propiedades eléctricas y la morfología de películas de Ni-P expuestas a temperaturas entre 100 y 700^o C.
- Representar por medio de circuitos equivalentes los procesos físicos que tienen lugar en la exposición a altas temperaturas de los sistemas

sustrato/película Ni-P sometidos previamente a un proceso de oxidación a temperatura elevada en aire.

- Proponer un posible mecanismo de deterioro para el sistema sustrato-película expuesto a estos ambientes y temperaturas mediante el uso de técnicas como IS, SEM, y DRX.

2. ESTADO DEL ARTE

El estado del arte disponible para los recubrimientos Ni-P es extenso para sistemas acuosos o sistemas a temperaturas moderadas (hasta de 90° C) ya que su aplicación se remite fundamentalmente a situaciones corrosivas a baja temperatura. Los estudios sobre la exposición de estas películas a temperaturas elevadas y su modificación con óxidos de hierro son casi nulos.

- En 1986 W.J. Tomlinson y G.R. Wilson estudiaron la oxidación de recubrimientos Ni-P y Ni-B a temperaturas entre 800 y 1000° C en aire y depositado sobre acero al carbono. Se determinó que la oxidación de los recubrimientos seguía una cinética parabólica. A 900° C se encontraron compuestos de NiO, (FeNi)₃P y P₂O₅. Se detectó la presencia Fe₂O₃ y Fe₃O₄ cuando se oxidaron las películas hasta degradación total.
- Hong Liu y colaboradores (1999) estudiaron el comportamiento de escamas de NiO formadas sobre Níquel de 99.99% de pureza expuesto a una temperatura de 800° C a 6, 24 y 120 horas en aire. Se usó la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) de estado sólido para evaluar las propiedades eléctricas de la escama con la temperatura. Se realizó la medición de la conductividad eléctrica de 150 a 700° C en intervalos 50 y 100° C. Los resultados sugieren que solo una constante de tiempo es dominante en las escamas de NiO. La dependencia de la temperatura de la conductividad muestra una energía de activación de 0.6 eV la cual es consistente con las mediciones sobre pellets de NiO.
- Shenhua Song y Ping Xiao (2000) evaluaron las propiedades eléctricas de la película de óxido formada de la oxidación a alta temperatura de Níquel

mediante la técnica de espectroscopía de impedancias de 100 a 300° C. Se obtuvo una conductividad de $0.19 \exp [-0.39 \text{ eV}/(kT)] \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ con una energía de activación de 0.39 eV, la cual es cercana a la del NiO publicada en la literatura. Se encontró que la constante dieléctrica tenía un valor de 0.95, y era muy poco dependiente de la temperatura.

- M. Mohapatra y colaboradores (2005) prepararon muestras de goethita (α -FeOOH) dopada con cerio mediante precipitación acuosa. La caracterización obtenida por DRX mostró que independientemente de la cantidad de cerio, todas las muestras fueron cristalizadas mostrando solo goethita como fase cristalina. Al calentar las muestras hasta 673 K, se observó que la goethita se transformó completamente a α -Fe₂O₃ de tamaño nanométrico. La calcinación posterior mostró la formación de dos fases diferentes de CeO₂ y α -Fe₂O₃.
- Ana Cristina Zapata y colaboradores (2006) sintetizaron magnetitas puras y dopadas con cerio y titanio al 1 y 3% respectivamente. Las propiedades estructurales se estudiaron mediante espectroscopía mossbauer y las propiedades eléctricas mediante el método de las 4 puntas. Se encontró un producto de baja cristalinidad correspondiente al óxido de cerio (CeO₂). Este compuesto impide la transformación estequiométrica de las dos terceras partes del Fe (II) a Fe (III) y la sustitución del Ce (III) por el Fe (III)

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Recubrimientos “electroless” Ni-P

3.1.1 Principios de la deposición “electroless”

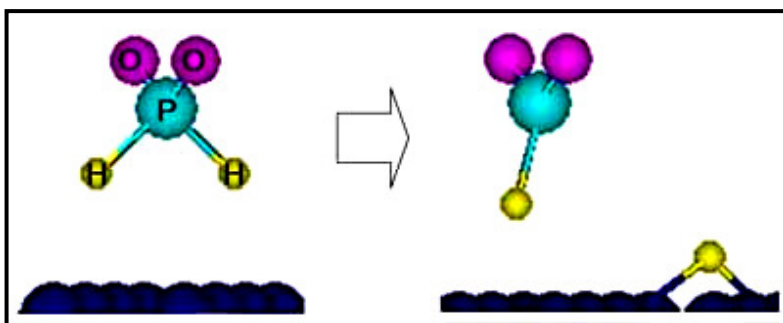
El proceso “electroless” para la deposición de recubrimientos Ni-P, está basado en una reacción química autocatalítica, es decir que no requiere de una fuente de corriente eléctrica [5].

En esta reacción redox, un agente reductor es oxidado y los iones Ni^{+2} son reducidos en la superficie del sustrato (Figura 1). Una vez depositada la primera capa de Ni, esta actúa como catalizador del proceso. Consecuentemente, se establece una relación lineal entre el espesor del recubrimiento y el tiempo de deposición. Si el agente reductor es el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) el depósito obtenido será una aleación níquel-fósforo [7].

Las siguientes ecuaciones son típicas de las soluciones de reducción química de Ni-P:



Figura 1. Reacción de eliminación de H del Hipofosfito



3.1.2 Propiedades de los recubrimientos Ni-P^[1]

La aleación de Ni-P obtenida mediante deposición electroless posee propiedades físicas, químicas y mecánicas únicas, tales como:

- Películas compactas y uniformes
- Propiedades anti-corrosivas
- Resistencia al desgaste
- Dureza

Los recubrimientos Ni-P son frecuentemente usados debido a su efecto “barrera” para separar el sustrato del ambiente agresivo. Estas películas son muy sensibles a la calidad del 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).

3.1.3 Clasificación de los recubrimientos Ni-P obtenidos vía electroless^[6]

3.1.3.1 Según el contenido de P

Tabla 1. Clasificación de los recubrimientos electroless Ni-P según el contenido de P

Tipo	Fósforo (%p)	Propiedad
I	No requiere	Dureza
II	1 – 3	Resistencia en medio básico
III	2 – 4	Resistencia en medio básico y al desgaste
IV	5 – 9	Resistencia al desgaste
V	Encima de 10	Resistencia en medio ácido

3.1.3.1 Según el espesor para condiciones de servicio

Tabla 2. Clasificación de los recubrimientos electroless Ni-P según el espesor de película.

Condición de servicio	Especificación de espesor de recubrimiento mínimo	Espesor (μm)	Ambiente
SC0	Espesor mínimo	0.1	Barrera de difusión
SC1	Servicio ligero	5	Desgaste lubricado
SC2	Servicio liviano	13	Atmósfera industrial en sustratos de acero en ambientes secos o aceitosos
SC3	Servicio moderado	25	Sales alcalinas a elevadas temperaturas
SC4	Servicio severo	75	Soluciones ácidas, altas temperaturas y presiones H_2S , CO_2 , etc.

3.1.4 Aplicaciones de los recubrimientos Ni-P^[5]

El uso de los recubrimientos “electroless” Ni-P ha aumentado notablemente durante las dos últimas décadas. El método de deposición electroless Ni-P ha generado gran interés en varias industrias incluyendo:

- Petróleo y gas
- Electrónica
- Química
- Automotriz
- Aeroespacial
- Minería.

Algunas características sobresalientes son: resistencia al desgaste y la corrosión especialmente en ambientes de H_2S y CO_2 , propiedades mecánicas superiores, excelentes propiedades de acabado, propiedades adhesivas y un amplio rango de espesores.

3.2 Efecto de la temperatura en la aleación Ni-P

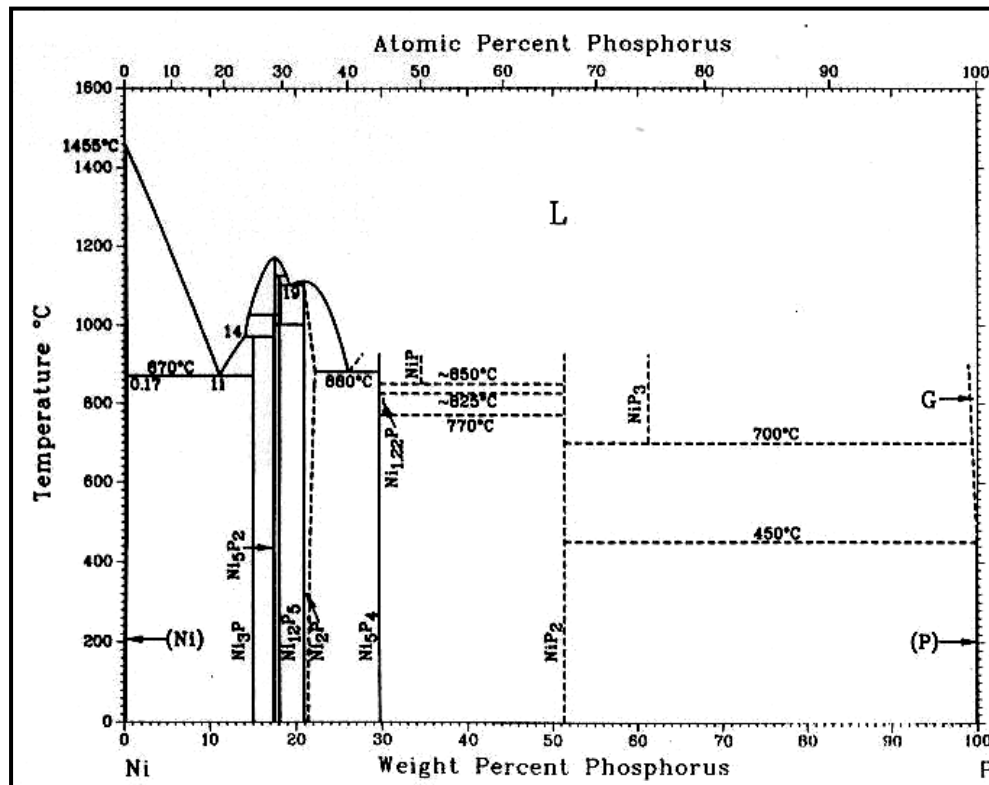
Las propiedades de los recubrimientos Ni-P son directamente atribuidas a sus características microestructurales. El contenido de P controla la microestructura y respectivamente las propiedades. La estructura de los recubrimientos no está bien definida, ya que se han reportado en la literatura morfologías amorfas, cristalinas y mezclas de ambas. Generalmente se considera la siguiente clasificación de acuerdo al contenido de P [7]:

Tabla 3. Microestructura de los recubrimientos Ni-P de acuerdo al contenido de P

Contenido de P (%P)	Morfología
1 – 5	Cristalina
6 – 9	Cristalina y amorfa
10 – 13	Amorfa

Los cambios de temperatura involucran cambios drásticos microestructurales y por ende, cambios en las propiedades de los depósitos [7]. En la Figura 2 se observa el diagrama de fases para la aleación binaria Ni-P.

Figura 2. Diagrama de fases para la aleación Ni-P [8]

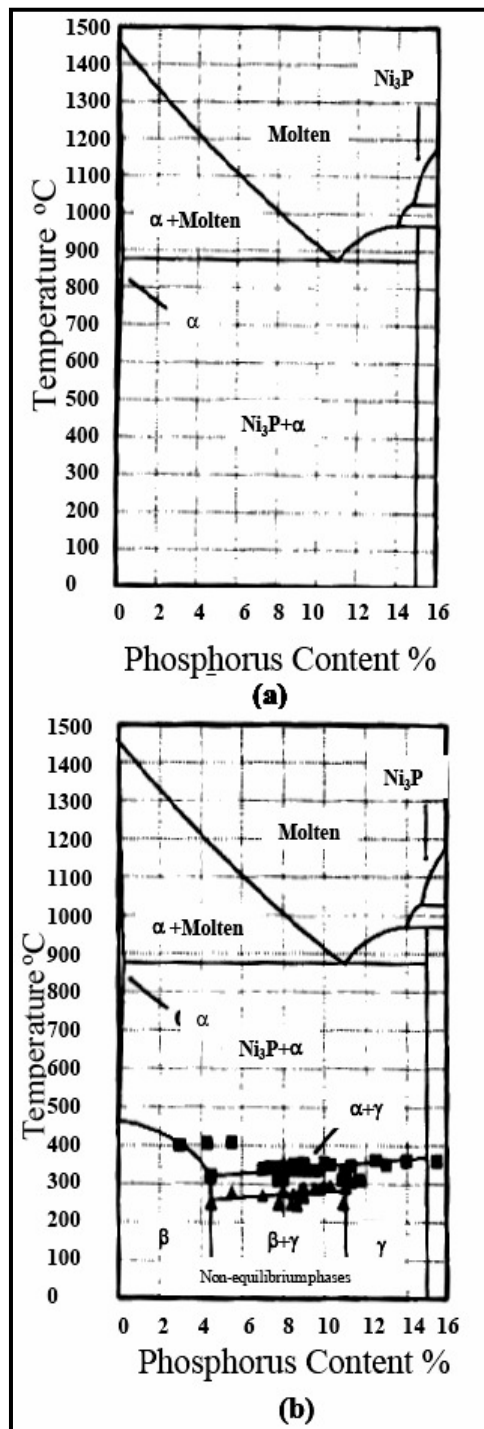


Se puede observar en el diagrama que la solubilidad del P en el Ni es casi nula (alrededor del 0.17% en peso). Las fases sólidas se originan a partir de reacciones invariantes. Las líneas punteadas indican cierta incertidumbre sobre los rangos de composición de algunos compuestos. Se observa un eutéctico a 870° C donde un líquido con 11% de P, forma las fases sólidas Ni (FCC) y Ni₃P (BCT).

El diagrama de fases Ni-P fue desarrollado originalmente por Konstantinov en 1908, mucho tiempo antes del descubrimiento del método "electroless". Este diagrama (Figura 3a) fue modificado años después por Hansen (1943), Koeneman y Metcalfe en 1958.

El diagrama convencional (Figura 2) muestra solo 2 fases por debajo del punto de fusión para la aleación: NiP₃ y un compuesto intermetálicos con 15% de P, y una fase α la cual es una solución sólida de 0,17% de P en Ni. La región entre estas dos fases consiste de una mezcla de α y NiP₃. El diagrama convencional puede ser utilizado para describir la microestructura de las aleaciones en condición de equilibrio.

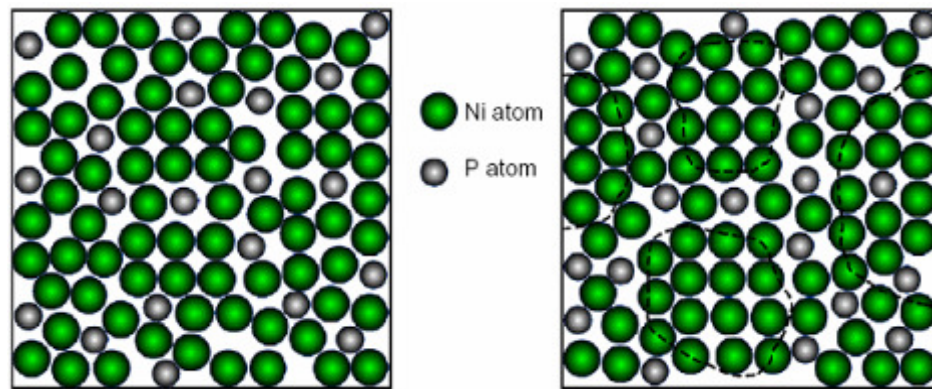
Figura 3. Diagrama de fases aleación Ni-P. (a) Diagrama convencional, (b) Diagrama de no equilibrio



Como el proceso electroless no genera estados de equilibrio (Duncan, 1996), la predicción de la microestructura a partir del diagrama convencional no es muy precisa. El diagrama de fases Ni-P de no equilibrio (Figura 3b) muestra dos fases adicionales que no están contenidas en el diagrama convencional. La fase β es una solución cristalina del fósforo en níquel (la misma que α pero con 4,5% de P). La segunda fase es γ , la cual es totalmente amorfa con 11-15% de P.

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 4 se observa el cambio en la estructura de la aleación cuando se somete a calentamiento inicial [9].

Figura 4. Diagramas esquemáticos que ilustran el crecimiento de núcleos en la aleación Ni-P (20%P)



a) Clusters ordenados (sin calentamiento)

b) Núcleos cristalinos después de la segregación de P.

Entre 220 y 260° C empiezan a formarse los primeros cristales de Ni_3P y Ni. A 300° C se tiene una estructura cristalina. La oxidación de los depósitos se da a 400° C con la formación del NiO. La formación del P_2O_5 se da a los 600° C, además se presenta segregación superficial de P. Finalmente a 800° C se presenta 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 [10].



En las siguientes Figuras se observa la evolución morfológica de la aleación Ni-P cuando se expone a calentamiento en aire ^[8].

Figuras 5 a 8. Depósitos Ni-P tratados térmicamente. 5) 400° C, 6) 500° C, 7) 600° C, y 8) 700° C.

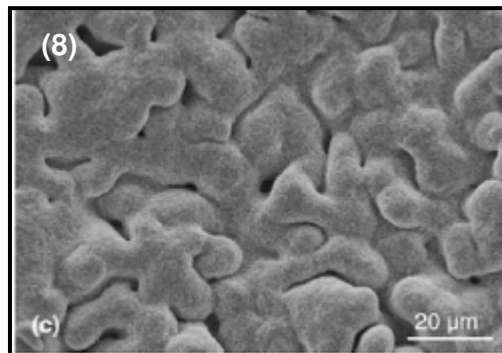
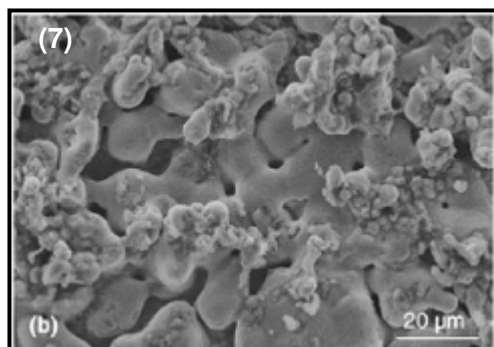
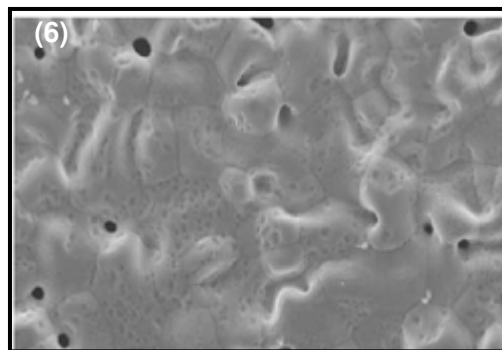
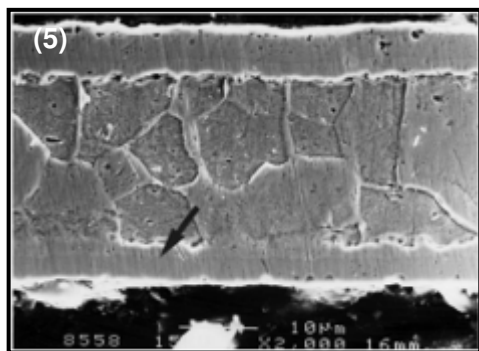
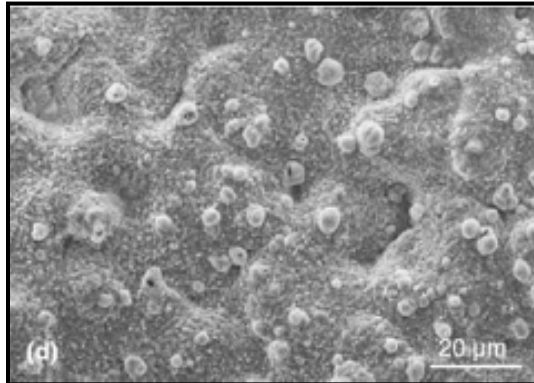


Figura 9. Depósito tratado por 4h a 800° C.



3.3 Aspectos generales de la Corrosión a Alta Temperatura (CAT)

La CAT es una forma de corrosión que no requiere la presencia de un electrolito líquido, por esta razón se conoce como corrosión seca. La *oxidación a alta temperatura* (OAT) es un tipo de CAT pero es la reacción más importante en la CAT. En la mayoría de ambientes industriales, la oxidación participa frecuentemente en las reacciones de CAT. La resistencia de las aleaciones a la CAT depende frecuentemente del desarrollo de una capa de óxido (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , etc.) bajo la acción de la oxidación. La habilidad protectora de la película de óxido (escama) depende de su capacidad para reducir la velocidad de la reacción de oxidación. La película de óxido actúa como una *barrera de difusión* entre el material metálico y el ambiente ^[12].

3.3.1 Termodinámica general de la Oxidación a alta temperatura ^[13]

Termodinámicamente, un óxido se puede formar sobre una superficie metálica cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es superior a la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. Esta presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido puede ser determinada a partir del cambio de energía libre estándar (ΔG^\ominus) para la formación del óxido, considerando la siguiente reacción:



$$\Delta G_{O_2/MO} = \Delta G^{\circ}_{O_2/MO} + RT \ln [(a_{MxOy}^{2/y}) / (a_M^{2x/y})(a_{O_2,MO})] \quad (14)$$

En el equilibrio $\Delta G_{O_2/MO} = 0$, y por definición $a_{O_2} = P_{O_2}$ entonces la **ec. (14)** se transforma en:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{a_{MeO_2}}{a_{Me} P_{O_2}} \right) \quad (15)$$

Asumiendo las actividades del metal y del óxido como la unidad, se obtiene:

$$\Delta G^{\circ} = RT \ln (P_{O_2}) \quad (16)$$

$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^{\circ}/RT)} \quad (17)$$

La ecuación **(17)** permite la determinación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido a partir de la energía estándar de formación (ΔG°). La energía libre estándar de formación para diversos óxidos en función de la temperatura y las correspondientes presiones parciales de oxígeno en equilibrio con el óxido se resumen en los diagramas de Ellingham-Richardson. A partir de estos diagramas es posible determinar los potenciales de oxígeno en ambientes oxidantes (P_{O_2}) y en ambientes reductores con mezclas de gases (P_{H_2}/P_{H_2O} , P_{CO}/P_{CO_2}).

3.4 La escama 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 escama que se forma sobre el material. En casi todos los casos, la escama 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 en 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. ^[14]

3.4.1 Tipos de defecto en sólidos ^[14]

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.

3.4.1.1 Defectos electrónicos ^[13]

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 formarse 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.

3.4.2 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 ^[13].

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, estos mecanismos dependerá del tipo de óxido que se forme ^[16].

Resulta de vital interés el conocimiento del tipo de óxido que se forma sobre el material ya que dependiendo de esto se podrá esclarecer, determinar, y de alguna manera, predecir el comportamiento del material frente al medio al que se encuentra expuesto.

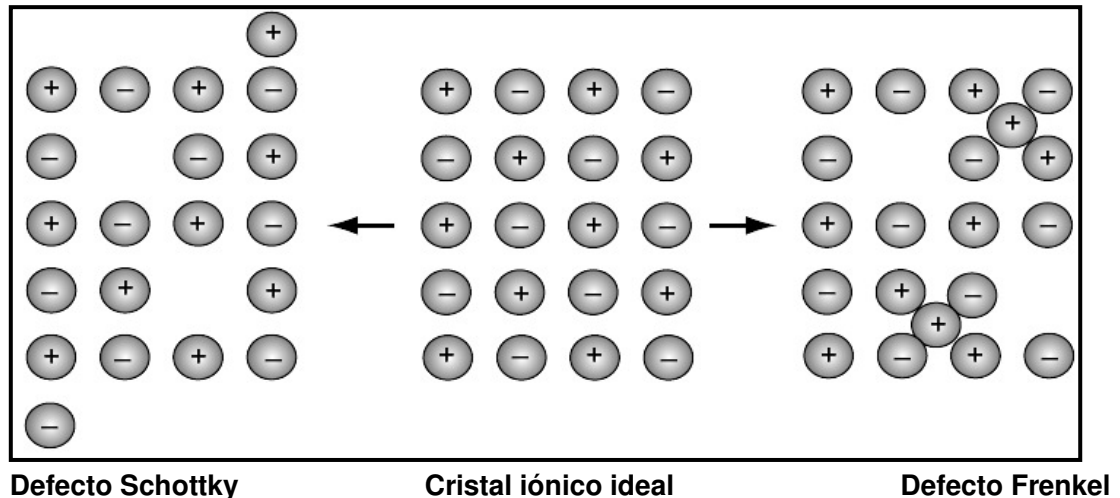
3.4.3 Tipos de óxido ^[14]

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

3.4.3.1 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 10).

Figura 10. Tipos de defecto encontrados en óxidos estequiométricos [1]



- *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 aparente 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 etc., que se forman son compuestos *no estequiométricos*.

3.4.3.2 Óxidos no estequiométricos

La no estequiometría implica que la proporción metal-no metal no es exactamente a la dada por la fórmula 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:

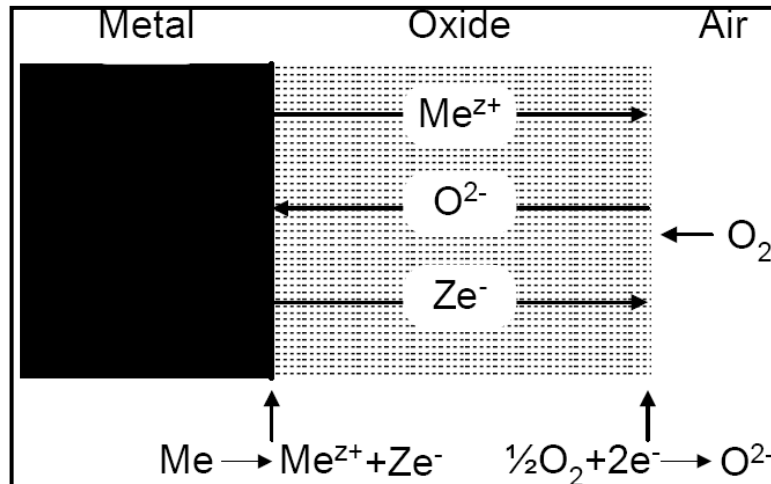
- *Óxidos con déficit de metal*: La semiconducción tipo p se basa en la formación de vacancias en la red catiónica (V^{\bullet}) con “huecos” electrónicos (h^{\bullet}) lo que da lugar a la conducción. Su fórmula química se representa por $M_{1-\delta}O$. El valor de δ puede variar ampliamente; de 0.05 para 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.

3.4.4. Crecimiento de la escama ^[26]

En la práctica, la mayoría de metales (a excepción de los metales nobles) son inestables a altas temperaturas en ambientes gaseosos. Estos reaccionan para formar óxidos, sulfuros o cloruros dependiendo del ambiente. Generalmente la energía libre de Gibbs para la oxidación es más negativa, lo que implica que se formará una escama de óxido sobre el metal. Después del proceso inicial de formación de óxido, el crecimiento es controlado principalmente por un contraflujo de iones metálicos y de oxígeno dentro de la escama, donde *la especie más rápida determinará la velocidad de crecimiento* del óxido. En la interfaz óxido/atmósfera las moléculas de oxígeno se disocian y forman iones oxígeno. Estos iones migran hacia la intercara óxido/metal, simultáneamente hay iones metálicos migrando en la dirección opuesta (Figura 11). Las películas de óxido pueden crecer alternativamente mediante la penetración de oxígeno molecular a través de grietas y poros. De esta forma se evidencia que el transporte dentro de

la película es muy poco homogéneo. En la práctica, las escamas de óxido son heterogéneas, es decir, que están compuestas de varias fases y exhiben gradientes en composición, lo que incrementa su complejidad.

Figura 11. Ilustración esquemática de las reacciones y los procesos de transporte en un óxido metálico en crecimiento expuesto a oxígeno [26].



3.4.5 La difusión en estado sólido [13]

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.

3.4.6 La conductividad eléctrica de la escama ^[14]

El estudio de la conductividad eléctrica en óxidos es el método más 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:

$$\sigma_i = c_i z_i e v_i \quad (18)$$

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 por 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 viene dada por la suma de las conductividades iónica y electrónica:

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{iónica}} + \sigma_{\text{electrónica}} = \sigma_{\text{total}}(t_i + t_e) \quad (19)$$

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.

3.5 Dopado de óxidos de hierro

Desde el punto de vista de la corrosión, los óxidos de hierro presentan una gran importancia por ser los constituyentes de la capa de herrumbre que se forma sobre los aceros al ser expuestos a un medio corrosivo.

Los óxidos de hierro se han venido dopando con diferentes elementos como el aluminio, cobre, cromo y níquel para mejorar las partículas de los óxidos formados sobre el acero. Estos elementos actúan principalmente sobre la naturaleza del herrumbre formada, tornándola impermeable y adherente, y haciendo que el acero se autoproteja de la corrosión subsiguiente [27].

3.5.1 Dopado de magnetita [27]

Se han obtenido magnetitas dopadas con iones cerio (III) mediante síntesis hidrotermal. Se han encontrado indicios de una sustitución catiónica del cerio por el hierro en la estructura de la magnetita, permitiendo una posible promoción a la formación de goethita (α -FeOOH).

En los análisis se han encontrado un producto de baja cristalinidad, posiblemente el óxido de cerio (CeO_2). Este producto impide la transformación estequiométrica de las dos terceras partes del Fe^{+2} a Fe^{+3} y la sustitución del Ce^{+3} por el Fe^{+3} [27].

3.5.2 Dopado de hematita [28]

La hematita se obtiene del dopado con Ce^{+4} de goethita (α -FeOOH) la cual tiene una estructura de canal abierto. Esta estructura es responsable por su capacidad inusual para incorporar/adsorber y fijar iones desde soluciones de migración. El estudio del efecto sobre el efecto de elementos de tierras raras especialmente el ión cerio en la precipitación de goethita y su transformación a hematita previniendo la transformación de Fe^{+2} a Fe^{+3} es de gran importancia, no solo desde el punto de vista ambiental, sino también en aplicaciones prácticas como la inhibición de la corrosión.

Al calentar las muestras hasta 673 K, la goethita se transforma totalmente a hematita mientras que la cristalización del CeO_2 es parcial. La calcinación posterior a 1073 K resulta en la formación de dos fases diferentes de CeO_2 y α - Fe_2O_3 .

3.6 Recubrimientos para la protección contra la oxidación a altas temperaturas^[15]

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.

3.6.1 Requerimientos de los recubrimientos^[15]

En ambientes oxidantes a altas temperaturas, y si hay oxígeno disponible en la superficie de óxido, la velocidad de oxidación estará limitada por la difusión en estado sólido, por ejemplo, difusión de red o difusión de corto circuito (difusión de frontera de grano), a través de la escama compacta. La resistencia a la oxidación

del recubrimiento dependerá de la escama 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. La función básica primordial de un recubrimiento es prevenir la difusión del gas (oxígeno) hacia el metal 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 cercanamente compatibles para prevenir el *agrietamiento* durante los ciclos térmicos.
- El recubrimiento deberá ser capaz de acomodar la termofluencia y la deformación plástica.

3.6.2 Tipos de recubrimiento ^[15]

Las aleaciones de alta temperatura pueden ser clasificadas en términos generales en dos tipos: recubrimientos de difusión y recubrimientos de revestimiento o superpuestos.

- *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 en la aleación (difusión interna) o por difusión exterior de metal base en la aleación (difusión externa)

- *Recubrimientos de revestimiento*: Su función es aislar al material del medio corrosivo.

3.6.3 Degradación de los recubrimientos^[15]

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.

3.6.3.1 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 un 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 escamas protectoras, y esto lo degrada lentamente y disminuye su habilidad para formar escamas 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.

3.6.3.2 *Degradación a través de reacción con el ambiente*

La degradación de los recubrimientos por la CAT (oxidación, sulfidación, hot corrosión o carburización) está 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 se puede reflejar 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 el sustrato, y esto se verá reflejado en el comportamiento de la reacción.

En la tabla 5 se resumen las causas y los efectos de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos ^[2].

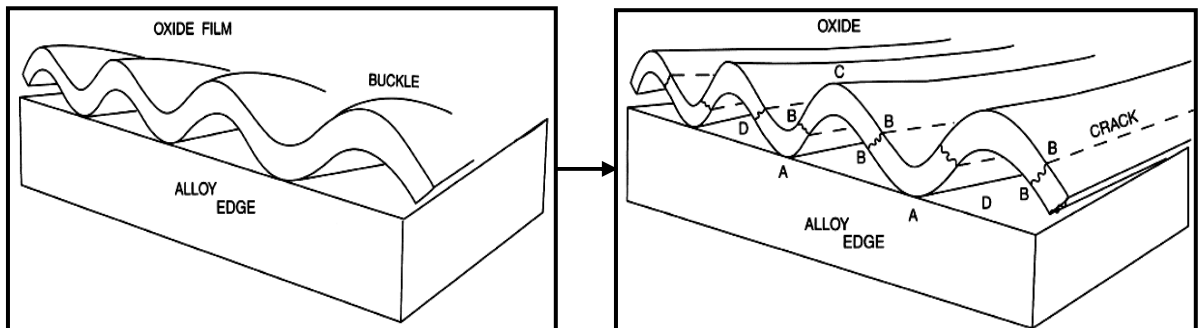
Tabla 5. Resumen de las fallas más comunes encontradas en los recubrimientos térmicos y sus respectivas causas

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

* S/R: Sustrato/Recubrimiento

En la Figura 12 se observa un efecto típico de desprendimiento (spalling) de borde de un óxido formado sobre una superaleación base Ni.

Figura 12. Esquema del desarrollo de desprendimiento de borde [29]



Después de la ondulación (bucleado), las fracturas de óxido en las posiciones B se propagan a través de la muestra dejando atrás bandas de óxido adherido en la posición A y exponiendo la aleación en la posición D.

3.7 Efecto de la adición de elementos reactivos (RE)

Los elementos reactivos se han venido usando desde hace 50 años para mejorar las propiedades de los materiales, especialmente metales y aleaciones expuestos a elevadas temperaturas. Sus principales efectos consisten en una mejora

sustancial en *adhesión* de la película al metal, y una *reducción en la velocidad de crecimiento* de la escama.

Las causas de estas mejoras aún son muy discutidas, sin embargo, se aceptan algunos mecanismos sobre los efectos de la adición de estos elementos. El elemento reactivo más usado sin lugar a dudas es el Itrio (Y), y en segunda medida el *Cerio (Ce)*. Los elementos reactivos son conocidos como *elementos oxígeno/activos* o *elementos de tierras raras*.

Para el caso particular de la presente investigación, se puede dividir los efectos de la adición de elementos reactivos en dos procesos principales:

- Influencia de la adición de los elementos en la codeposición de películas Ni-P.
- Efecto de la adición (implantación) de los elementos reactivos en la oxidación a alta temperatura de aleaciones.

3.7.1 Influencia de la adición de elementos reactivos en la codeposición de películas de Ni-P ^[18]

Se han estudiado los efectos de la adición de cerio y óxido de cerio (CeO_2) en películas Ni-P. Se puede concluir que tanto la adición de cerio en forma iónica (Ce^{+4} y Ce^{+3}) o en forma de *partículas de segunda fase* (CeO_2) induce una amorfización de la aleación a pesar de que no se presenta el ingreso del elemento dentro de la aleación.

La adición de cerio en el proceso de codeposición de películas Ni-P, no ha sido muy estudiada, sin embargo, la inducción de una amorfización mejora las propiedades anticorrosivas de la aleación en sistemas acuosos.

Para el caso de oxidación a alta temperatura los estudios se pueden clasificar de acuerdo al efecto sobre las escamas que se forman sobre los materiales a elevadas temperaturas.

3.7.2 Efectos de la adición de elementos reactivos a los materiales expuestos a altas temperaturas

Los aceros de aleación empleados en industrias petroquímicas y plantas eléctricas poseen resistencia a la CAT. Sin embargo, estas aleaciones pueden perder su resistencia debido a fenómenos la *sulfidación*, *hot corrosion*, etc. Esto depende del medio al cual se exponen. La resistencia de los aceros diseñados para soportar ambientes oxidantes y sulfurantes se basa en la formación de escamas de Cr_2O_3 y Al_2O_3 . Específicamente, las secciones finales de la tubería y los tubos que llevan vapor a la turbina de alta presión en calderas de combustible fósil están hechas en aceros ferríticos Cr-Mo o en *acero inoxidable austenítico AISI 304* ^[19].

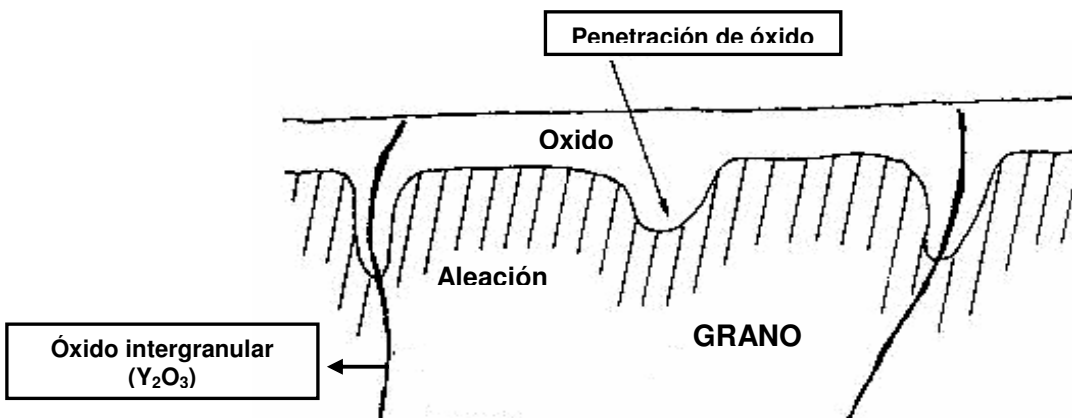
El efecto de la adición de pequeñas cantidades de elementos reactivos a las aleaciones, está limitado al tipo de escama que se forma en la aleación. El caso más estudiado es el de la escama de Cr_2O_3 , ya que los efectos benéficos sobre esta escama son bastante apreciables.

A pesar de su complejidad, se ha propuesto que un efecto básico importante de los elementos reactivos es el cambio en el transporte difusional del crecimiento de las escamas de cromo. Estudios anteriores han concluido que para las aleaciones con cromo sin elementos reactivos, tanto el cromo como el oxígeno difunden a lo largo de las fronteras de grano. Se han realizado estudios en un acero estabilizado 20Cr-25Ni-Nb con y sin recubrimiento de *cerio* y expuesto a 950° C en CO_2 . Se encontró que la escama formada sobre el acero sin recubrimiento creció básicamente por difusión catiónica. Por otro lado la escama que creció sobre la aleación recubierta presentó una diferencia marcada en el mecanismo de crecimiento en el cual las escamas crecieron básicamente por difusión de oxígeno

de estado sólido. Se sugiere que el elemento reactivo (cerio) cambia el mecanismo de crecimiento de la escama, mediante su *segregación* a las fronteras de grano y dislocaciones en el óxido.

En esta base, se propone como un modelo más general que los elementos oxígeno-activos ejercen su influencia al segregarse en las fronteras de grano en las escamas de cromo, y por lo tanto cambiando los procesos de difusión de las fronteras de grano. Otro efecto importante que se logra es que se activa la difusión de oxígeno a lo largo de las fronteras de grano (y simultáneamente se disminuye la difusión exterior de cromo). Con respecto a esto es importante notar que los óxidos de los elementos reactivos, como el Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 y HfO_2 son todos óxidos en los cuales predominan los defectos de oxígeno y su difusión es mucho más rápida que la difusión catiónica. La segregación de los elementos reactivos a las fronteras de grano también puede explicar cualitativamente como se impide el crecimiento de grano y porque las escamas de cromo que crecen en presencia de estos elementos tienen menor tamaño de grano. Los granos pequeños pueden mejorar la deformación plástica y la termofluencia de las escamas de cromo. En la Figura 13 se observa el efecto de la adición de 0,82% de Itrio (Y) sobre una aleación Fe-Cr-Al ^[30].

Figura 13. Aleación Fe-Cr-Al con 0,82% de Y oxidada a 1200° C ^[30].



En esta Figura se pueden observar algunos efectos importantes de la adición de elementos reactivos como el Y a las aleaciones expuestas a alta temperatura. La penetración de óxido se debe a la oxidación de partículas intermetálicas de YFe₉. Se observa la precipitación de óxido intergranular rico en Y, a lo largo de las fronteras de grano del óxido. Este óxido crea un bloqueo al movimiento y transporte de las especies cargadas, mejorando la adherencia y disminuyendo el tamaño de grano.

3.8 La espectroscopía de impedancias (IS)

La IS es una técnica no destructiva que se ha venido usando extensamente en 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 ^[22]:

- Un background teórico-práctico bien establecido.
- Se puede aplicar a pesar de la química, la técnica de deposición y el espesor.
- Presenta una rápida adquisición de datos, repetibilidad y precisión.
- Área de sondeo flexible.
- *Potencial para detectar daños sub-críticos y mecanismo de falla asociados.*

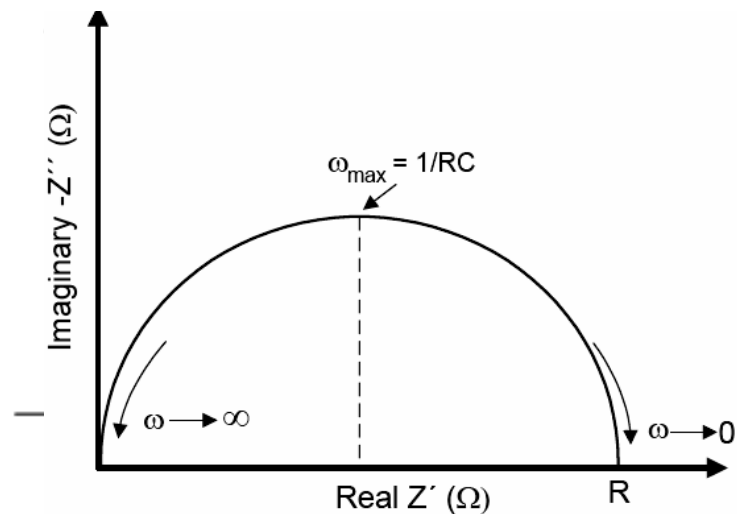
La conducción eléctrica en la IS depende de la conductividad del electrolito y de las características microestructurales de los constituyentes de las capas de los recubrimientos, entre ellos se incluyen la porosidad, a través de la cual penetra el electrolito ^[22].

Las propiedades eléctricas actúan como un factor controlante del transporte de las especies cargadas en la escama, y de esta manera se puede establecer un control

del crecimiento de la película de óxido. Consecuentemente, las propiedades del óxido sirven de información valiosa al seleccionar un material para alta temperatura y predecir su desempeño [23]. Se puede anticipar que los cambios en las propiedades eléctricas del óxido están estrechamente ligados con su microestructura y su microquímica [20].

La determinación de la conductividad iónica dc es tal vez, la aplicación más extendida y simple de la IS. Usando este método (ac) se puede eliminar la polarización de electrodo de un sistema electroquímico y otras fuentes de dispersión de la frecuencia [24].

Figura 14. Diagrama Nyquist para una sola constante de tiempo.



La IS se puede utilizar para analizar el cambio de composición y el desarrollo microestructural de la escama mediante la medición de un espectro de impedancia [22].

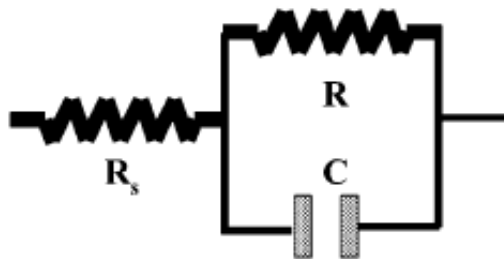
La IS se puede usar para evaluar la microestructura, la estructura de defecto y la degradación de los recubrimientos mediante el análisis de la respuesta de impedancia a un voltaje aplicado (por ejemplo 5-50 mV). Esta respuesta es registrada en términos de gráficos de impedancia que contienen información acerca de las características del recubrimiento [22].

Hay dos tipos de diagramas de impedancia: Nyquist y Bode. En el diagrama de Nyquist (Fig. 14) la impedancia es representada por una parte real Z' y una parte imaginaria Z'' de acuerdo a la formula:

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (20)$$

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 14 muestra 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 (Fig. 15). En un diagrama Nyquist que consiste de un semicírculo sencillo, la resistencia R conectada en paralelo (Fig. 15) con el capacitor C puede ser determinada directamente del intercepto con el eje real (Z') [22].

Figura 15. Circuito simple AC con una resistencia y capacitancia



La ecuación de impedancia del circuito de la Fig. 15 puede ser expresada como:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2} \quad (21)$$

donde R y C se definen como:

$$R = \frac{\rho t}{A} \quad (22)$$

$$C = \epsilon_v \epsilon \frac{A}{t} \quad (23)$$

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 “achatados”, 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 “achatados”*^[26]

3.8.1 Ajuste del espectro de impedancia^[26]

Uno de los aspectos más atractivos de la espectroscopía 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^[24]. Es muy 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:

$$Z_{CPE} = 1/(Q(j\omega)^n) \quad (24)$$

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 14), esta frecuencia se denomina *frecuencia de relajación*, w_{tope} del proceso. Estas entidades están a su vez relacionadas a la capacitancia, como $w_{\text{tope}} = 1/RC$. Además, se puede demostrar que $RQw^n = 1$, donde:

$$C = R^{\frac{1-n}{n}} Q^{\frac{1}{n}} \quad (25)$$

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 [25]:

$$\sigma_{\text{ele}} = L/\{R_f \cdot A\} \quad (26)$$

donde,

L: espesor de la escama (m).

A: área de contacto de la escama (m).

R_f : resistencia de la escama.

La dependencia con 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:

$$\ln \sigma = \ln \sigma^\circ - E_a/RT \quad (27)$$

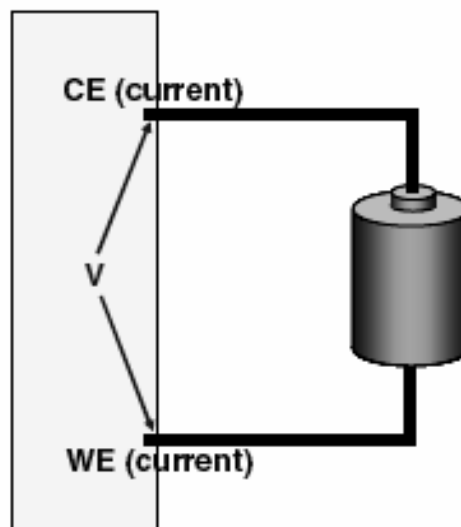
donde,

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

3.8.2. Medición de la impedancia en escamas de óxido

Para la medición de la impedancia en escamas 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 (Figura16) ^[24]

Figura 16. Técnica de medición de impedancia con 2 terminales ^[24]

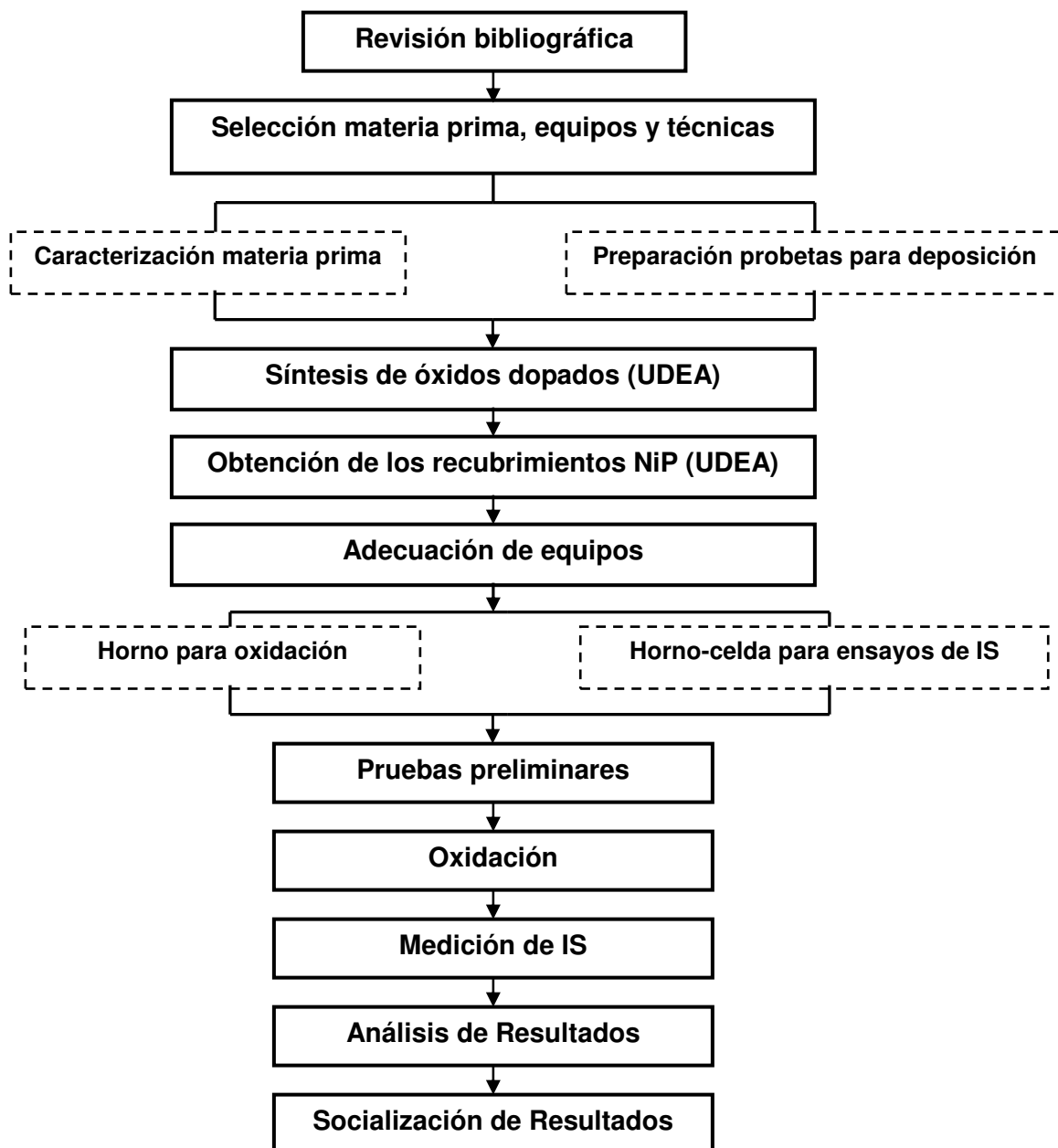


Donde el contraelectrodo (CE) provee de corriente a la celda y el electrodo de trabajo (WE) mide la corriente a través de la celda. *En las pruebas de impedancia para un material, los electrodos son simplemente un método para proveer contacto eléctrico al material*^[24].

4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo de proyecto se llevó a cabo en varias etapas con sus respectivas actividades, las cuales se encuentran resumidas en el siguiente diagrama:

Figura 17. Diagrama de la metodología a seguir en la investigación



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

4.1 Revisión Bibliográfica

Se realizó la búsqueda, selección y clasificación de la información concerniente al desarrollo del proyecto durante todo el tiempo de ejecución de este. Algunos temas importantes de consulta fueron:

- *Recubrimientos electroless Ni-P*: principios de la deposición electroless, variables involucradas, propiedades obtenidas, etc.
- *Corrosión a alta temperatura*: Fenómenos de transporte, formación y crecimiento de escamas de óxido, tipos de óxido, estructuras de defecto, etc.
- *Propiedades de los óxidos de hierro*: Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4), características a elevadas temperaturas, estructuras de defecto, etc.
- *Efectos de la adición de Cerio*: En sus formas Ce^{+4} , Ce^{+3} , y CeO_2 y sus efectos sobre las aleaciones y recubrimientos.
- *Espectroscopía de impedancias en sistemas sólidos*: Aplicación de la técnica, condiciones de operación, límites de aplicación, equipos usados.

4.2 Selección y caracterización de la materia prima, equipos y técnicas para la experimentación.

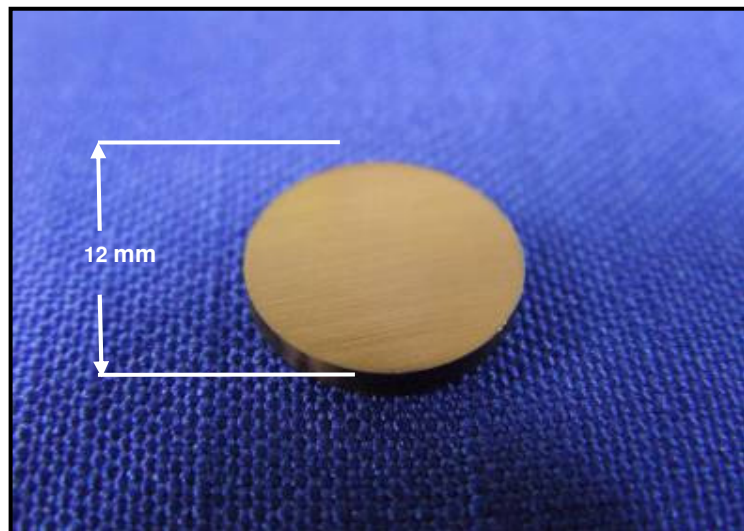
Tomando como base la bibliografía, y los objetivos buscados de la investigación, se seleccionó la materia prima, los equipos y las técnicas adecuadas a emplearse en el desarrollo del trabajo de investigación. Se consideraron los siguientes aspectos para la escogencia del procedimiento experimental

- *Selección del sustrato:* Se realizó la selección del sustrato de acuerdo a criterios de comodidad y aplicabilidad. La selección se llevó a cabo en conjunto con las universidades participantes en el macroproyecto.
- *Técnicas a aplicar:* Con base en la revisión bibliográfica, se seleccionaron las técnicas de experimentación y análisis para llevar a cabo la investigación de forma adecuada.
- *Equipos a utilizar:* Con base a la técnica escogida, se seleccionaron los diferentes equipos o montajes requeridos para el desarrollo de los ensayos.

4.2.1 Caracterización de la materia prima (*sustrato*)

Tomando como base algunas pruebas preliminares así como criterios de comodidad y aplicabilidad se escogió como sustrato a recubrir el **acero austenítico AISI 304**. Este material se dispuso en forma de probetas cilíndricas de 12 mm de diámetro por 2 mm de espesor (Figura 18).

Figura 18. Tipo de probeta usada en la experimentación



La caracterización se llevó a cabo mediante la técnica de EDX. Los resultados se observan en la tabla 10.

4.2.2 Preparación de las probetas para la deposición

Las probetas fueron sometidas a desbaste sucesivo con lijas de carburo de silicio hasta lija 600, posteriormente se realizó la limpieza con acetona en un baño ultrasónico.

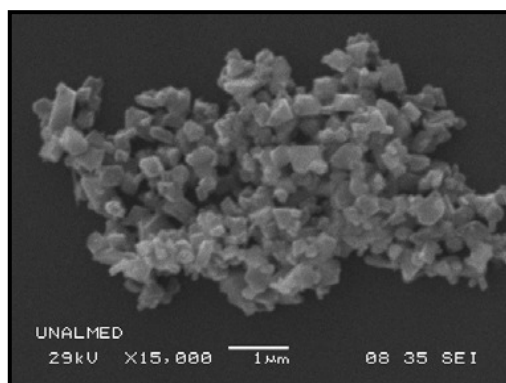
4.2.3 Síntesis de los óxidos de hierro ^[31]

La síntesis de los óxidos fue llevada a cabo junto con los estudiantes de la Universidad de Antioquia (UDEA) en los laboratorios de dicha universidad.

4.2.3.1 Síntesis de magnetitas

Para la síntesis de magnetita se ha utilizado el método hidrotermal sugerido por Schwertmann , que consiste en agregar una solución de agente oxidante (NaNO_3) y NaOH a una solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En otros casos se adicionó gota a gota la solución de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a la solución que contiene el agente oxidante y el hidróxido de sodio. En los casos en los que utiliza la presencia del catión cerio, la solución que contiene los iones Ce^{+3} ($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) es agregada junto con la solución que contiene el agente oxidante y el hidróxido de sodio. En todos los casos la síntesis fue mantenida en agitación a una temperatura de 90°C bajo flujo constante de N_2 . Los precipitados fueron lavados con agua destilada y secados en aire a 40°C por 48 horas. En las siguientes Figuras se observan algunas micrografías de las magnetitas obtenidas en la UDEA.

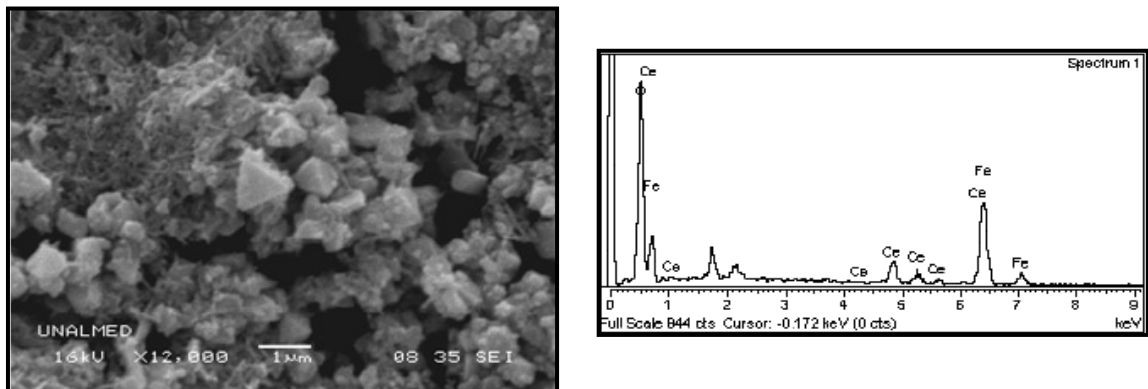
Figura 19. Micrografía de magnetita pura ^[31]



Las magnetitas obtenidas presentan una morfología octaedral típica de las magnetitas obtenidas por el método hidrotermal.

Para la muestra sintetizada en presencia de cerio se observan octaedros y cristales de forma acicular, estos últimos atribuidos a la morfología típica de la *goethita*, lo cuál era de esperarse debido a que la presencia de los cationes de cerio favorecen la oxidación del Fe^{+2} a Fe^{+3} , arrojando como resultado la presencia de la fase goethita en la muestra.

Figura 20. Micrografía y espectro EDS de magnetita sintetizada en presencia de Ce [31]



La presencia de cerio en la muestra fue evidenciada y determinada por EDS. Se definieron niveles altos y bajos para el contenido de cerio en el óxido.

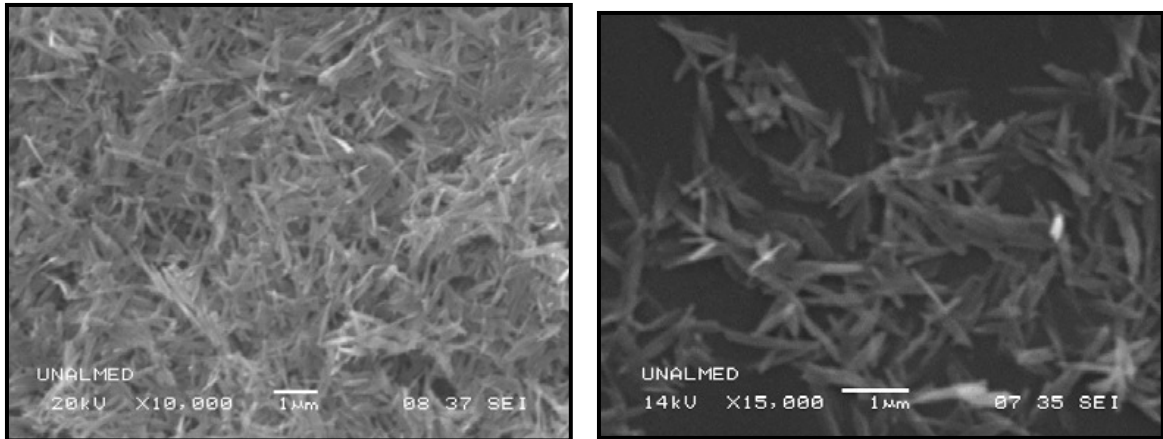
Las magnetitas obtenidas con un porcentaje de cerio de **1.74%** se consideraron como magnetitas con bajo contenido de cerio (MBCe) y aquellas con un **8.92%** como magnetitas con alto contenido de cerio (MACe).

4.2.3.2 Síntesis de hematitas

Para la síntesis de hematitas puras y en presencia de aluminio y cerio se utilizaron también dos métodos, con el fin de observar cuál presentaba hematitas con mejor pureza. El primero se basa en la preparación por hidrólisis de soluciones de sales de Fe^{+3} , el cual consiste en precipitar ferrihidrita por medio de la mezcla de una

solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ con una solución de NaOH , y la adición de NaHCO_3 , todas mezcladas a una temperatura de 90°C . La reacción se llevo a cabo por 48 horas en un recipiente de polipropileno. El precipitado fue lavado y filtrado y posteriormente secado por 48 horas a 40°C . El segundo método consiste en realizar primero la síntesis de goethita y posteriormente realizar la transformación de esta a hematita mediante el uso de energía térmica.

Figura 21. Imágenes SEM de hematita pura sintetizada a partir de goethita ^[31]



4.2.4 Obtención de las películas NiP vía deposición electroless

^[31]

La deposición de las películas NiP sobre las probetas fue realizada en la UDEA, el procedimiento de obtención se describe a continuación.

Preparación de las probetas

1. Pulido de la superficie con papel abrasivo de SiC grado 600.
2. Lavado con agua desionizada.
3. Limpieza con acetona.
4. Lavado con agua desionizada.
5. Decapado con solución alcalina a 70°C por 15 minutos. La solución alcalina contiene 25g/l de NaOH ; 25 g/l de Na_2CO_3 ; 30g/l de Na_3PO_4 y 8g/l de Na_2SiO_3 .

6. Inmersión de las probetas en una solución de H₂SO₄ (24%) por 60s para activar la superficie de sustrato.
7. Lavado con agua desionizada.

Preparación del baño de deposición

Las condiciones del baño de deposición fueron obtenidas por estudiantes de la UDEA. Estas condiciones se observan en la tabla 6

Tabla 6. Condiciones del baño de deposición “electroless” [31]

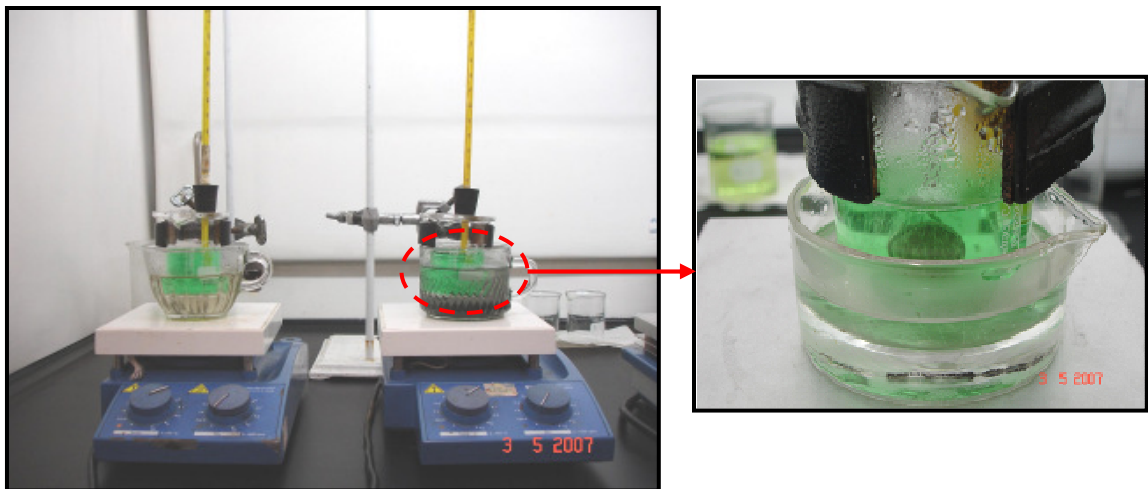
Composición del baño y condiciones de operación	
NiSO₄6H₂O	21.2g/l
NaH₂PO₂H₂O	24g/l
Ácido láctico	28ml/l
Ácido propiónico	2.2ml/l
Ácido Succínico	12g/l
pH	4.65
Temperatura	88 ⁰ C±1 ⁰ C
Tiempo	2 horas

Las películas compuestas fueron obtenidas agregando el óxido una hora después de iniciada la deposición, es decir, una primera hora fue de Ni-P y a la segunda hora fue adicionado el óxido.

Los baños inicialmente se venían realizando en beakers de vidrio de 100 ml, pero se observó que al llevar a cabo las deposiciones éstos se estaban niquelando en el fondo, lo que disminuía la eficiencia del baño, obteniendo por lo tanto una menor masa depositada de Ni-P y baja reproducibilidad de los experimentos, debido a esto se optimizó el proceso utilizando beakers de polipropileno de 100ml, sobre los cuales no hay calentamiento local de ninguna de las zonas del vaso gracias a la baja conductividad térmica del polímero. Para asegurar una temperatura homogénea y estable en el baño se utilizó un controlador de

temperatura acoplado a la plancha de calentamiento. Adicional a eso, se utilizó un baño maría para cada vaso en el que se realizaba la deposición. La cantidad de baño utilizada para el área expuesta a la deposición fue de 60 ml. En la Figura 22 se observa el montaje para la deposición electroless de las películas Ni-P.

Figura 22. Montaje usado para la deposición electroless de las películas Ni-P



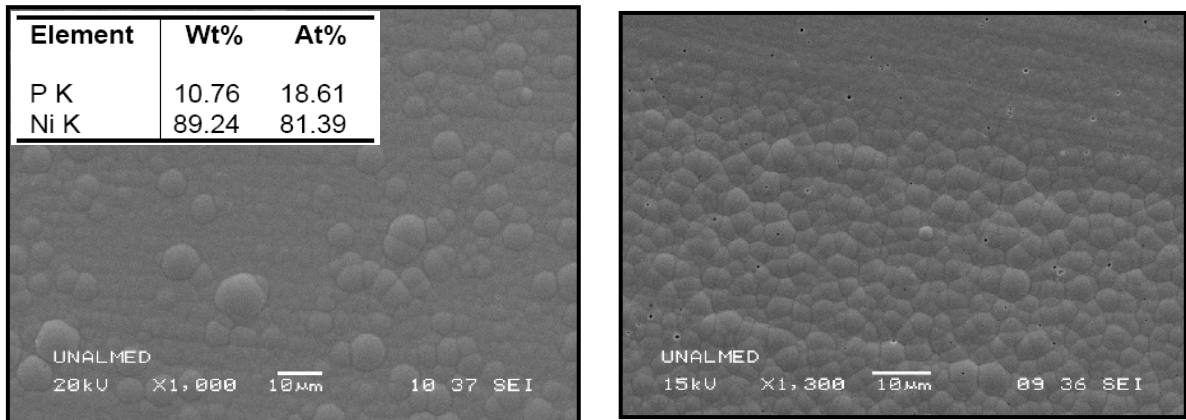
Con este procedimiento las películas obtenidas son bastante uniformes, con espesores aproximados de 17 μm . La morfología de las películas Ni-P sin composite corresponde a una morfología tipo coliflor, la cual es típica de este tipo de de recubrimientos.

El contenido de fósforo en el recubrimiento fue determinado por EDS, mostrando altos contenidos de fósforo en las películas. La cantidad de óxido adicionada en los baños para la obtención de las películas compuestas fue de 10g/l.

La Figura 23 muestra las micrográficas SEM de los recubrimientos sin (a) y con (b) magnetita. Allí, se observan morfologías similares, sin embargo para aquellos baños a los cuales se le adicionó magnetita (b), las películas presentaban algunas porosidades, posiblemente debido a la migración de las pequeñas partículas en el mismo baño en donde se hace la deposición. Pese a esto, las partículas no están

presentes en la superficie del recubrimiento. Posteriormente se pensó en la posibilidad de que los óxidos estuvieran debajo de la capa externa del depósito, por lo cual se decidió retirar parte de esa capa externa y fue allí en donde se observó el óxido codepositado, como se muestra en la Figura 24.

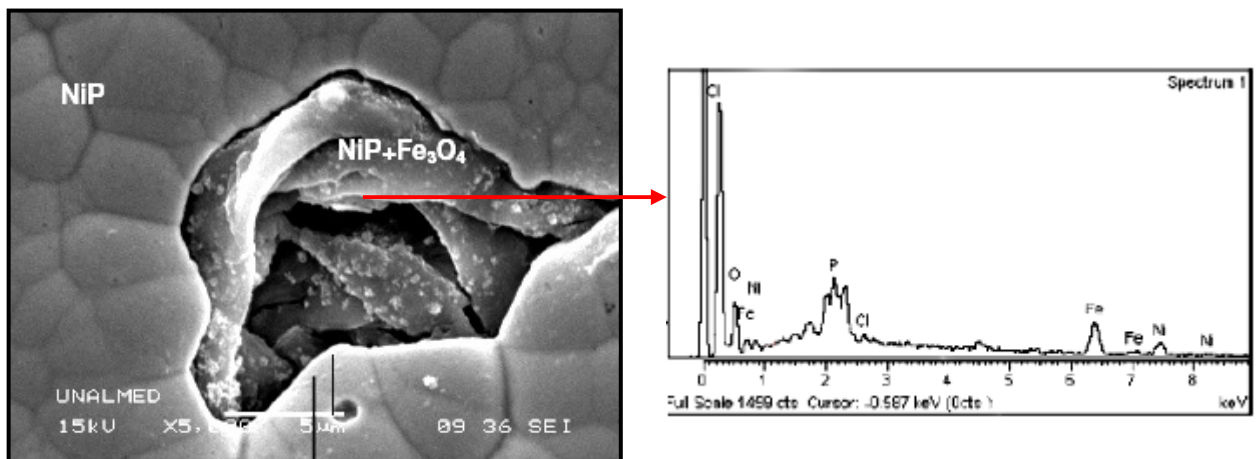
Figura 23. Micrografías y EDS de películas (a) NiP y (b) NiP-Fe₃O₄ [31]



(a)

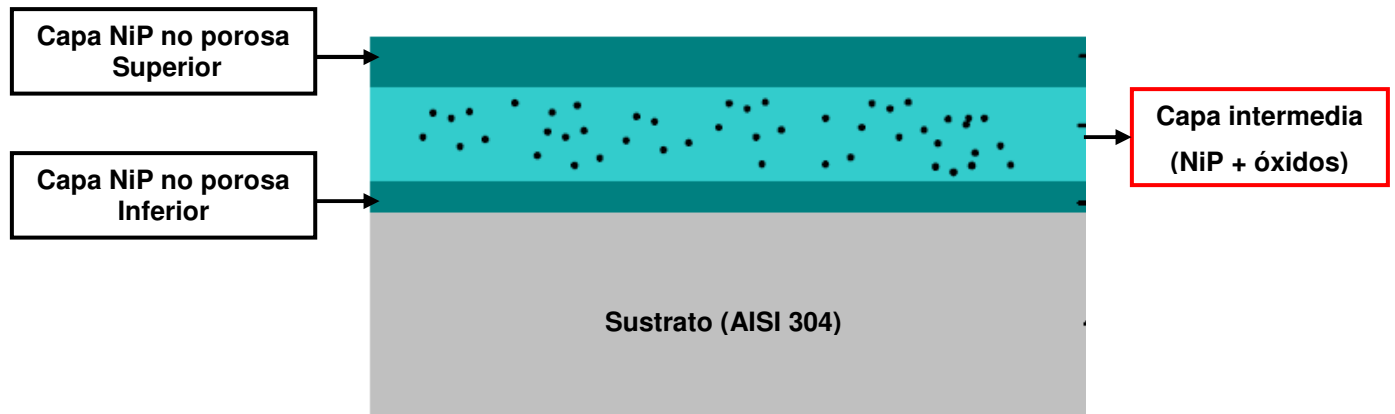
(b)

Figura 24. Micrografía y EDS del interior del recubrimiento [31]



Al observar la anterior micrografía, se puede plantear una posible estratificación por capas de los recubrimientos NiP modificados y dopados. Esta configuración se observa en la Figura 25.

Figura 25. Configuración por capas de las películas modificadas NiP obtenidas ^[31]



Como se observa en la Figura 25, los recubrimientos modificados, presentaron una configuración multicapa (tres capas). En la capa intermedia se encuentran contenidos los óxidos con y sin cerio. Una posible explicación a esta estratificación puede ser el hecho que la carga de óxidos es adicionada una hora después de que comienza el proceso de deposición, por lo cual se obtiene una película solo de Ni-P, que es bastante porosa y compacta.

4.3 Adecuación, diseño y puesta en marcha de los equipos a utilizar.

La experimentación consta de dos etapas principales, la *oxidación* y la *medición de espectroscopía de impedancias (IS)*.

Actividad 1 Adecuación del horno para la oxidación

Esta actividad consiste en una calibración y puesta a punto del horno horizontal donde se llevará a cabo las *pruebas preliminares* y la *oxidación*.

Este montaje consta de:

- *Un reactor*, que debe estar 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), cuyo material de construcción, en este caso mullita, no deberá alterar o hacer parte en las posibles reacciones que suceden al interior de este.

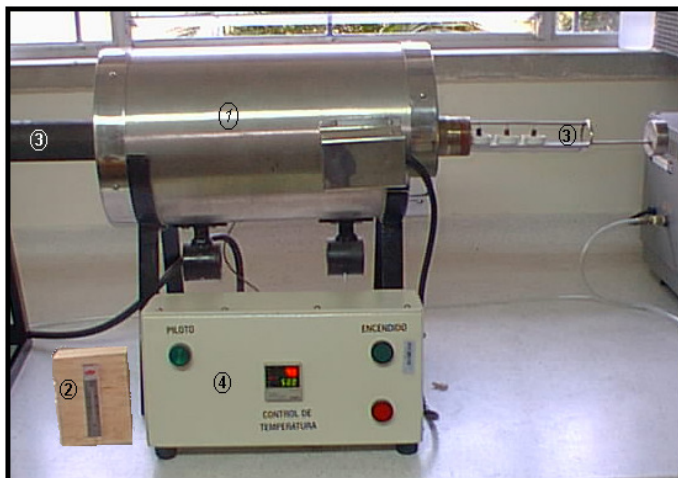
- *Dispositivos de control de los ambientes gaseosos*, en estos dispositivos de control se tendrá la posibilidad de generar los diferentes tipos de mezclas de gases oxidantes.

Calibración del horno horizontal.

Se llevó a cabo una calibración del sistema de calentamiento tomando valores a diversas temperaturas en diferentes puntos del horno, usando una termocupla tipo K, con la finalidad de obtener una curva de calibración del equipo.

En las Figuras 26 y 27 se observa el montaje a usado para las *pruebas preliminares* y la *oxidación*.

Figuras 26 y 27. Montaje para pruebas de oxidación. 1) Horno, 2) Rotámetro, 3) Controlador, 4) Entrada de gases, 5) Salida de gases

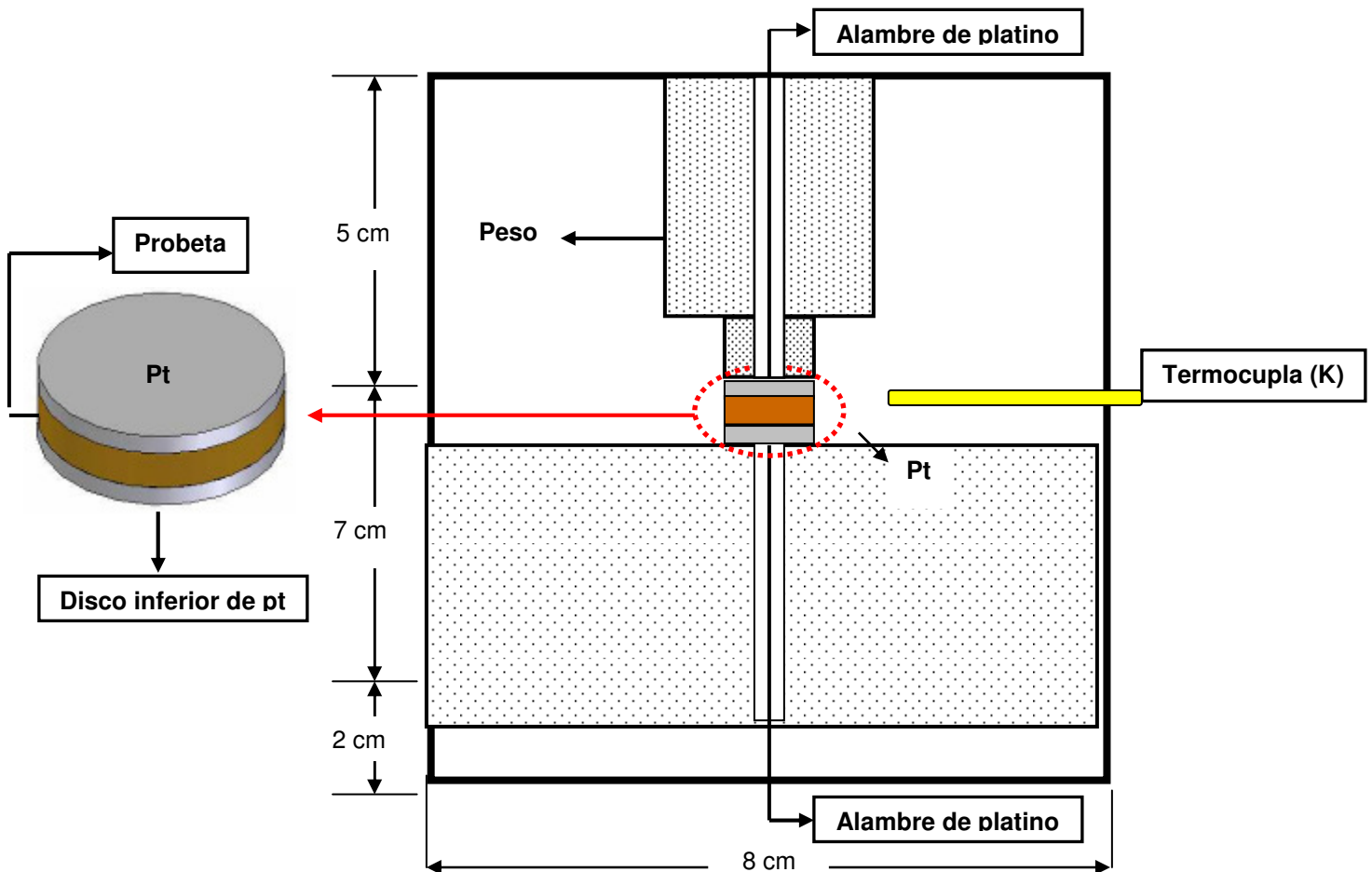


Probetas

Actividad 2 Diseño, montaje, y puesta en marcha del horno-celda para los ensayos de espectroscopía de impedancias (IS)

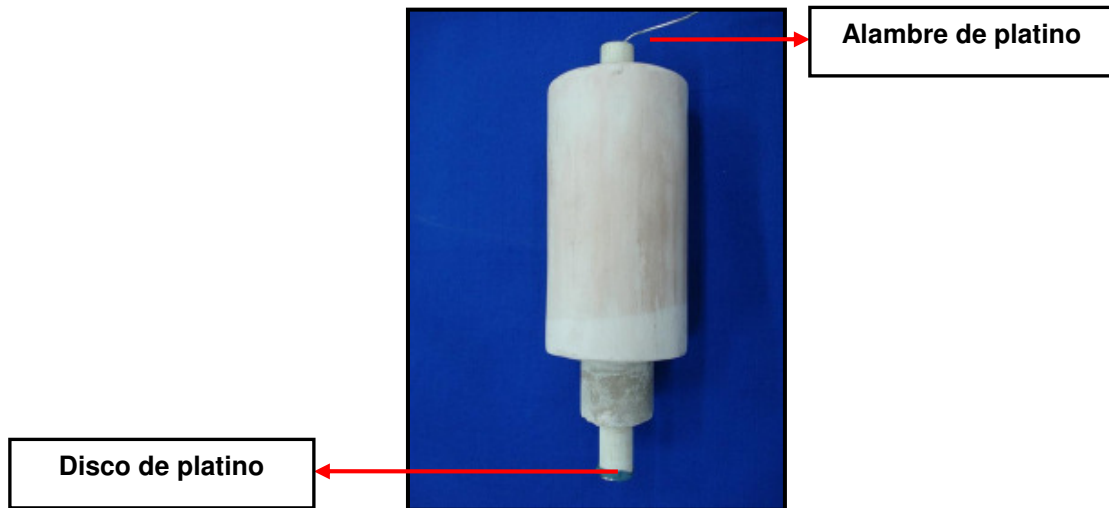
Se diseñó e implementó un equipo tipo horno-celda de estado sólido para la evaluación de IS a temperaturas elevadas (hasta 800° C). Esta celda está conformada por un recipiente con calentamiento de forma cilíndrica vertical. Las probetas se exponen en presencia del aire dentro de la cámara de la celda. La temperatura de trabajo está dentro del intervalo 200 hasta 800° C. Para este diseño se analizaron diferentes tipos de celda y se escogió la más adecuada. En la Figura 28 se observa la descripción completa del montaje para los ensayos IS.

Figura 28. Horno-Celda para ensayos de IS



Como se observa en el montaje (Figura 28), la celda es de tipo “emparedado”. La probeta es prensada entre dos discos de platino de igual diámetro que la probeta. Cada disco tiene soldado un alambre de platino en su centro. A su vez se aplica un peso (Figura 29) de 587 grs en la parte superior de la probeta para asegurar un buen contacto entre la muestra y los discos de platino.

Figura 29. Carga aplicada para asegurar buen contacto eléctrico



Una vez realizada la oxidación de los recubrimientos, se remueve mecánicamente una de las caras, dejando el sustrato desnudo como electrodo en la medición de la IS. El disco de platino inferior estaba en contacto con la cara oxidada del recubrimiento (Figura 30).

Figura 30. Fotografía del portaprobetas y disco inferior de platino.

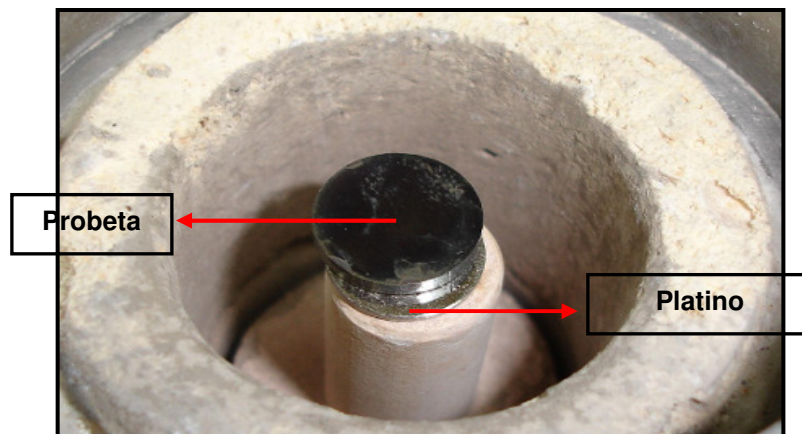


Figura 31. Fotografía del horno-celda para ensayos IS.



4.4 Pruebas Preliminares.

Las pruebas preliminares tenían como objetivo encontrar las condiciones adecuadas de temperatura y tiempo para la etapa de la *oxidación*. Una vez encontradas estas condiciones, todas las probetas se expusieron a estas condiciones para asegurar uniformidad y tener una base de comparación en la medición de la IS. Se consideraron ocho tipos de probetas, de acuerdo a los diferentes contenidos de hematita, magnetita y cerio. En la tabla 7 se observan los tipos de probetas a usar en la investigación.

Tabla 7. Tipos de probeta a utilizar en la experimentación

Tipo de probeta	Características	Nomenclatura para identificación
1	Sustrato + NiP	NiP
2	Sustrato + NiP + Hematita	NiPH
4	Sustrato + NiP + Magnetita	NiPM
5	Sustrato + NiP + Hematita + Bajo Ce *	NiPHBCe
6	Sustrato + NiP + Hematita + Alto Ce *	NiPHACe
7	Sustrato + NiP + Magnetita + Bajo Ce *	NiPMBCe
8	Sustrato + NiP + Magnetita + Alto Ce *	NiPMACe

* Alto Ce: 8,92%, Bajo Ce: 1,74%

Las condiciones seleccionadas para la oxidación de los recubrimientos se observan en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros escogidos para la oxidación de los recubrimientos

Parámetro	Valor
Temperatura (° C)	700
Tiempo (h)	2
Flujo de aire (mL/min)	150
Rata de calentamiento (°C/min)	10

4.5 Oxidación.

La oxidación se llevó a cabo sobre todas las probetas a las condiciones encontradas en las pruebas preliminares. Esta etapa se realizó en el horno horizontal descrito anteriormente. El proceso de oxidación se realizó a temperatura, presión y tiempo constantes, esto con el objetivo de generar uniformidad sobre todos los tipos de probeta, además de tener una base real de comparación de los espectros al realizar la medición de IS.

Las probetas se dejaron enfriar en el horno después de la oxidación, se realizó una inspección visual de las probetas y se realizaron análisis de SEM y DRX para determinar las características morfológicas y microestructurales de los productos formados en el proceso de oxidación.

4.6 Realización de los ensayos de IS.

Actividad 3 Diseño experimental para los ensayos de IS

Una vez realizados los análisis de SEM y DRX, se removió la capa superficial formada sobre una cara de todas las probetas, esta cara sirvió de contacto eléctrico (electrodo) entre el sustrato (probeta) y el disco de platino. Se procedió a realizar el montaje descrito anteriormente.

Actividad 4 Medición de IS

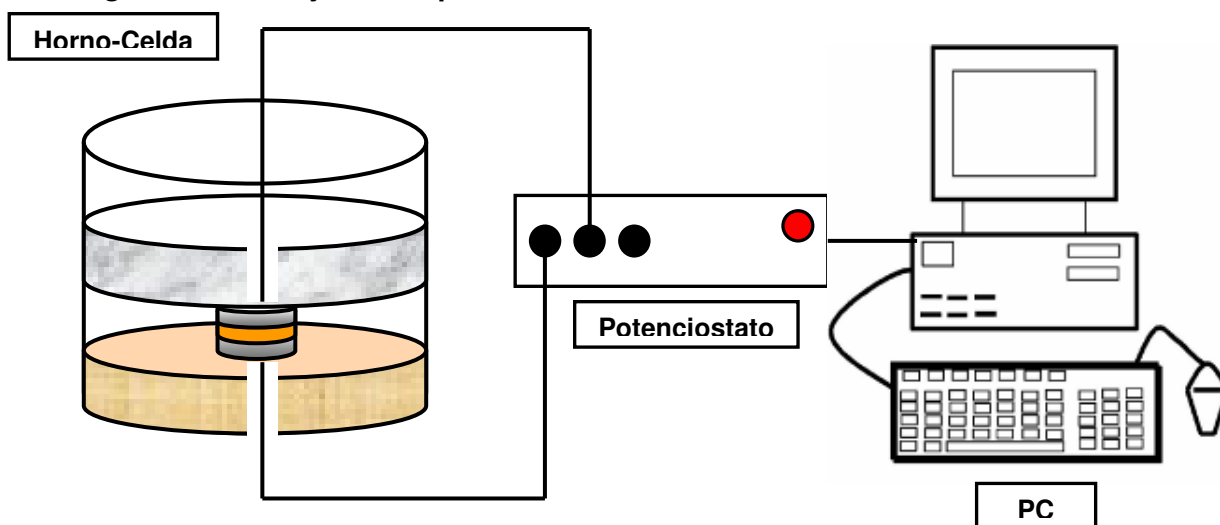
En esta actividad se llevó a cabo la medición de la IS en el horno-celda. Los parámetros utilizados para la medición de la impedancia se muestran en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros usados en la medición de IS

Parámetro	Valor
Área de prueba (m ²)	0,000113
Amplitud sinusoidal aplicada (mV)	100
Barrido de frecuencia (Hz)	100000 – 1

El montaje usado para la medición de la IS se muestra en la Figura 32

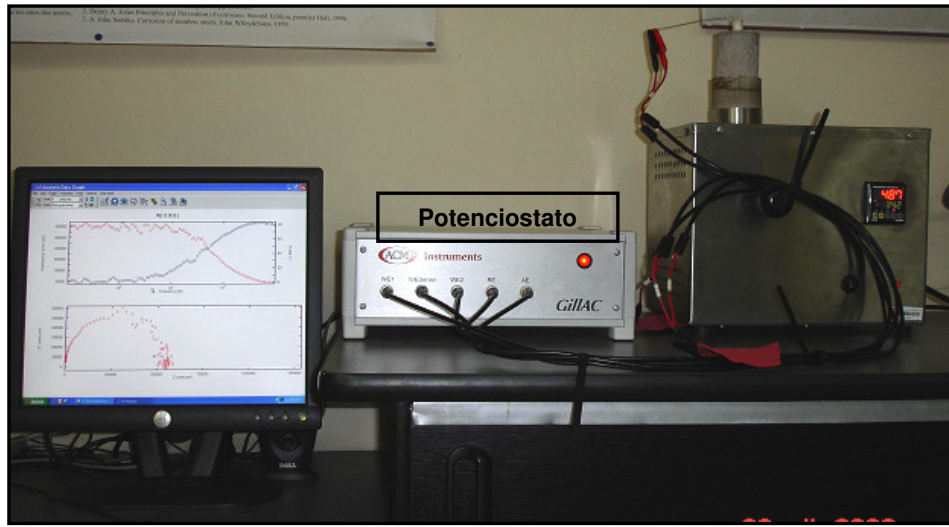
Figura 32. Montaje usado para la medición de la IS



Para la medición de la IS, se usó la técnica de los dos terminales, es decir que el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar iban conectados en el mismo punto. Los datos de impedancia fueron adquiridos y analizados por un potenciostato con analizador de respuesta de frecuencia marca ACM modelo Gill AC (Figura 34).

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 34 se observa el montaje completo para la realización de las mediciones de IS.

Figura 33. Fotografía de ensayo de IS en ejecución



Con los datos de impedancia obtenidos y simulados se calcularon las resistencias y las conductividades eléctricas de los recubrimientos oxidados de 300 a 700 °C.

Actividad 5 Cálculo de las energías de activación

Usando la ecuación de Arrhenius, se procede a evaluar la energía de activación para cada recubrimiento. El análisis de esta variable es vital para el entendimiento de los mecanismos de transporte y crecimiento del óxido formado sobre los recubrimientos.

4.7 Análisis de Resultados.

El análisis de resultados fue realizado, de forma comparativa, tomando como blanco el recubrimiento Ni-P sin modificar.

Actividad 6 Comparación entre las técnicas utilizadas

Se confrontaron los resultados obtenidos de la IS con el análisis de SEM y DRX para obtener una correlación de los efectos de los óxidos de hierro y el contenido de cerio en las películas Ni-P.

Actividad 7 Planteamiento de un mecanismo de deterioro

Los análisis anteriores se compactaron, 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) con los cambios morfológicos, composicionales y microestructurales de las películas.

Actividad 9 Evaluación de la conveniencia de la adición de los óxidos a las películas.

Finalmente se compiló la información obtenida de los análisis superficiales de SEM, DRX, así como la información obtenida de los espectros de impedancia (análisis comparativo de espectros).

Actividad 10 Formulación de las conclusiones y recomendaciones

El análisis de los resultados permitió formular las conclusiones y recomendaciones de la investigación realizada.

4.8 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 *Espectroscopía de Impedancias* (IS) no es muy conocida 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.

La exposición en congresos, seminarios y eventos en general del área de corrosión y nuevos materiales es vital para una buena socialización de la investigación.

Finalmente, se realizará la sustentación de los resultados finales del presenta trabajo de investigación ante la comunidad universitaria y la entrega del informe final.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Caracterización de la materia prima (*sustrato*)

En la tabla 10 se observa los resultados obtenidos de la caracterización del acero utilizado como materia prima para el desarrollo de la investigación.

Tabla 10. Caracterización de la materia prima (acero 304) obtenida por EDX

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

5.2 Obtención de los recubrimientos NiP

Los recubrimientos obtenidos presentaron una superficie brillante y bastante uniforme (Figura 34)

Figura 34. Fotografía de aspecto superficial de los recubrimientos obtenidos



5.3 Cálculo del espesor de los recubrimientos obtenidos

El espesor de los recubrimientos fue calculado al obtener la cantidad de masa depositada sobre las probetas, utilizando la siguiente fórmula:

$$\text{Espesor } (\mu\text{m}) = 10 \times W / (A \times D) \quad (28)$$

Donde,

W = Ganancia de masa en mg

A = Área a ser recubierta = $2\pi r_{\text{probeta}}^2 + 2\pi r_{\text{probeta}} l_{\text{probeta}} = 3,016 \text{ cm}^2$

D = Densidad de la aleación NiP = $7,78 \text{ g/cm}^3$

En la tabla 11 se presentan los valores de los espesores obtenidos para cada recubrimiento depositado.

Tabla 11. Espesores promedio obtenidos para cada recubrimiento

Probeta	Ganancia masa (mg)	Espesor (μm)
NiP	56	23,87
NiPM	39,7	16,92
NiPH	51,2	21,82
NiPMBCe	34	14,49
NiPMACe	34,5	14,70
NiPHBCe	47,4	20,20
NiPHACe	41,6	17,73

Como se observa en esta tabla, los espesores obtenidos estuvieron en un rango de 14 a 24 μm , los recubrimientos de solo Ni-P presentaron los mayores espesores, seguidos de los recubrimientos con hematita. Es probable que se presente una inhibición en la deposición cuando se adicionan los óxidos. Vale la pena recordar que los óxidos son agregados una hora después de iniciada la deposición en el baño electroless.

5.4 Oxidación de los recubrimientos

La oxidación de los recubrimientos fue llevada a cabo en el horno horizontal descrito en la actividad en la actividad 1. Todas las probetas con los recubrimientos fueron expuestas a las mismas condiciones de oxidación, esto es indispensable para el análisis comparativo obtenido de las pruebas de IS. En la Figura 35 se observan las características superficiales de los recubrimientos oxidados.

Figura 35. Fotografía de algunos recubrimientos Ni-P oxidados por 2h a 700° C. (a)NiP, (b) NiPM, y (c) NiPMBCe



(a)

(b)

(c)

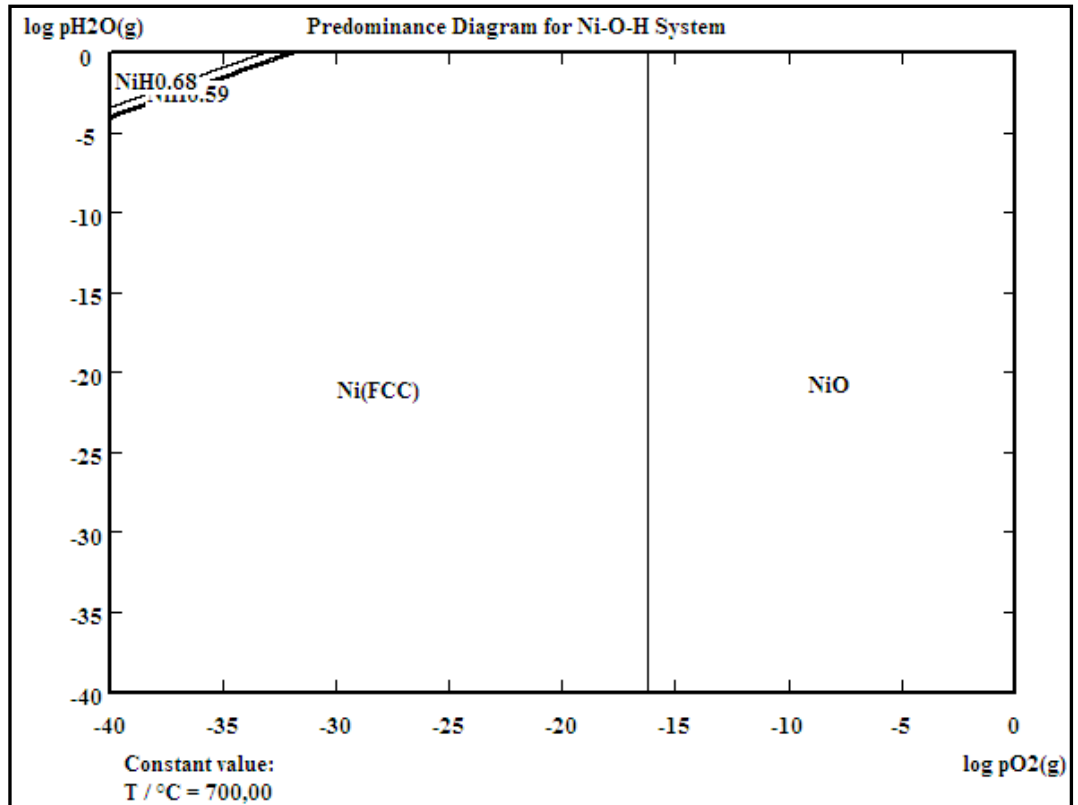
En la Figura 35 se observan algunas características superficiales de los recubrimientos oxidados, en términos generales, los recubrimientos presentaron superficies bastante uniformes con coloración oscura, como se observa en la Figura 35(a). Sin embargo, algunos desarrollaron coloraciones características (Figura 35(b)) debidas posiblemente a fósforo (coloración roja) y óxido de níquel (coloración verde). Algunos recubrimientos con contenido de cerio presentaron coloración gris como se observa en la Figura 35(c).

5.4.1 Obtención 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 del níquel y fósforo a

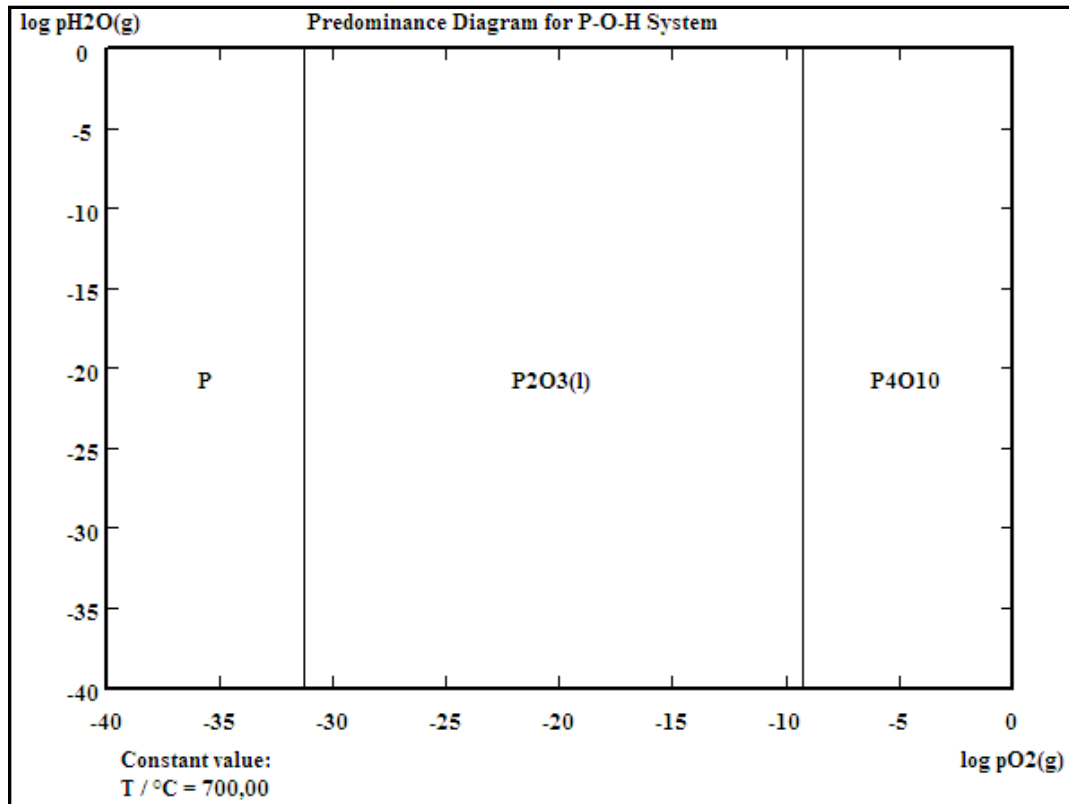
las condiciones de oxidación. Estos diagramas sirven como una herramienta en la interpretación de los resultados desde un punto netamente termodinámico. Los diagramas fueron obtenidos para una temperatura de 700° C en aire (O₂, N₂ y H₂O).

Figura 36. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para níquel.



En la Figura 36 se observa el diagrama de estabilidad para el níquel en presencia de aire a 700° C. Se aprecian dos zonas de estabilidad claramente definidas Ni (FCC) y NiO. De acuerdo a las condiciones de la oxidación de los recubrimientos, se esperaría encontrar NiO en la superficie de la probeta.

Figura 37. Diagrama de estabilidad obtenido a 700° C para el fósforo.



Se observan tres fases bien definidas en este diagrama. Sin embargo a las condiciones de oxidación se estaría presentando la formación del P₄O₁₀ el cual presenta un punto de fusión de 420° C. Sin embargo, vale la pena resaltar que este diagrama es netamente termodinámico, y no tiene en cuenta las interacciones entre el níquel y el fósforo, ni el proceso de cristalización de la aleación Ni-P el cual forma las fases estables Ni y Ni₃P.

5.5 Caracterización morfológica y microestructural de los recubrimientos obtenidos.

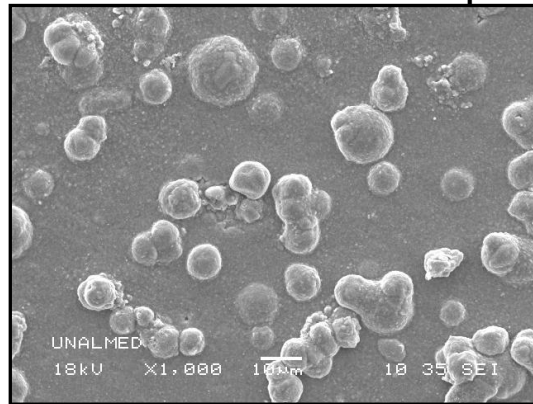
5.5.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Una vez oxidados los recubrimientos, se sometieron a análisis de SEM y EDS en los laboratorios de la Universidad Nacional de Medellín mediante un Microscopio Electrónico de Barrido.

Este análisis se realizó probeta por probeta, con el objetivo de detectar posibles cambios morfológicos y microestructurales debidos a la adición de los óxidos de hierro y el cerio. En las Figuras 38 a 49 se observan las micrografías obtenidas para los recubrimientos oxidados en aire a 700 ° C por dos horas.

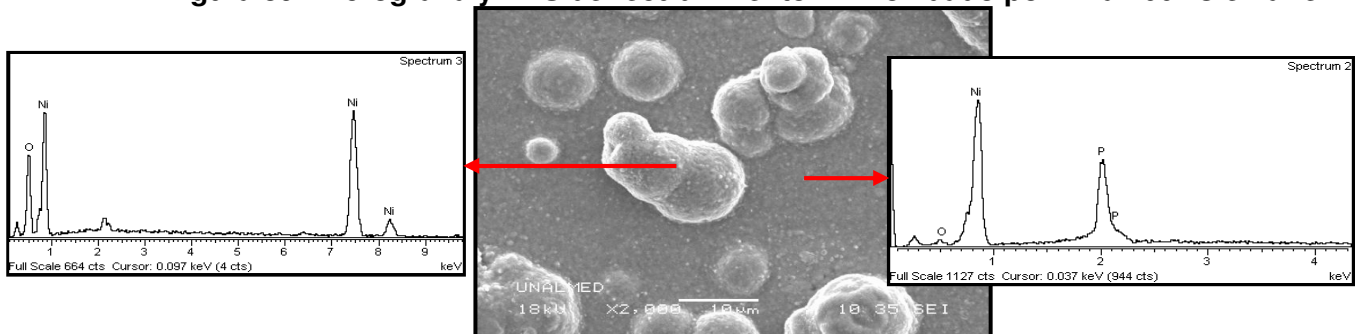
Recubrimiento Ni-P

Figura 38. Micrografía de recubrimiento Ni-P oxidado por 2h a 700 ° C en aire.



Se aprecia una matriz uniforme, y pequeños glóbulos en toda la superficie de la probeta.

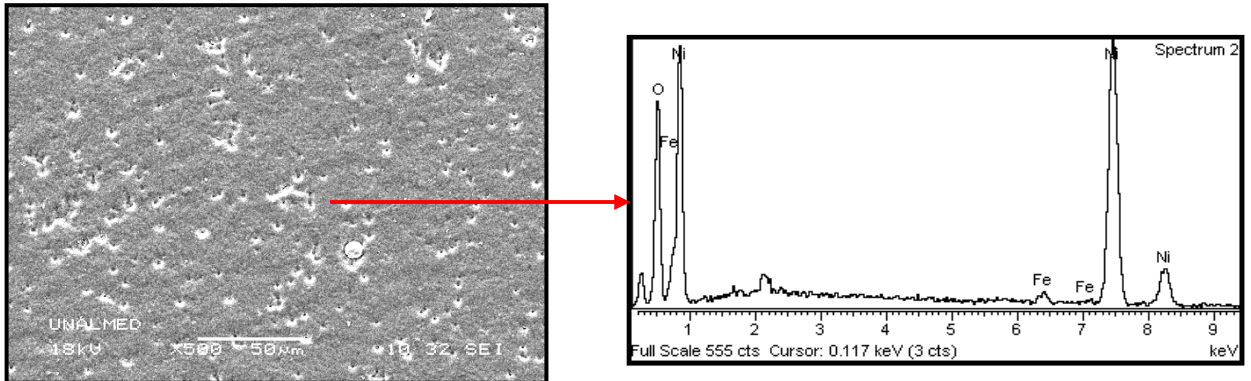
Figura 39. Micrografía y EDS de recubrimiento Ni-P oxidado por 2h a 700 ° C en aire.



En la Figura 39 se observa que la fase continua (matriz) se encuentra conformada por Ni, O y P, Posiblemente NiO y Ni₃P los cuales son producto de la cristalización y posterior oxidación de la aleación Ni-P. Los glóbulos se encuentran conformados por Ni y O, al parecer se trata del NiO.

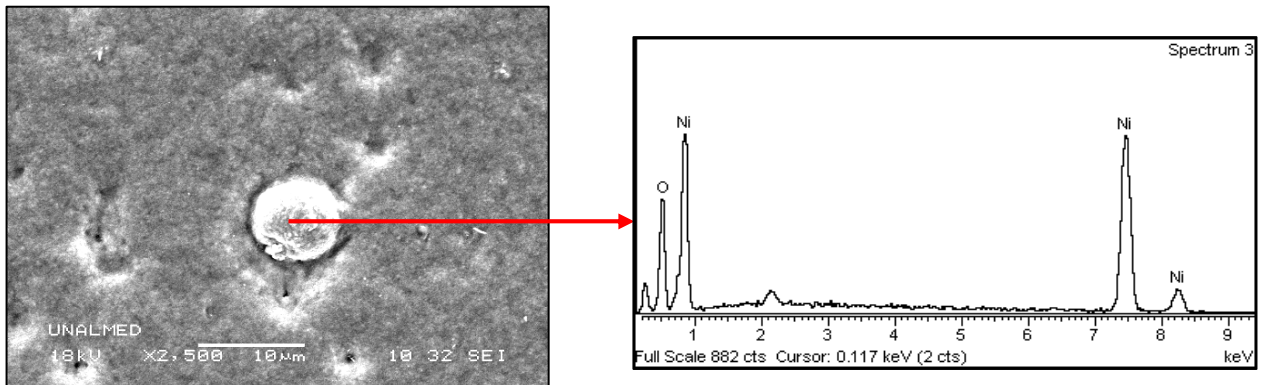
Recubrimiento NiPH

Figura 40. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700 ° C.



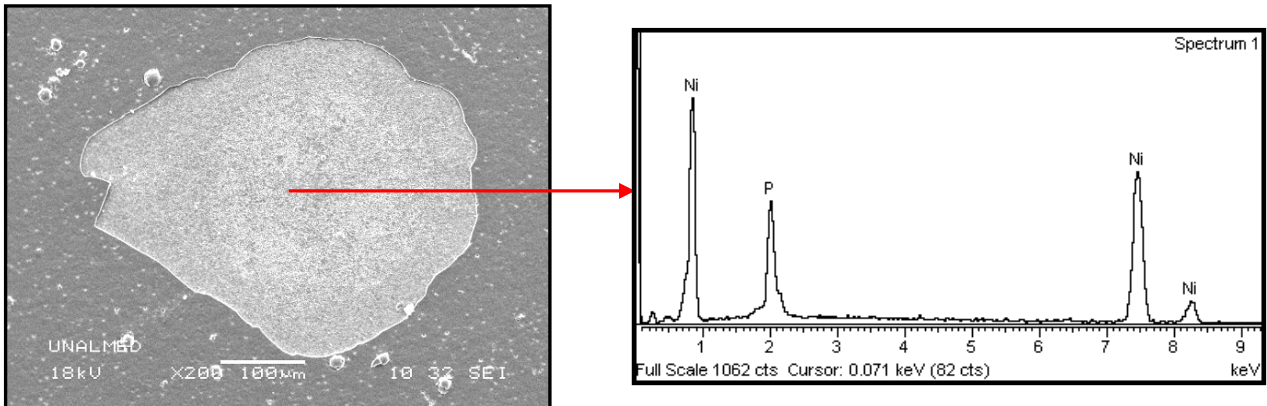
Este recubrimiento presentó una superficie uniforme y rugosa, en el espectro EDS se observa que la matriz se encuentra compuesta de Ni, O y Fe. La presencia de Fe puede deberse al fase hematita la cual es desplazada desde la capa intermedia por la formación de NiO desde la capa intermedia.

Figura 41. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700 ° C



La superficie presentó algunos nódulos (glóbulos) característicos del NiO. Esta morfología se debe a la formación de NiO debido a la difusión exterior de Ni^{+2} desde la capa intermedia.

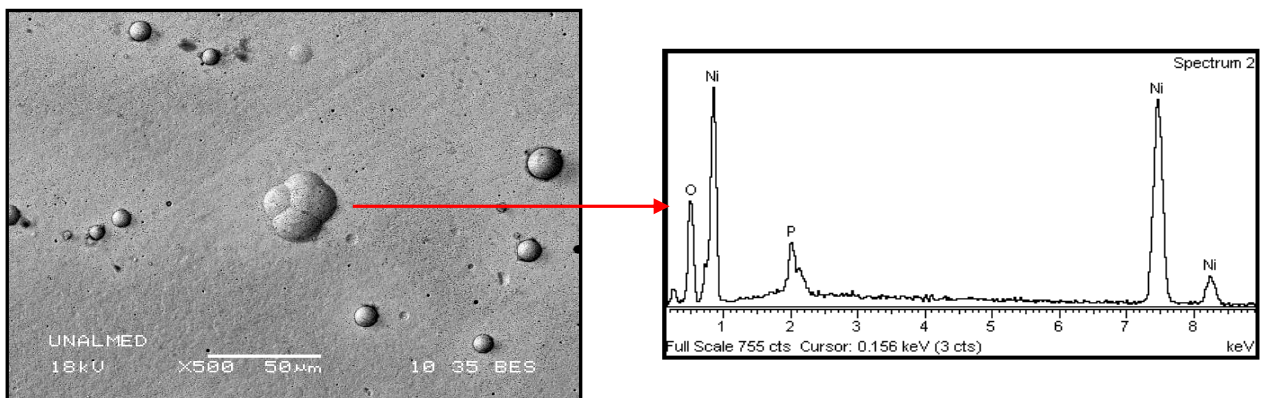
Figura 42. Micrografía y EDS recubrimiento NiPH oxidado por 2h a 700 ° C en aire



En esta micrografía se aprecia una pequeña zona desprendida del recubrimiento. El análisis de EDS muestra, un compuesto rico en Ni y P, posiblemente el Ni_3P , el cual es producto de la cristalización de la aleación Ni-P. Es interesante observar que este desprendimiento confirma de alguna manera la configuración planteada en la Figura 24, al parecer esta capa no alcanza a generar el NiO , y solo exhibe la cristalización del recubrimiento.

Recubrimiento NiPM

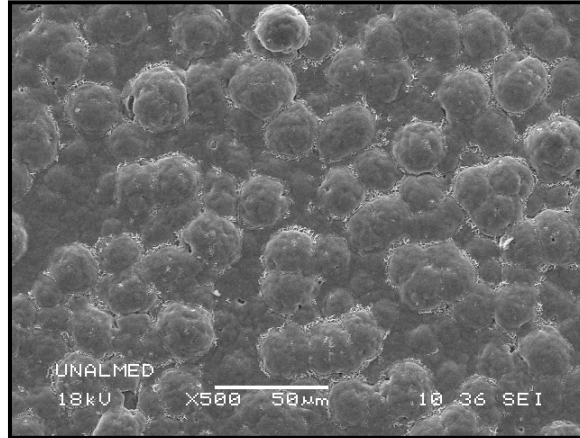
Figura 43. Micrografía y EDS recubrimiento NiPM oxidado en aire a 700 ° C por 2 horas.



Este recubrimiento presentó una superficie bastante uniforme conformada por glóbulos característicos de NiO y posiblemente algún fosforo de níquel (Ni_3P).

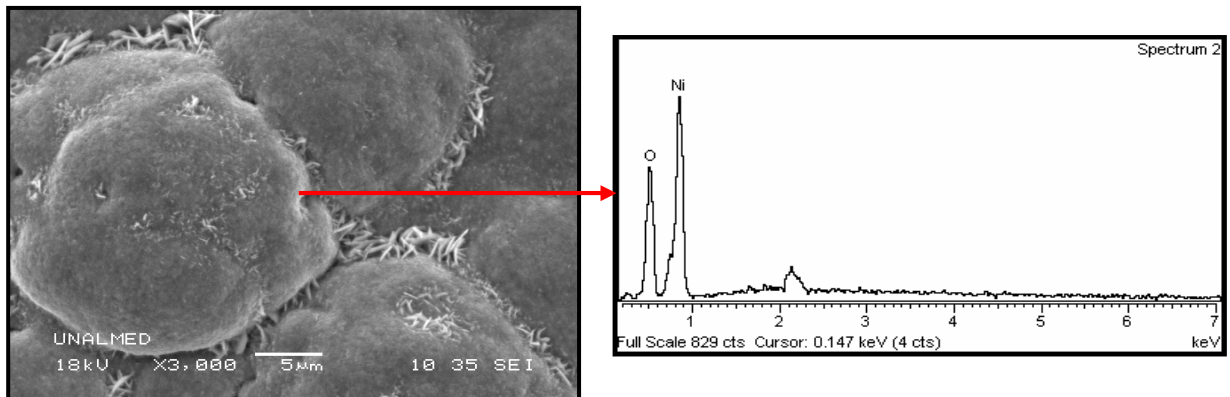
Recubrimiento NiPHBCe

Figura 44. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHBCe oxidado en aire a 700° C por 2 horas



Este recubrimiento presentó una morfología muy particular. Se observa la aparición de cierta morfología globular en toda la superficie de la probeta.

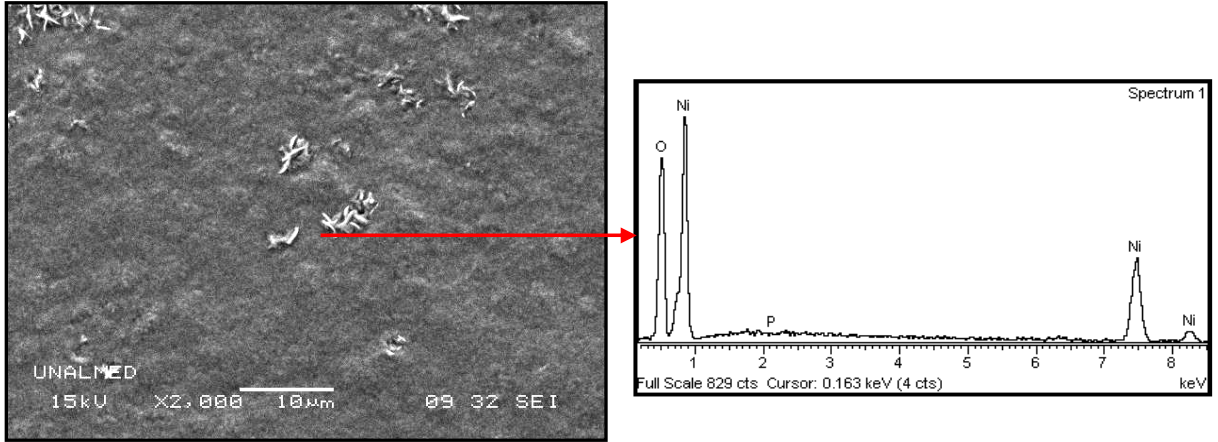
Figura 45. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHBCe oxidado a 700 C por 2 horas



Es interesante observar un tipo de morfología acicular formada entre los glóbulos de NiO, es posible que se haya presentado difusión exterior de Ni²⁺ desde la capa intermedia, para formar el NiO desplazando la fase hematita hacia la capa exterior del recubrimiento.

Recubrimiento NiPHACe

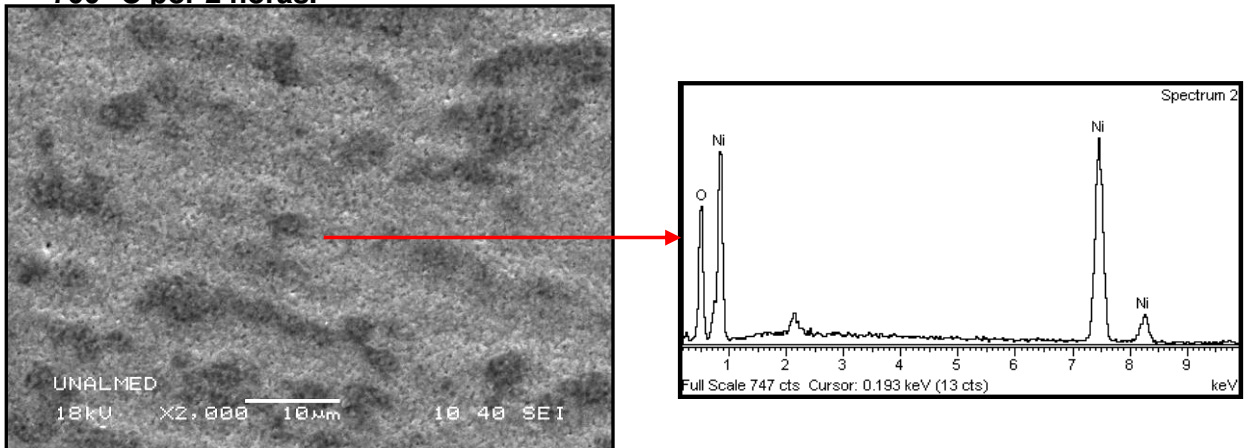
Figura 46. Micrografía y EDS recubrimiento NiPHACe oxidado en aire a 700° C por 2 horas



Este recubrimiento presentó una superficie bastante uniforme y rugosa. En el análisis elemental obtenido por EDS se observa que la matriz de recubrimiento oxidado se encuentra conformado principalmente por Ni, O y P, posiblemente NiO y el Ni₃P. Otro aspecto a resaltar es la presencia de una morfología acicular.

Recubrimiento NiPMBCe

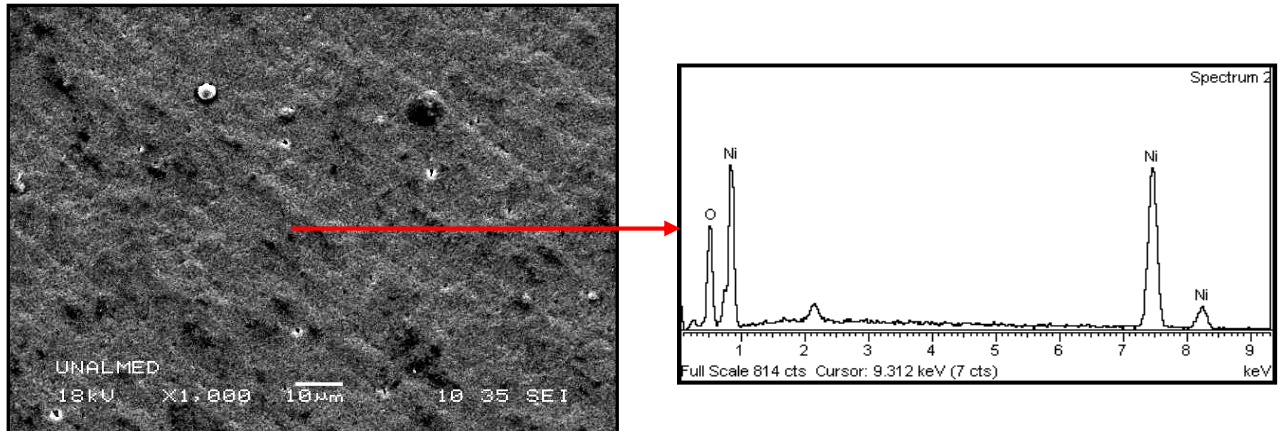
Figura 47. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMBCe sometido a oxidación en aire a 700° C por 2 horas.



Se observa una superficie bastante uniforme con cierto grado de rugosidad, compuesta principalmente por Ni y O (NiO).

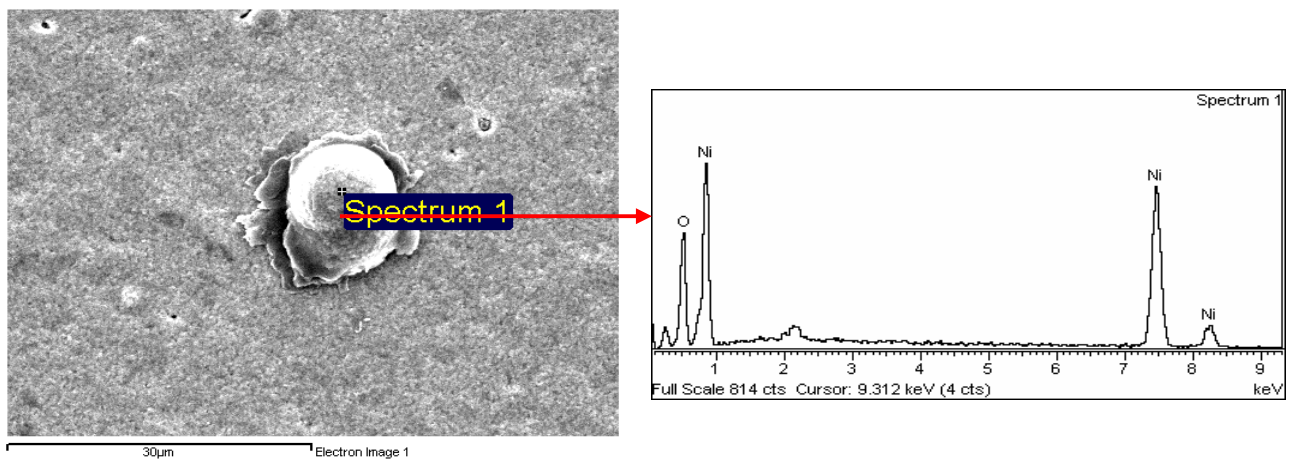
Recubrimiento NiPMACe

Figura 48. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2 horas en aire.



Este recubrimiento se caracterizó por poseer una superficie uniforme, con un apreciable grado de rugosidad. De acuerdo al análisis elemental obtenido por EDS, la matriz de este recubrimiento oxidado estaba compuesta posiblemente por NiO y Ni (FCC).

Figura 49. Micrografía y EDS recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2 horas en aire.



Este recubrimiento presentó nuevamente, nódulos o incrustaciones de NiO, característicos en casi todos los recubrimientos analizados. Es interesante notar que algunos glóbulos de NiO se forman al parecer desde la capa intermedia del recubrimiento hacia el exterior del recubrimiento oxidado.

Como se pudo observar en la mayoría de los recubrimientos, la morfología superficial no fue modificada en gran medida por los óxidos y el cerio. Un aspecto importante a resaltar en la mayoría de los recubrimientos oxidados fue la formación de pequeños glóbulos (nódulos) o incrustaciones de NiO. Al parecer la nucleación del NiO no se da de manera uniforme sino en forma de precipitación. Algunos de estos glóbulos son formados por la difusión 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 Ni_3P . Es muy probable que la fase Ni fuese oxidada completamente a NiO. No se registró la presencia de cerio (Ce) en la capa externa de ningún recubrimiento, lo que indica que no hay difusión de este elemento desde la capa intermedia hasta la capa más externa del recubrimiento. Es muy posible que este elemento se encuentre fijado en la capa intermedia ya sea en forma iónica Ce^{+4} o en forma de CeO_2 ^[27,28]. No se detectó la presencia de cromo (Cr) en ningún recubrimiento, al parecer no se presenta difusión de este elemento desde el sustrato para formar el Cr_2O_3 . Es interesante resaltar la presencia de una morfología acicular en los recubrimientos NiPHACe y NiPHBCe esto puede indicar la presencia de la fase hematita, debido a la difusión exterior de Ni^{+2} y la formación de NiO desde la capa intermedia el cual desplaza a la hematita hacia el exterior.

5.5.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX)

El análisis por difracción de rayos X fue realizado en los laboratorios de la Universidad Industrial de Santander en un difractómetro de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB bajo las siguientes condiciones:

Tabla 12. 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	CuK α 2
Monocromador	Grafito

Los análisis realizados por DRX tenían como objetivo la identificación de fases presentes en los recubrimientos oxidados. En las Figuras 50, 51 y 52 se observan los difractogramas obtenidos de los recubrimientos NiP, NiPH, y NiPM.

Figura 50. Difractograma recubrimiento NiP oxidado a 700° C por 2h en aire

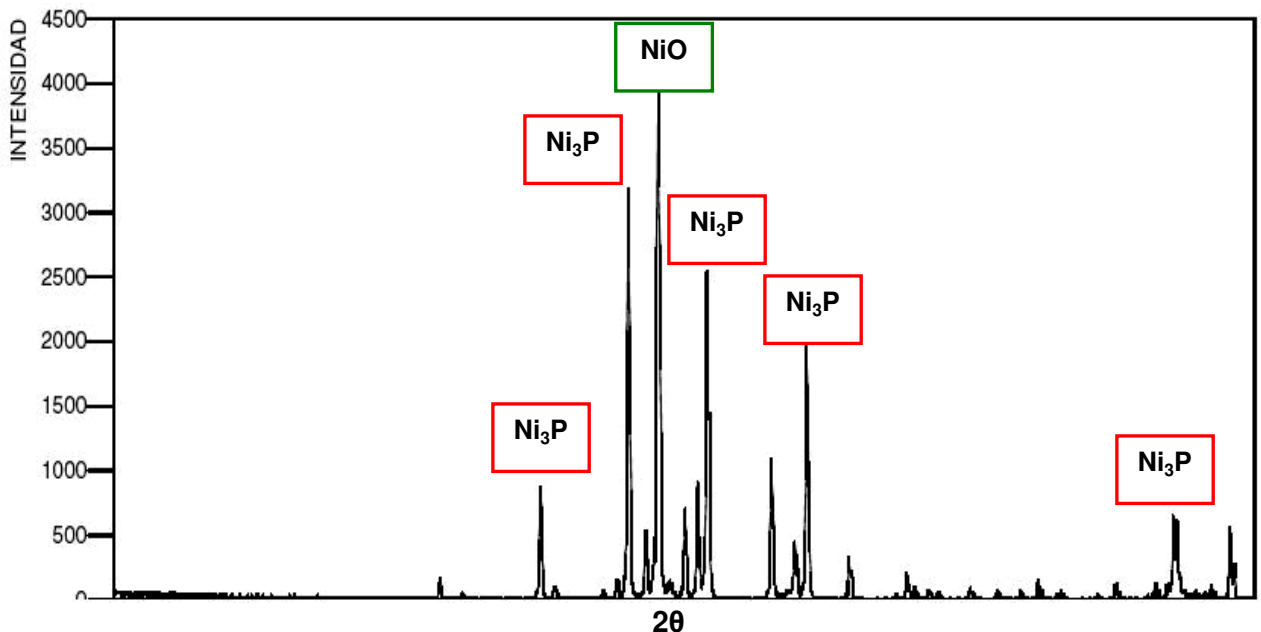


Figura 51. Difractograma recubrimiento NiPH oxidado a 700° C por 2h en aire

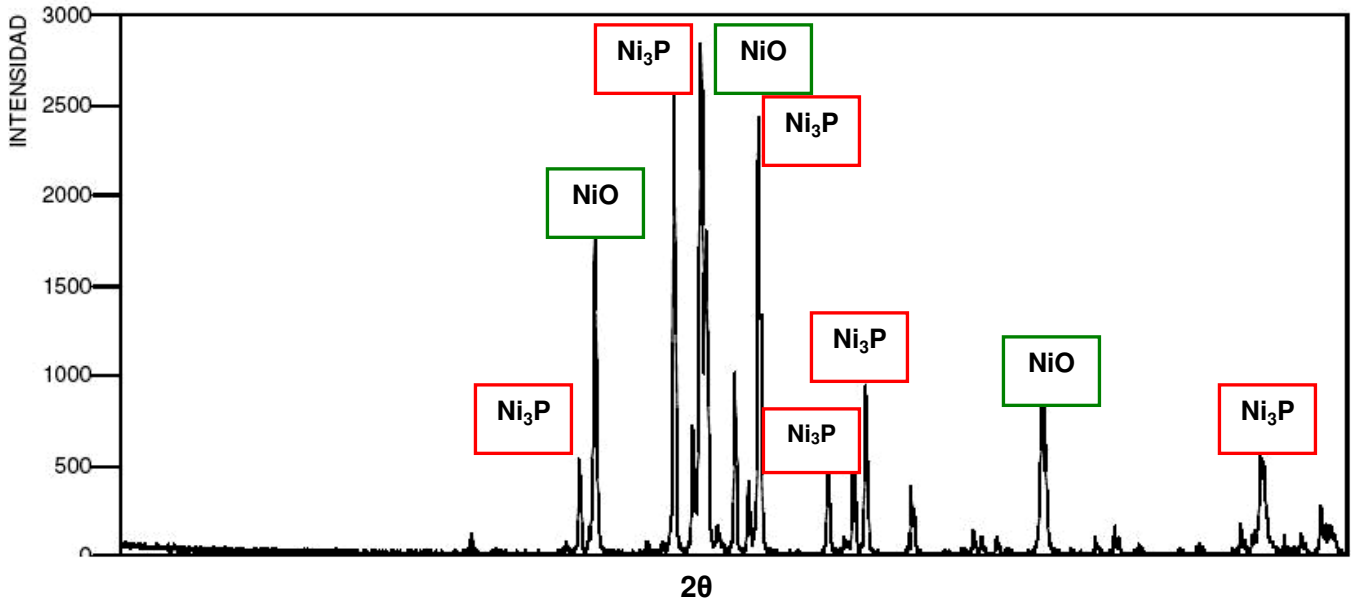
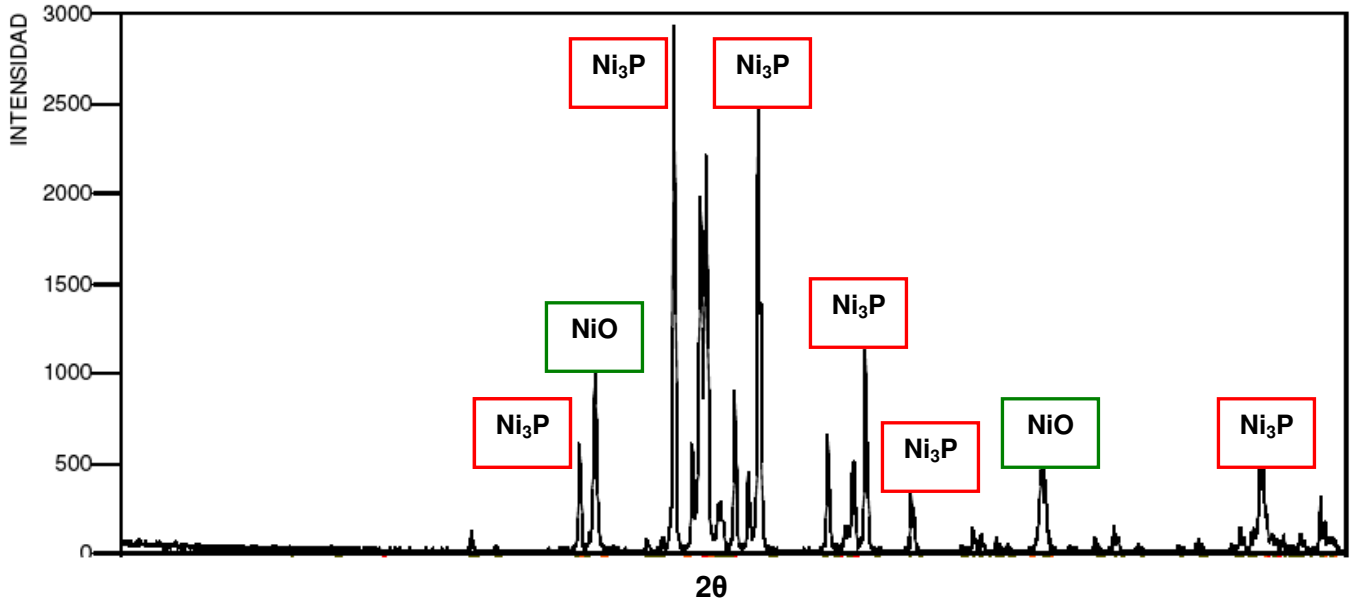


Figura 52. Difractograma recubrimiento NiPM oxidado a 700° C por 2h en aire



Se observa claramente que la superficie de los recubrimientos oxidados se encuentra conformada por las fases Ni₃P y NiO en menor cantidad. Es apreciable el aumento en los picos característicos de NiO en los difractogramas de los recubrimientos con hematita y magnetita.

En las Figuras 53 y 54 se observan los difractogramas obtenidos de los recubrimientos NiPHBCe y NiPHACe,

Figura 53. Difractograma recubrimiento NiPHBCe oxidado a 700° C por 2h en aire.

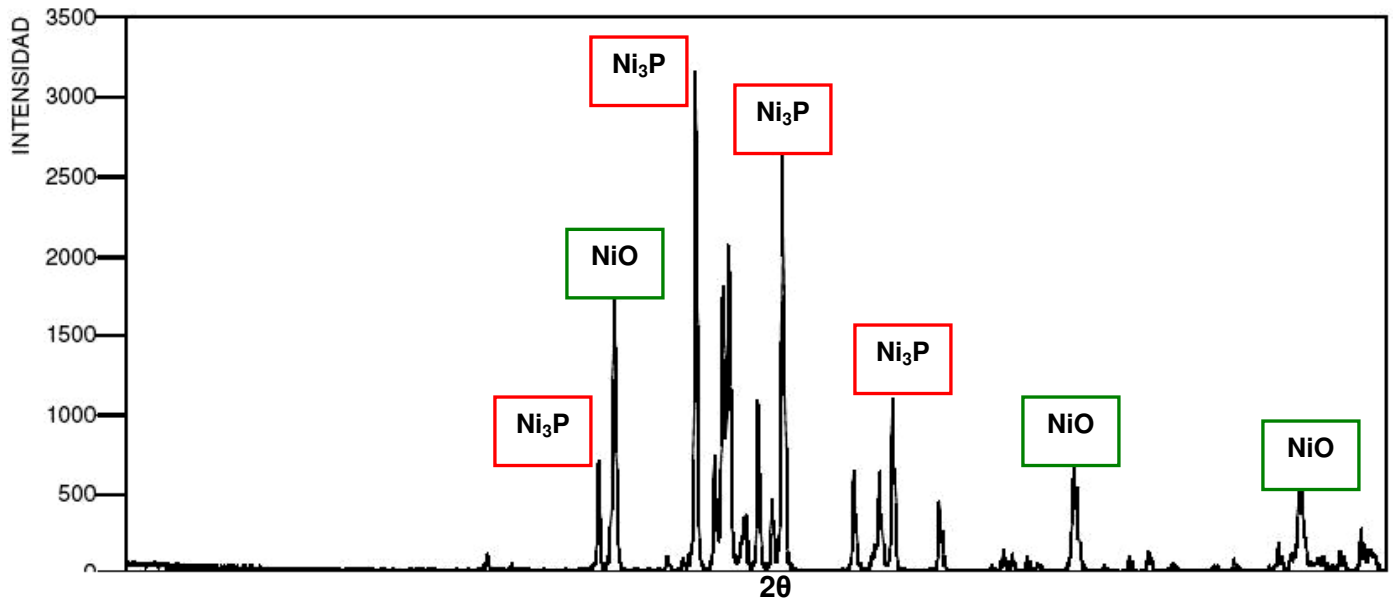
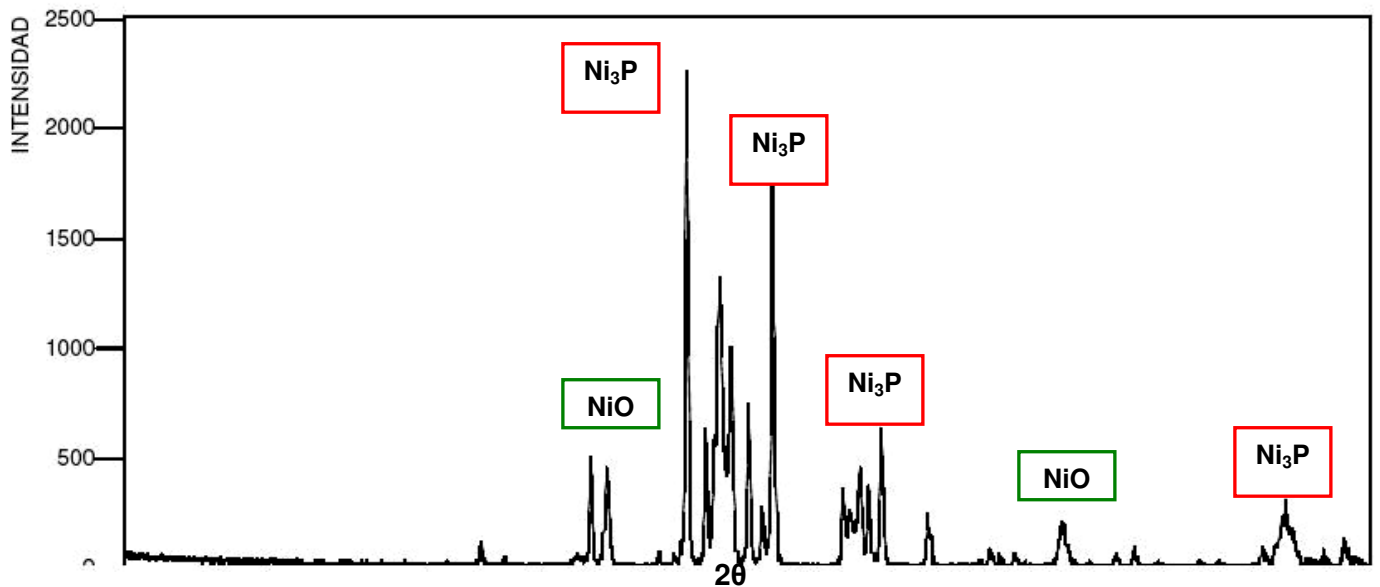


Figura 54. Difractograma recubrimiento NiPHACe oxidado a 700° C por 2h en aire.



Se aprecia que el recubrimiento con menor contenido de cerio presenta picos más intensos de NiO. Sin embargo la diferencia entre los 2 difractogramas no es muy notoria. En las Figuras 55 y 56 se observan los difractogramas obtenidos de los recubrimientos oxidados NiPMBCe y NiPMACe.

Figura 55. Difractograma recubrimiento NiPMBCe oxidado a 700° C por 2h en aire.

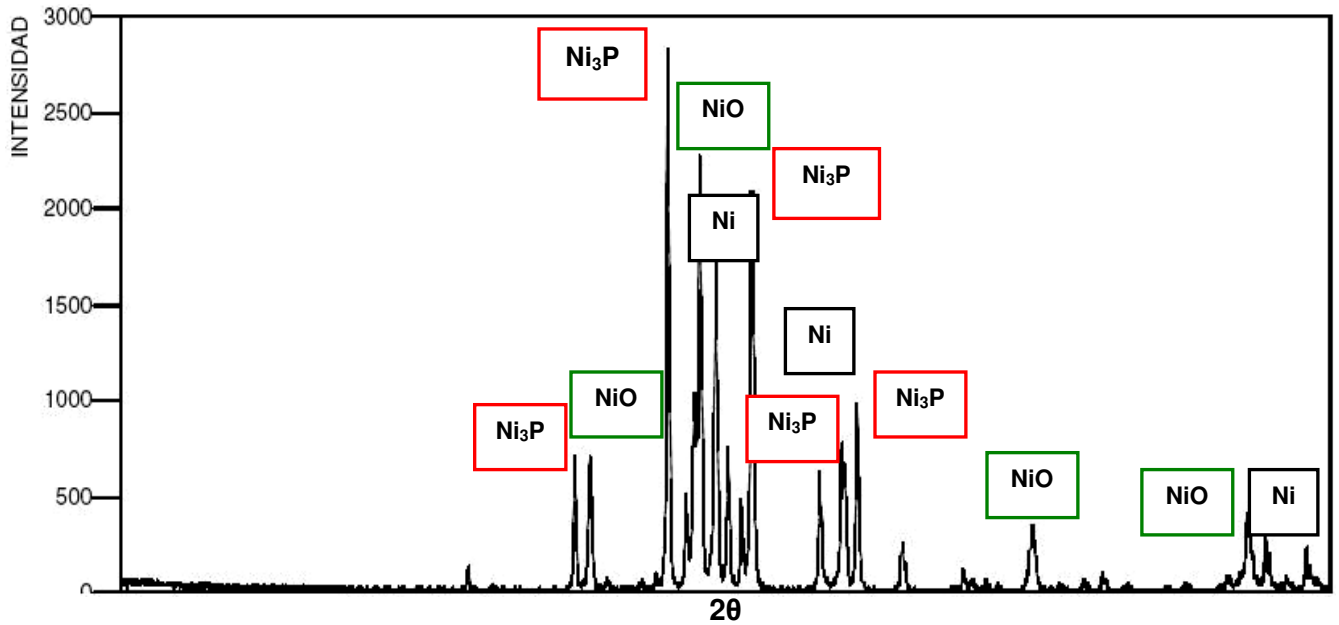
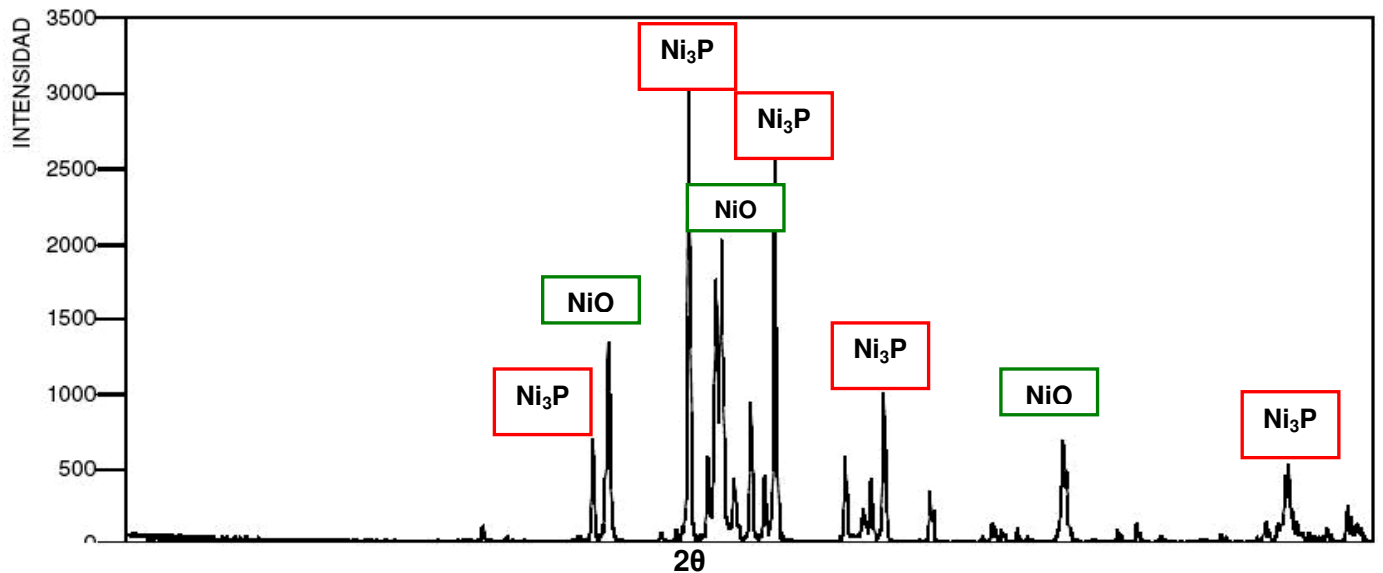


Figura 56. Difractograma recubrimiento NiPMACe oxidado a 700° C por 2h en aire.



Una vez más se observa que las fases dominantes en la superficie de los recubrimientos son el Ni₃P y NiO. En todos los difractogramas se pudo observar que todos los recubrimientos presentaron una configuración similar conformada principalmente por Ni₃P y NiO, lo que corrobora de alguna forma lo encontrado en los espectros EDS analizados anteriormente. A pesar de que en algunas micrografías se pudieron identificar algunas morfologías aciculares atribuidas al Fe₂O₃, estas estaban en muy pequeña cantidad y no pudieron ser registradas en los difractogramas.

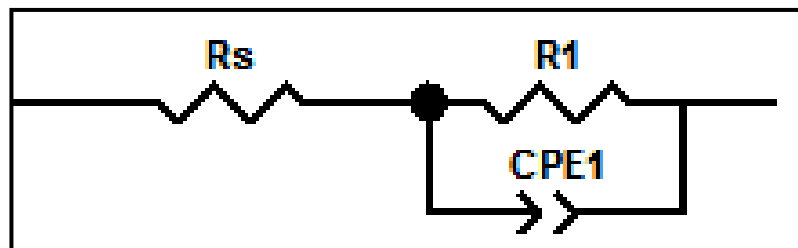
5.6 Análisis por espectroscopía de impedancias (IS)

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la realización de los ensayos de IS sobre los recubrimientos oxidados. Se analizarán los diagramas de Nyquist ajustados, ya que estos presentan más relevancia para el entendimiento de los procesos que ocurren a alta temperatura, así como su relación con las propiedades eléctricas de los recubrimientos oxidados.

5.6.1 Ajuste de los espectros de impedancia

Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente mediante el software Zview (Scribner Associates Inc., Southern Pines, NC) y se simularon los espectros a alta temperatura. En la Figura 57 se observa el circuito equivalente usado para el ajuste del espectro.

Figura 57. Circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia.



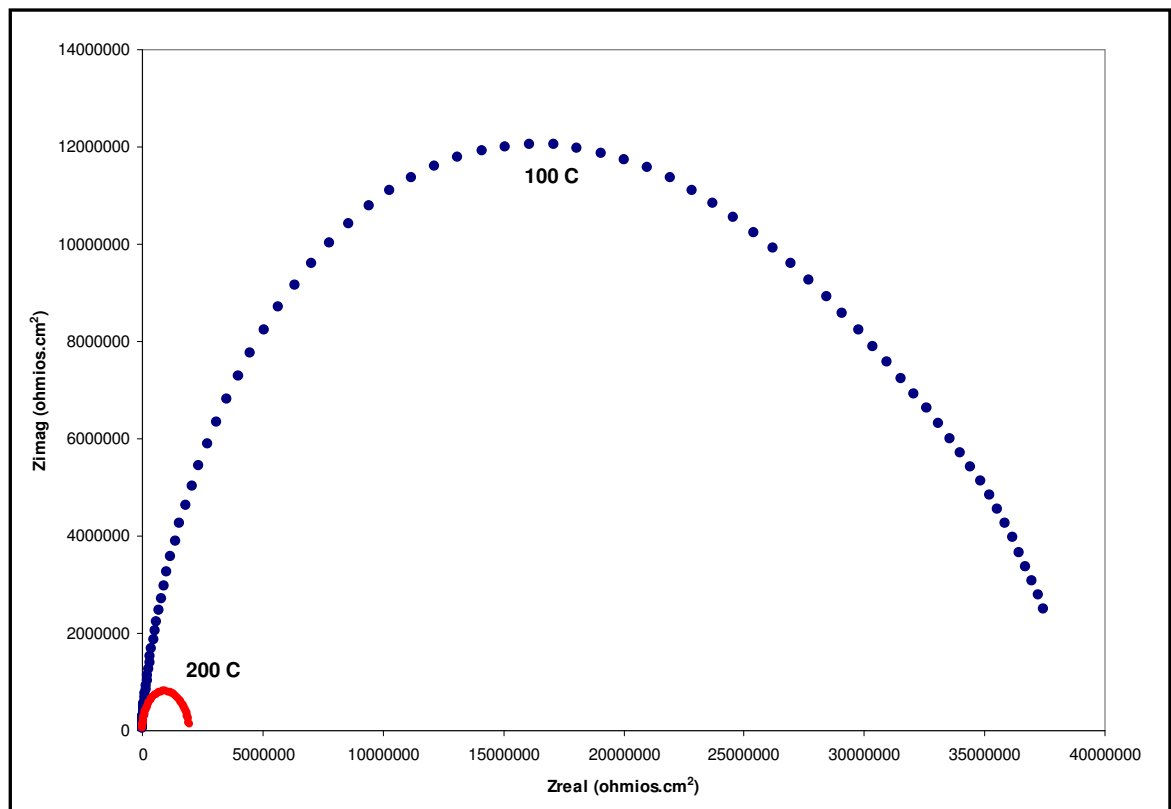
Donde R_s se puede asociar a una resistencia de contacto entre el disco de platino y el óxido, R_1 representa la resistencia del óxido, y CPE_1 es un elemento de fase constante que reemplaza a una capacitancia ideal. Es muy común el uso de elementos de fase constante para este tipo de sistemas. La gran mayoría de espectros se ajustó usando este modelo de circuito.

5.6.2 Espectros de impedancia obtenidos para recubrimientos oxidados en aire a 700° C por dos horas.

Los recubrimientos a analizar fueron sometidos a oxidación en aire seco a 700° C por dos horas. Primero se analizará cada recubrimiento por separado y posteriormente se compararan a diferentes temperaturas.

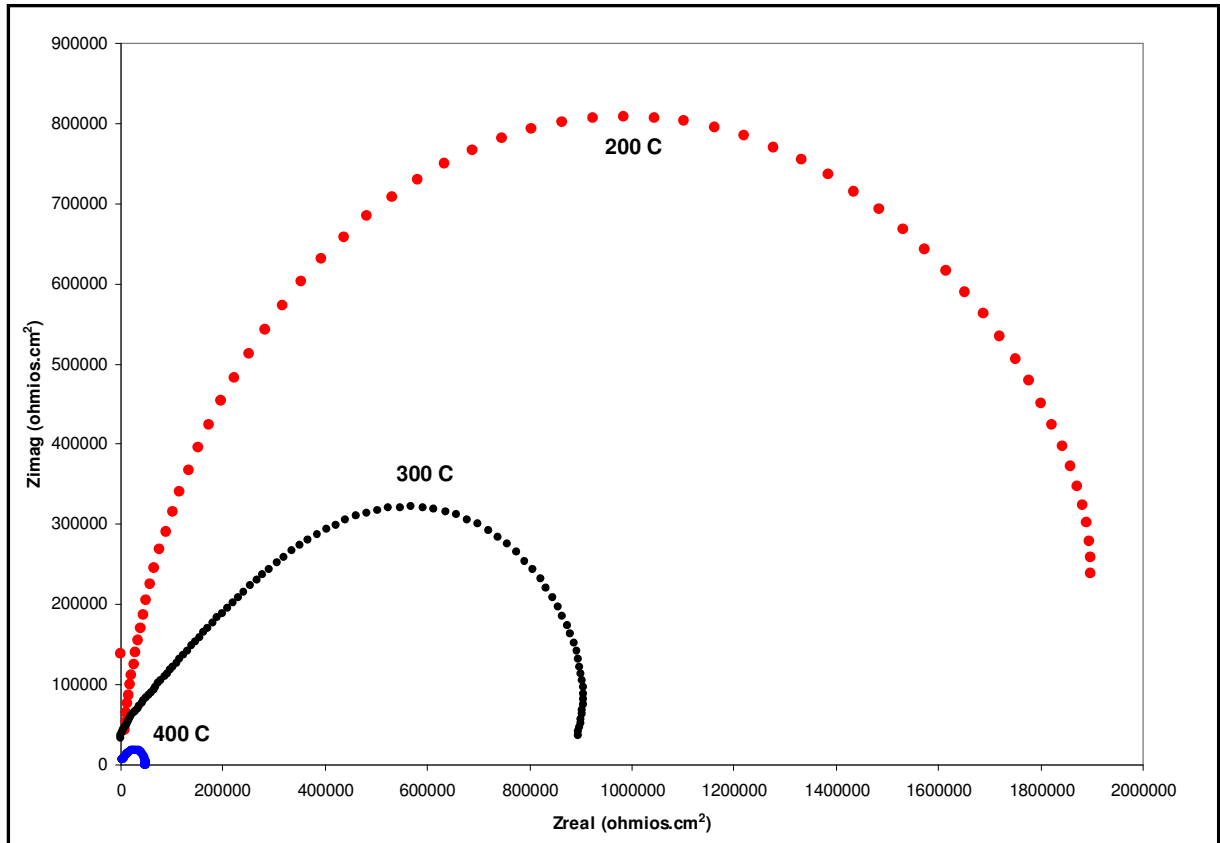
Recubrimiento NiP

Figura 58. Espectros de impedancia obtenidos a 100 y 200° C para recubrimiento NiP.



En la Figura 58 se aprecia una disminución drástica en la resistencia eléctrica del óxido de 100 a 200 °C, esta resistencia disminuye de $3,6 \times 10^7$ a $2,02 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente. Es muy probable que a partir de 200 °C se empiece a activar la conducción eléctrica a través del recubrimiento oxidado.

Figura 59. Espectros de impedancia obtenidos de 200 a 400 °C para recubrimiento NiP.

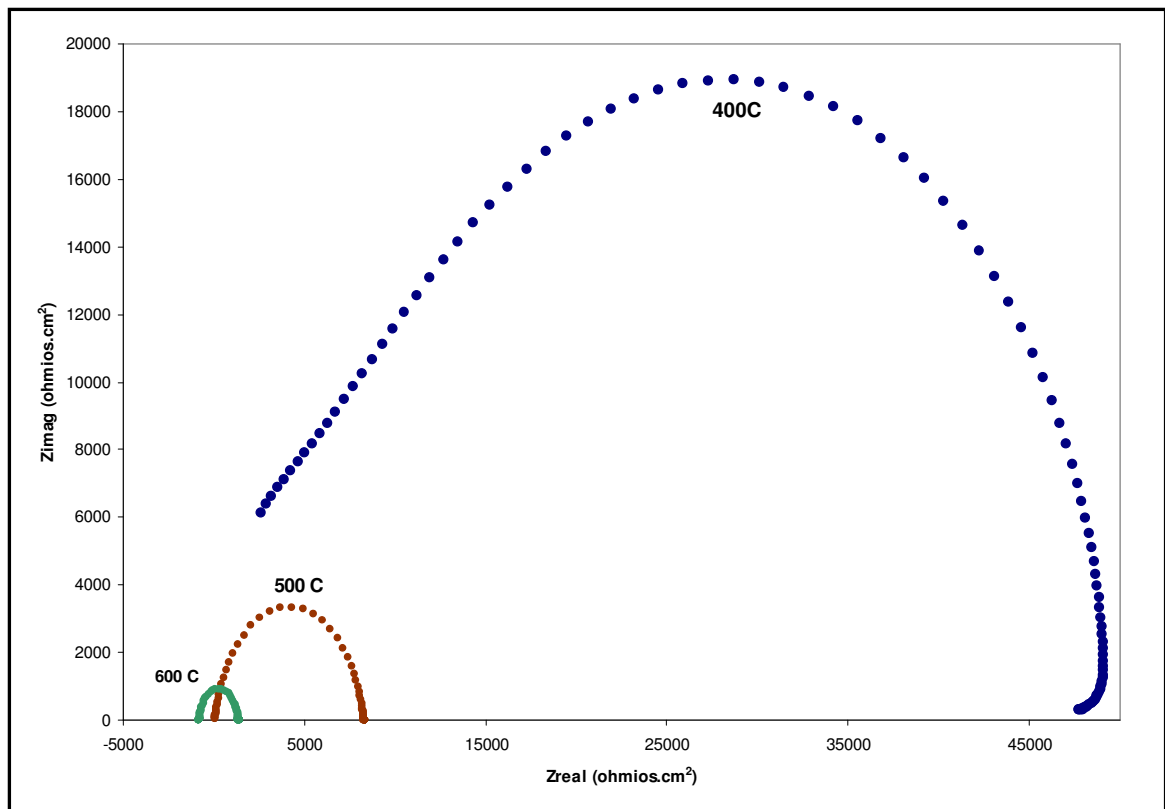


Es interesante notar en esta gráfica que el espectro obtenido a 300 °C presenta superposición, es decir que al parecer se presentan 2 mecanismos de transporte iónico a esta temperatura. Es posible que a esta temperatura se pueda diferenciar el transporte iónico en las fases Ni_3P y NiO .

En la Figura 60 se observa una tendencia hacia la disminución de la resistencia eléctrica del recubrimiento oxidado con el aumento en la temperatura. En el

espectro obtenido a 400° C se aprecian nuevamente dos constantes de tiempo en el rango de frecuencia aplicado. Sin embargo a 500° C solo se aprecia una sola constante de tiempo. La aparición de dos constantes tiempo a 300 y 400° C indica que a estas temperaturas hay una activación de dos mecanismos de transporte, debido posiblemente a las dos fases presentes en la superficie del recubrimiento.

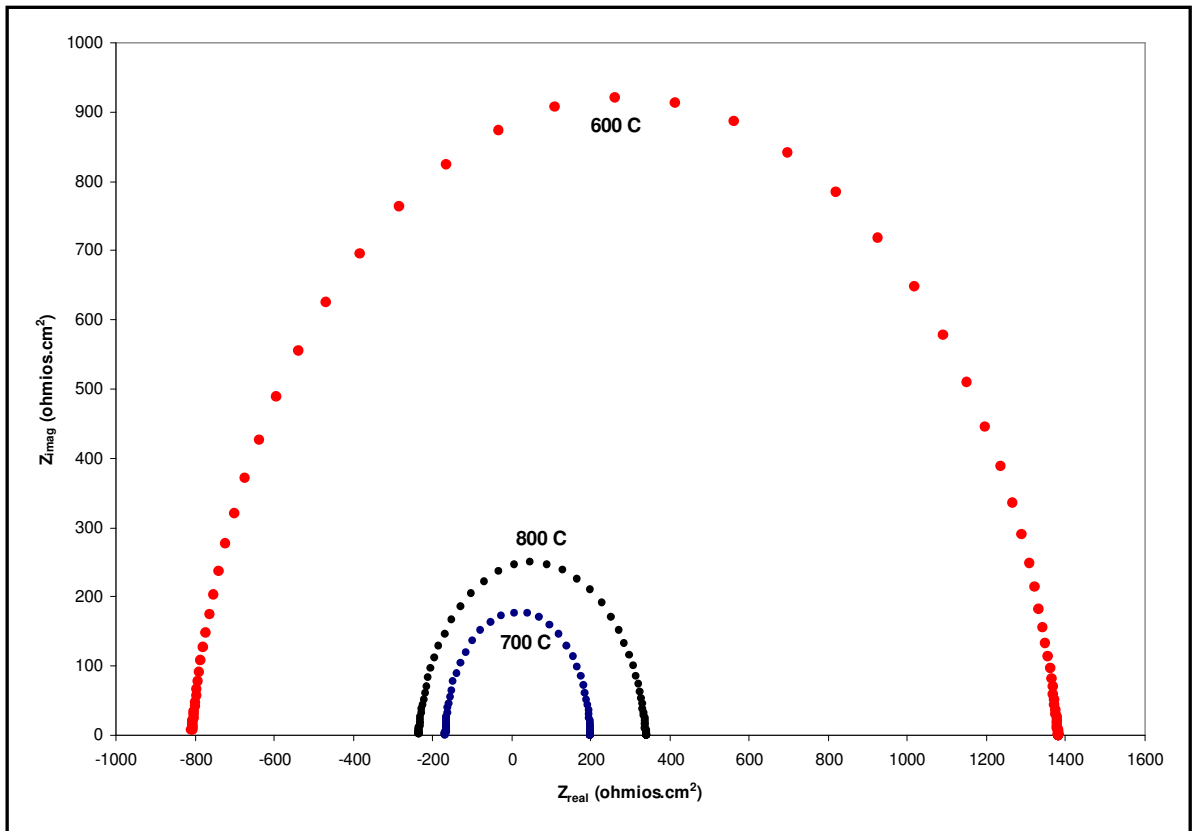
Figura 60. Espectros de impedancia obtenidos de 400 a 600° C para recubrimiento NiP.



Se observa un desplazamiento de los semicírculos hacia la izquierda (lado negativo) del eje Z_{real}. Este corrimiento puede explicarse a cambios en la intercara sustrato/platino debido a la oxidación de la superficie sin recubrimiento.

En la Figura 61 se observan los espectros obtenidos de 600 a 800° C.

Figura 61. Espectros de impedancia obtenidos de 600 a 800° C para recubrimiento NiP.



En la gráfica se aprecia la simulación obtenida del ajuste de los datos obtenidos a 600, 700 y 800° C. Esta simulación fue necesaria, ya que después de los 500° C los datos obtenidos fueron más escasos. Esto se puede deber al crecimiento de una película de Cr_2O_3 por la acción de la temperatura en la superficie de la probeta donde se removió el recubrimiento. Esta película de óxido (escama) interfiere con la medición de la impedancia a temperaturas mayores de 500° C.

En la tabla 13 se listan los datos obtenidos del circuito equivalente para el recubrimiento NiP a diferentes temperaturas.

Tabla 13. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiP oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	R_C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_{\text{óxido}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
100	-2,12E+04	3,60E+07	4,18E-10	24,1	0,73
200	-4,31E+03	2,02E+06	2,49E-10	12,47	0,86
300	-1,68E+04	1,05E+06	3,40E-09	24,03	0,73
400	7,52E+02	5,04E+04	3,20E-09	13,33	0,85
500	7,38E+01	8,22E+03	3,60E-09	11,35	0,87
600	-8,08E+02	2,19E+03	2,15E-09	9,48	0,89
700	-1,66E+02	3,66E+02	3,19E-09	2,13	0,98
800	-2,34E+02	5,75E+02	7,31E-09	8,03	0,91

Donde R_C representa la resistencia de contacto entre el óxido y el electrodo de platino y $R_{\text{óxido}}$ representa la resistencia eléctrica del recubrimiento oxidado. Es apreciable la disminución de la resistencia del óxido al aumentar la temperatura. No se presentó una variación significativa en el valor de la capacitancia después de los 200° C. Los valores negativos de R_C se relacionan con la variación del contacto entre las intercaras del óxido y el sustrato con los discos de platino debido al efecto de la temperatura. La depresión de los semicírculos no fue tan marcada como se aprecia en la última columna de la tabla 13. El valor de n fluctuó entre 0,73 y 0,98.

Recubrimiento NiPH

El espectro de la Figura 62 muestra una disminución en la resistencia de la escama a medida que aumenta la temperatura, se aprecia claramente una sola constante de tiempo en el proceso de transporte en la escama. Es posible que las constantes de tiempo de las fases Ni_3P y NiO sean similares (dentro de dos ordenes de magnitud), causando el achatamiento de los arcos semicirculares.

Figura 62. Espectros de impedancia recubrimiento NiPH obtenidos de 300 a 400 ° C.

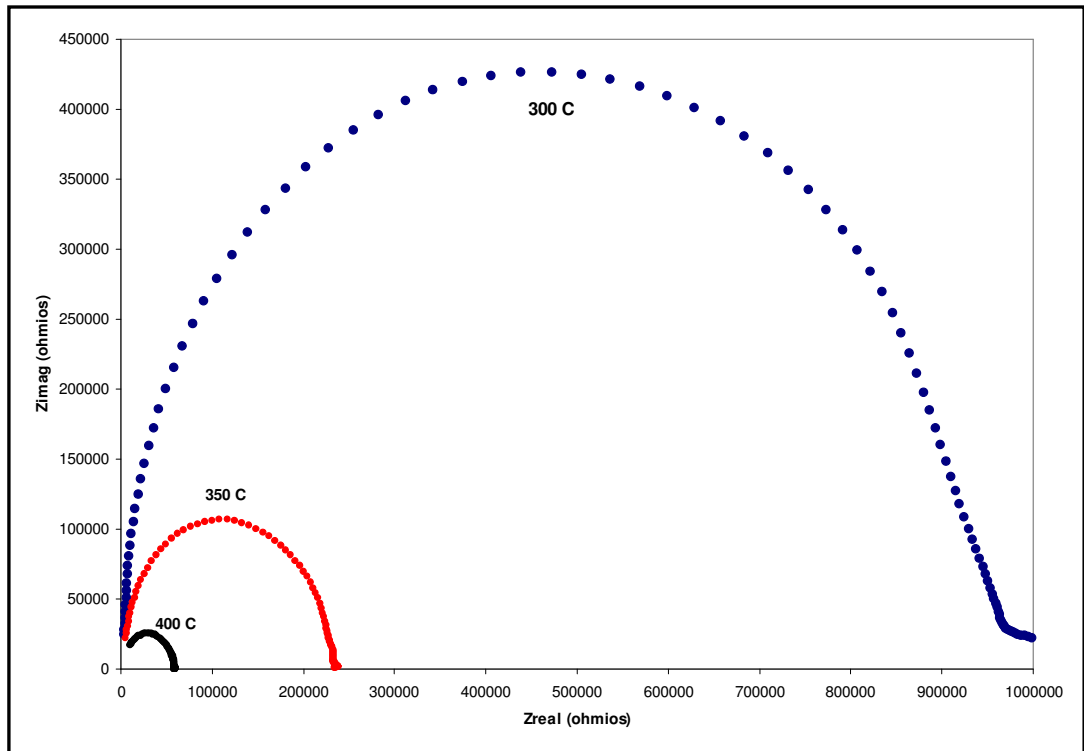
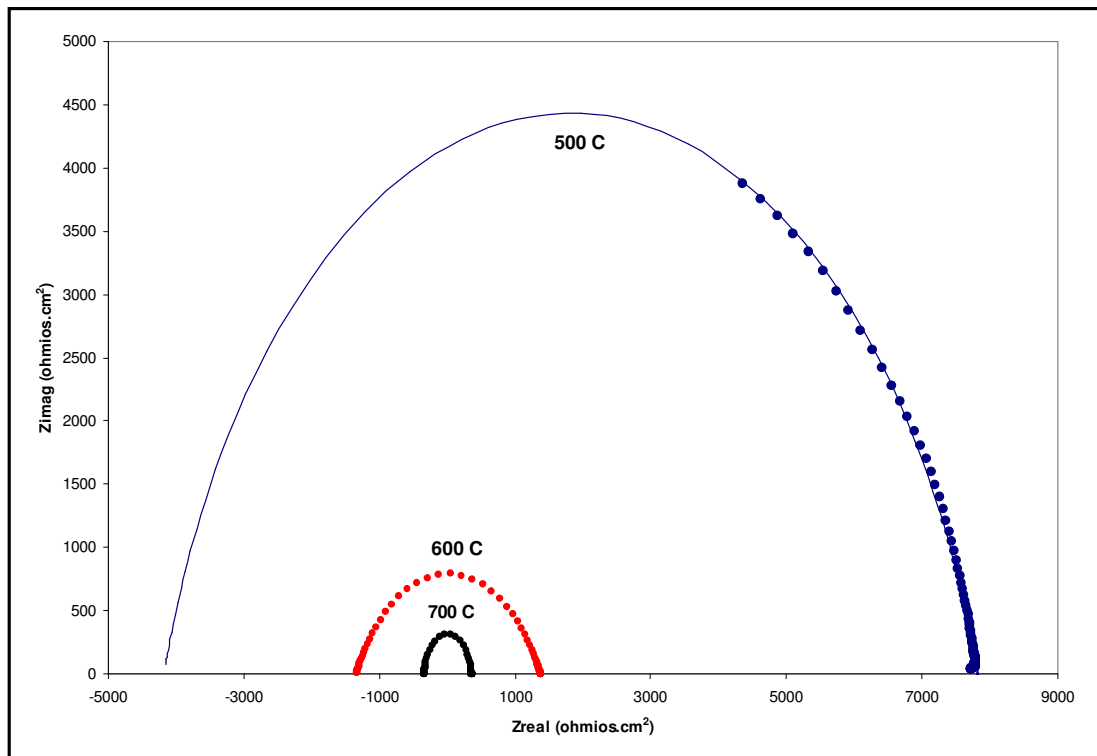


Figura 63. Espectros de impedancia recubrimiento NiPH obtenidos de 500 a 700 ° C.



En los diagramas Nyquist obtenidos de 500 a 700° C se observa la misma tendencia observada en el gráfico anterior, sin embargo es más notable el desplazamiento de los semicírculos hacia la izquierda. Este corrimiento se puede explicar al cambio en la intercara sustrato/platino debido a la acción de la temperatura y el tiempo. Con el aumento en la temperatura se genera un cambio en las interfases ocasionando una pequeña variación en el contacto del óxido y el sustrato con los electrodos de platino. Vale la pena resaltar que en el espectro obtenido a 500° C se observan dos tipos de línea azul. La sucesión de puntos a baja frecuencia representa a los datos experimentales obtenidos de la IS y la línea sólida es la simulación obtenida del software Zview®. Los espectros que se observan a 600 y 700° C fueron simulados de igual forma. En la tabla 14 se listan los datos obtenidos del circuito equivalente para el recubrimiento NiPH a diferentes temperaturas.

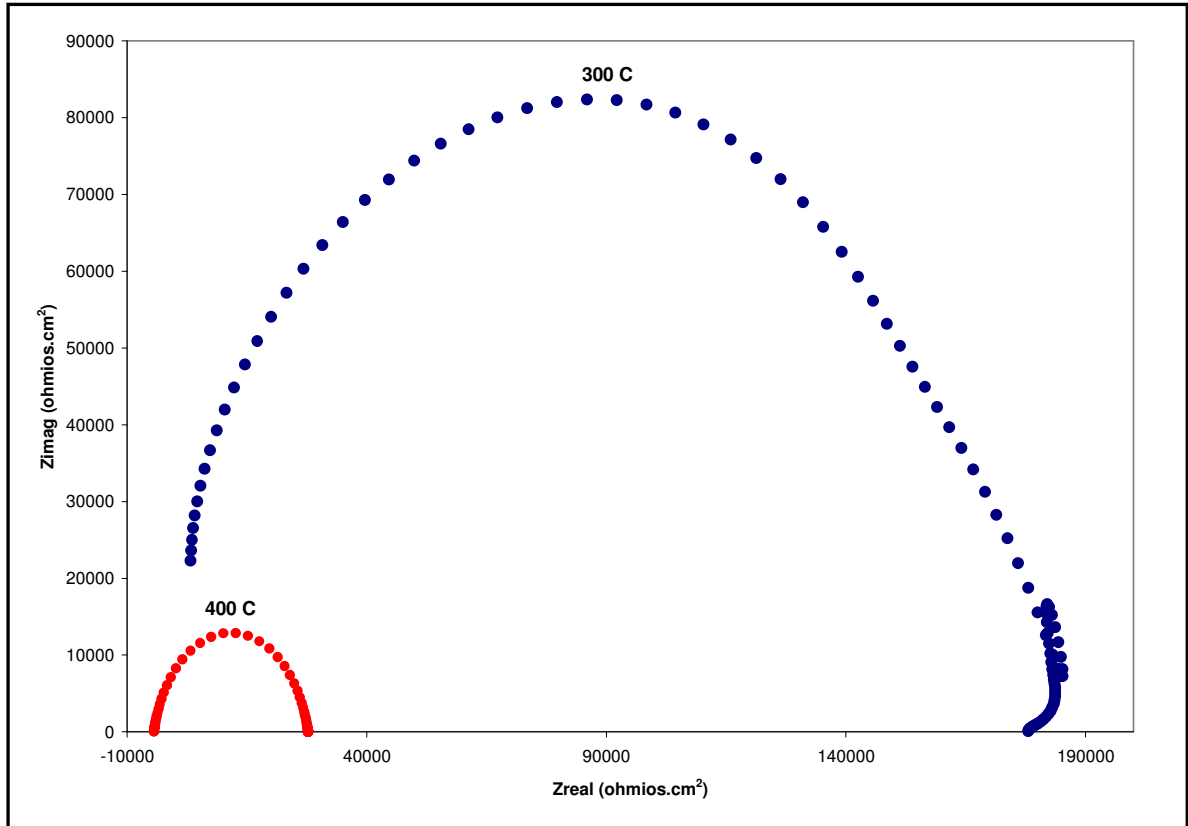
Tabla 14. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiPH oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	R _c (Ω.cm ²)	R _{óxido} (Ω.cm ²)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
300	7,19E+02	9,48E+05	1,41E-10	5,88	0,93
350	2,02E+03	2,28E+05	1,32E-10	3,74	0,96
400	2,75E+03	5,65E+04	2,25E-10	5,94	0,93
500	-4,18E+03	1,20E+04	9,43E-10	17,27	0,81
600	-1,34E+03	2,72E+03	6,84E-09	29,4	0,67
700	-3,37E+02	6,98E+02	1,21E-09	6,17	0,93

Como se observa en esta tabla, los espectros solo pudieron ser registrados a partir de los 300° C. Es muy probable que no se presente conducción en este recubrimiento por debajo de esta temperatura.

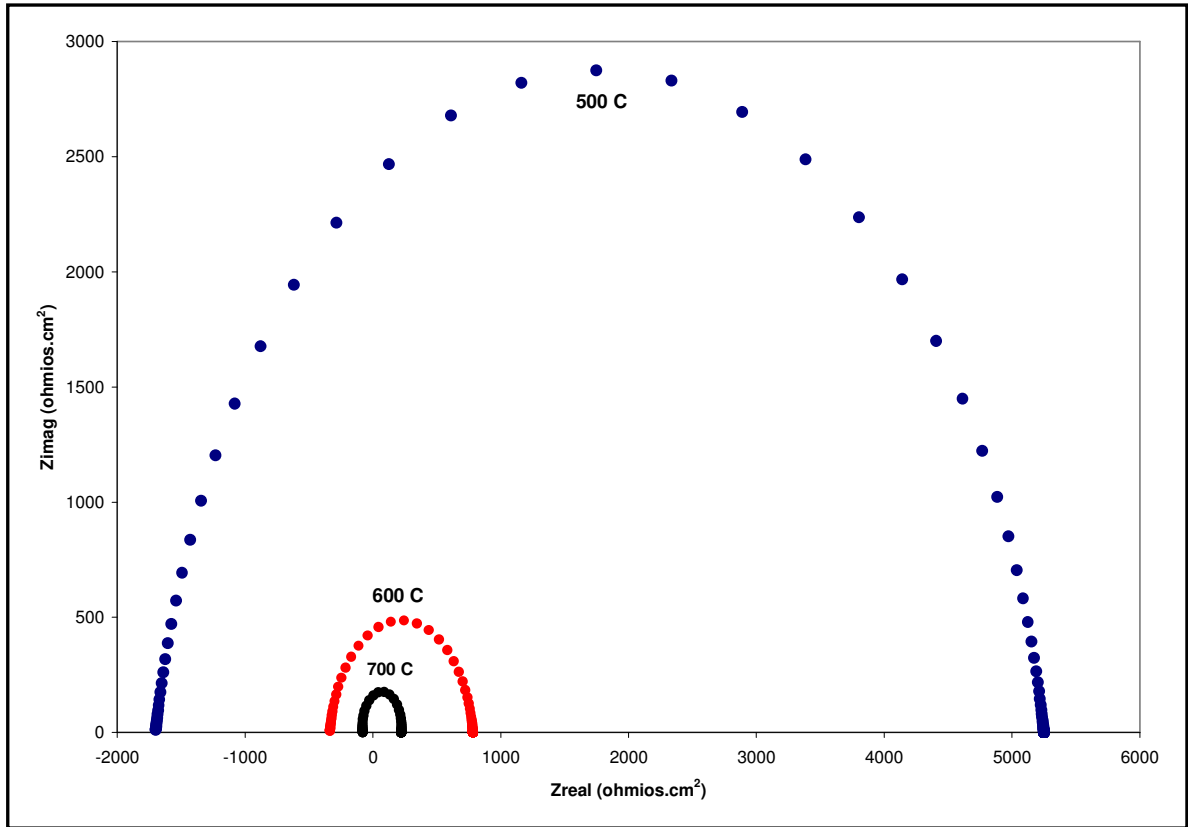
Recubrimiento NiPM

Figura 64. Espectros de impedancia recubrimiento NiPM obtenidos de 300 a 400 ° C.



En el espectro obtenido a 300° C se observa la superposición de dos semicírculos. Este comportamiento se asocia a la presencia de dos relajaciones (procesos difusivos) con constantes de tiempo similares. Se puede asumir que alguna fase presente en el recubrimiento oxidado pueda ofrecer resistencia a la difusión a 300° C. Sin embargo en el espectro obtenido a 400° C, solo se aprecia una sola constante de tiempo, es posible que a esta temperatura solo una fase presente resistencia a la difusión iónica.

Figura 65. Espectros de impedancia recubrimiento NiPM obtenidos de 500 a 700 ° C.



En los espectros simulados de 500 a 700° C se aprecia una disminución acentuada de la resistencia eléctrica del recubrimiento con el aumento en la temperatura. En la tabla 15 se muestran los datos obtenidos circuito equivalente para el recubrimiento NiPM.

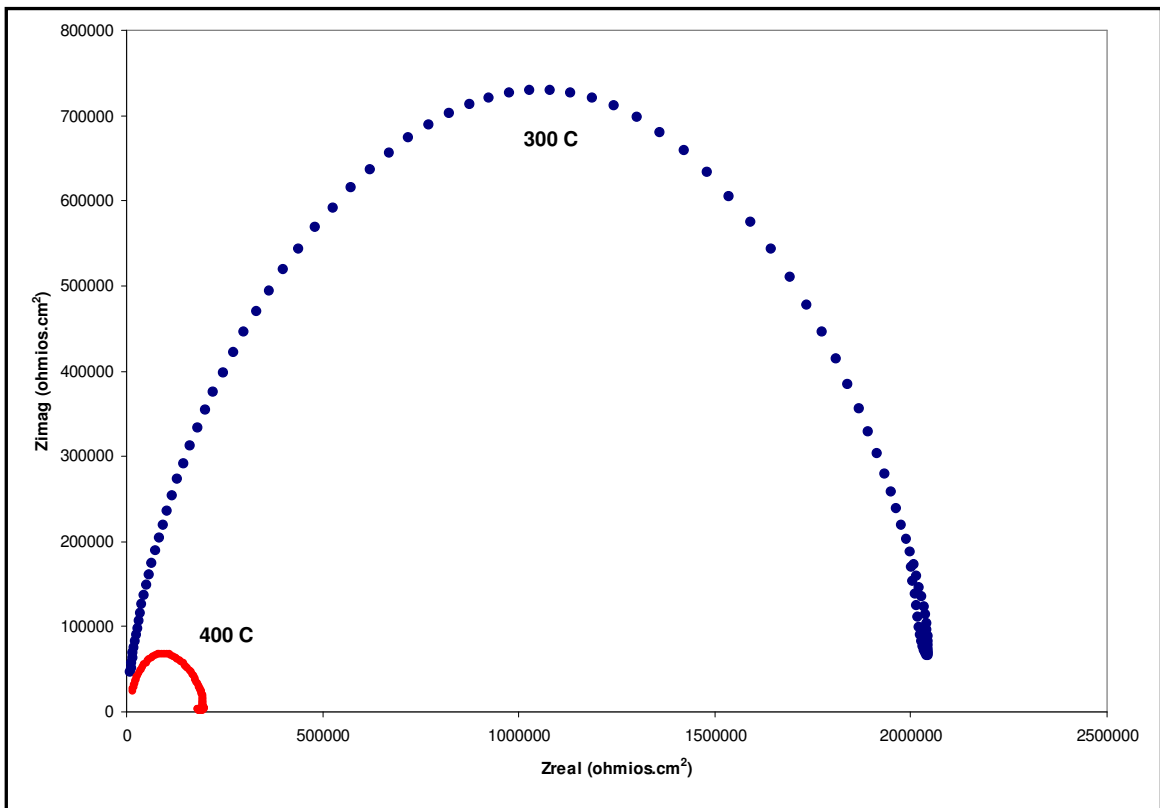
Tabla 15. Datos obtenidos del circuito equivalente del recubrimiento NiPM oxidado en aire a 700° C por 2 h.

Temperatura (°C)	$R_c (\Omega.cm^2)$	$R_{\text{óxido}}(\Omega.cm^2)$	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
300	-1,95E+03	1,84E+05	2,30E-10	5,95	0,93
400	-4,42E+03	3,22E+04	5,39E-10	12,26	0,86
500	-1,70E+03	6,95E+03	1,72E-09	11,2	0,88
600	-3,37E+02	1,12E+03	1,59E-09	8,28	0,91
700	-7,92E+01	3,01E+02	5,91E-10	-9,23	1,1

Recubrimiento NiPHBCe

Los datos de impedancia para este recubrimiento solo pudieron ser obtenidos a partir de 300 °C. Es posible que este recubrimiento empiece a registrar conducción eléctrica a partir de esta temperatura.

Figura 66. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHBCe obtenidos de 300 a 400 °C.



Se registró una disminución drástica en la resistencia eléctrica de la escama de 300 a 400 °C. En esta gráfica se observa la dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura, esta disminuye de aproximadamente $2.1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ hasta aprox. $2.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en 100 °C de diferencia.

En la Figura 67 se aprecia de nuevo la tendencia en la disminución de la resistencia con el aumento en la temperatura. En los espectros obtenidos a 600 y 700 °C se observa una deformación bastante notable en los semicírculos. Esto

puede deberse a los cambios en la rugosidad en la escama de óxido, así como en la intercara sustrato/platino debido a la acción de la temperatura. Esto se ve reflejado en el aumento en la no idealidad de los semicírculos. Los datos obtenidos del ajuste del espectro de impedancia al modelo del circuito equivalente se muestran en la tabla 16.

Figura 67. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHBCe obtenidos de 500 a 700 °C.

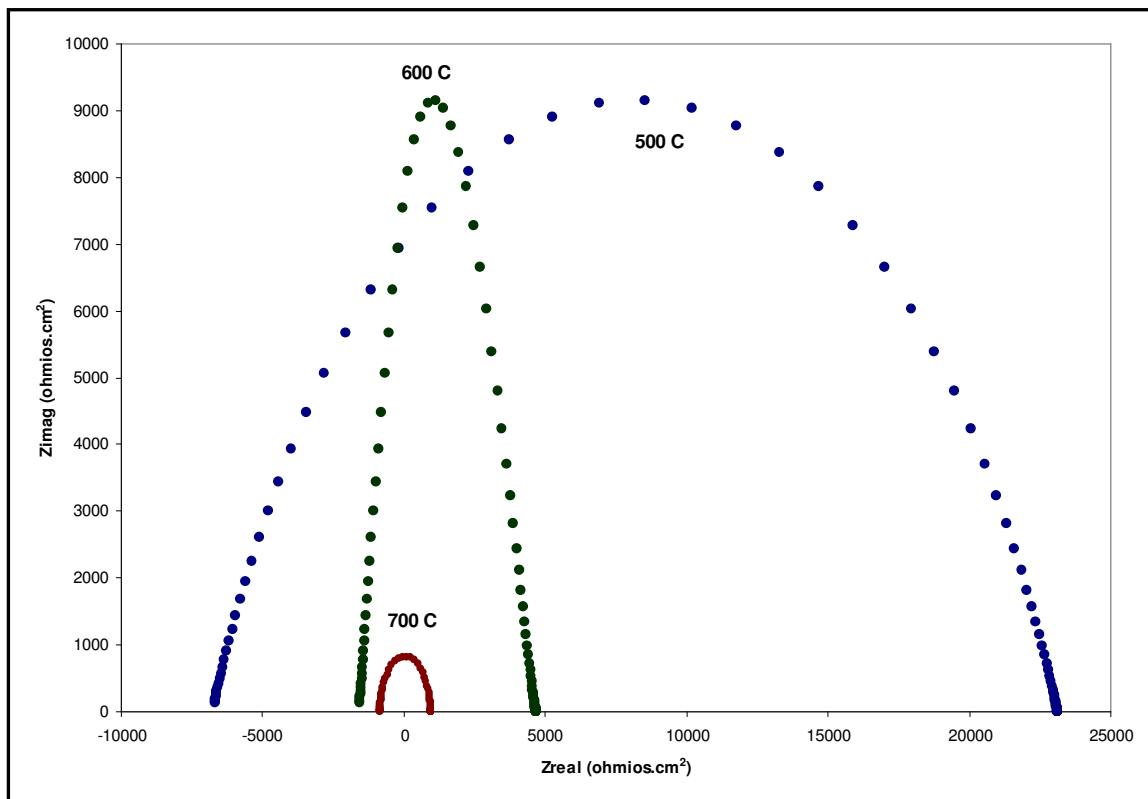


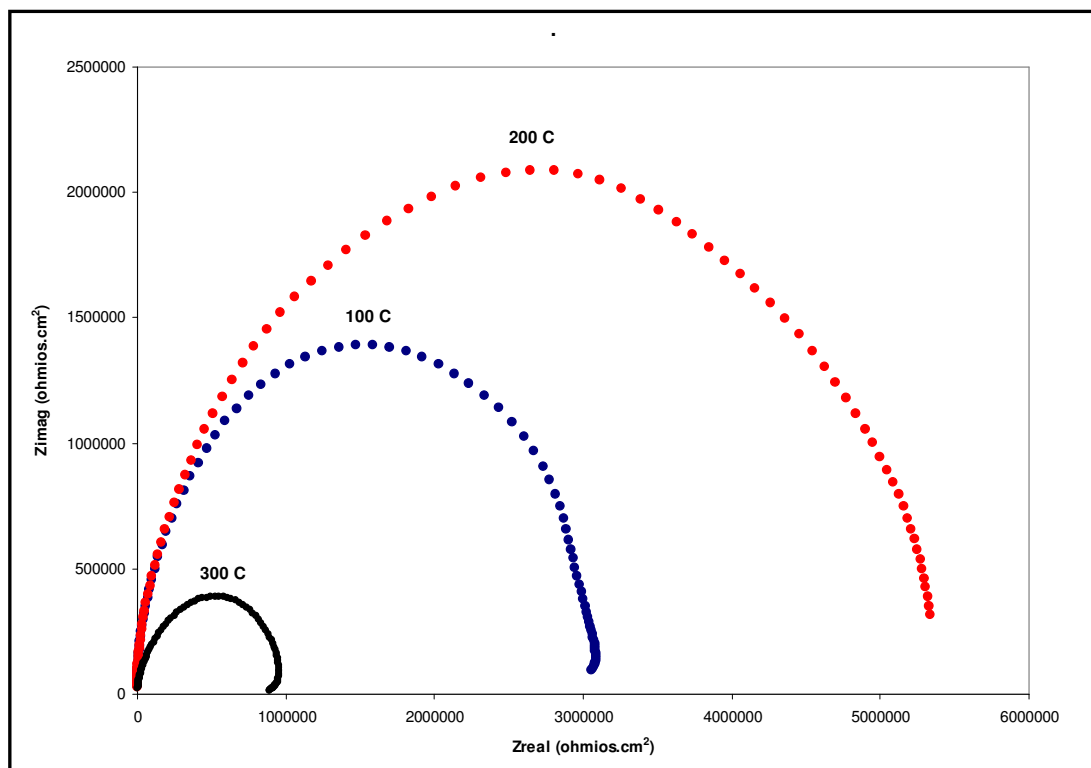
Tabla 16. Datos del circuito equivalente para la escama formada sobre recubrimiento NiPHBCe oxidado por 2 h a 700 °C.

Temperatura (°C)	R _c (Ω.cm ²)	R _{óxido} (Ω.cm ²)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
300	-7,64E+03	2,09E+06	8,82E-10	20,06	0,78
400	2,94E+03	1,88E+05	1,01E-09	17,91	0,8
500	-6,77E+03	2,99E+04	4,57E-09	26,71	0,7
600	-1,60E+03	6,28E+03	1,09E-08	27,97	0,69
700	-8,53E+02	1,81E+03	1,01E-09	5,65	0,94
800	-2,56E+02	5,31E+02	1,25E-08	3,88	0,96

Se observa que la desviación de la idealidad de los semicírculos es bastante apreciable. Este fenómeno puede deberse a cambios en los contactos eléctricos debido a formación de capas de óxido en el sustrato debido a la acción de la temperatura. Esto se puede apreciar con más detalle en el espectro obtenido a 600 ° C, el cual presenta un valor del ángulo de depresión bastante alto.

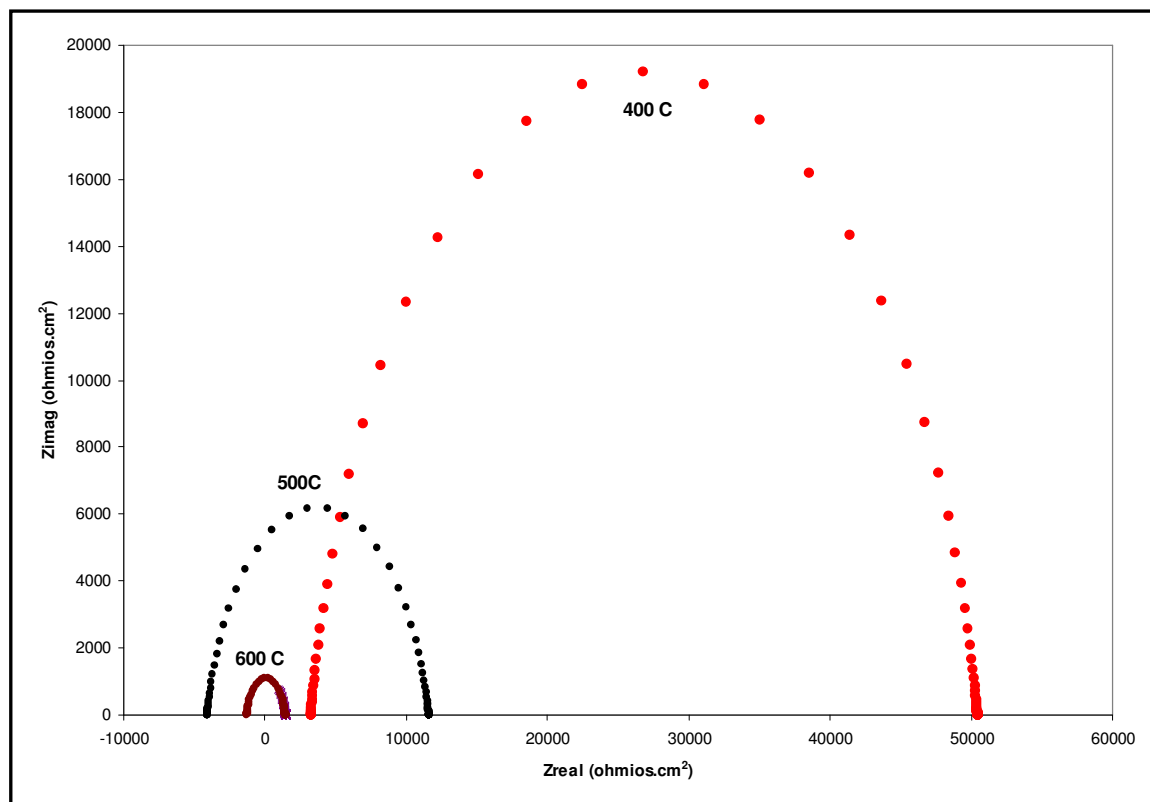
Recubrimiento NiPHACe

Figura 68. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHACe obtenidos de 100 a 300 ° C.



Es interesante observar que en esta gráfica se observa un incremento en la resistencia de la película de 100 a 200 ° C, posiblemente debido a un cambio microestructural en la escama; posiblemente la oxidación de Ni a NiO. Sin embargo a 300 ° C se presentó una disminución en la resistencia de la escama la cual estaba conformada principalmente por Ni₃P y NiO. Se aprecia un comportamiento menos drástico en la disminución de la resistencia eléctrica del óxido con el aumento en la temperatura.

Figura 69. Espectros de impedancia recubrimiento NiPHACe obtenidos de 400 a 600 ° C.



Es apreciable el desplazamiento de los semicírculos hacia la izquierda del espectro, este fenómeno se atribuye al cambio en el contacto o intercara sustrato/disco (Pt). En la tabla 17 se muestra los datos obtenidos del ajuste del circuito equivalente para este recubrimiento.

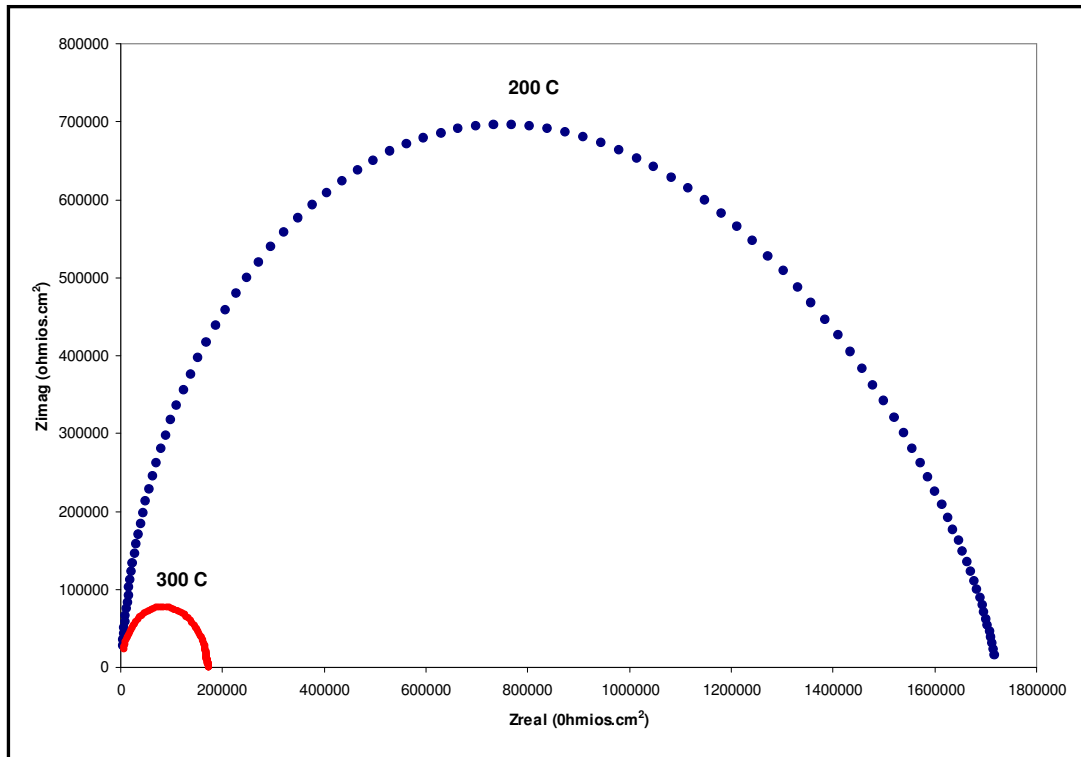
Tabla 17. Datos obtenidos del circuito equivalente para el recubrimiento NiPHBCe oxidado en aire a 700 ° C por 2 h.

Temperatura (°C)	Rc (Ω.cm ²)	R _{óxido} (Ω.cm ²)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
100	-2,63E+03	3,13E+06	1,13E-10	6,24	0,93
200	-9,11E+03	5,45E+06	3,75E-10	17,51	0,81
300	-4,60E+03	1,03E+06	5,90E-10	14,53	0,84
400	3,26E+03	4,72E+04	8,28E-10	11,43	0,87
500	-4,08E+03	1,57E+04	7,79E-10	13,66	0,85
600	-1,26E+03	2,71E+03	1,58E-09	12,78	0,86
700	-1,34E+03	2,83E+03	2,32E-11	-14,48	1,16
800	-2,81E+02	5,59E+02	3,56E-09	12,94	0,86

Recubrimiento NiPMBCe

Es notable la disminución en la resistencia eléctrica de la capa de óxido cuando se incrementa la temperatura de 200 a 300° C (Figura 70). Este comportamiento puede ser causado por la activación del algún mecanismo de transporte conductivo dentro de la fase o fases presentes en este intervalo de temperatura. Se observa un semicírculo bien definido, lo que indica que solo hay una constante de tiempo. Es decir que solo una fase ofrece resistencia a la difusión iónica.

Figura 70. Espectros de impedancia recubrimiento NiPMBCe obtenidos de 200 a 300° C.



En la Figura 71 se observa en los espectros, hay una tendencia marcada hacia la disminución en la resistencia de la escama con el aumento en la temperatura. En la tabla 18 se muestran los datos obtenidos del ajuste del circuito equivalente para este recubrimiento.

Figura 71. Espectros de impedancia recubrimiento NiPMBCe obtenidos de 400 a 600°C.

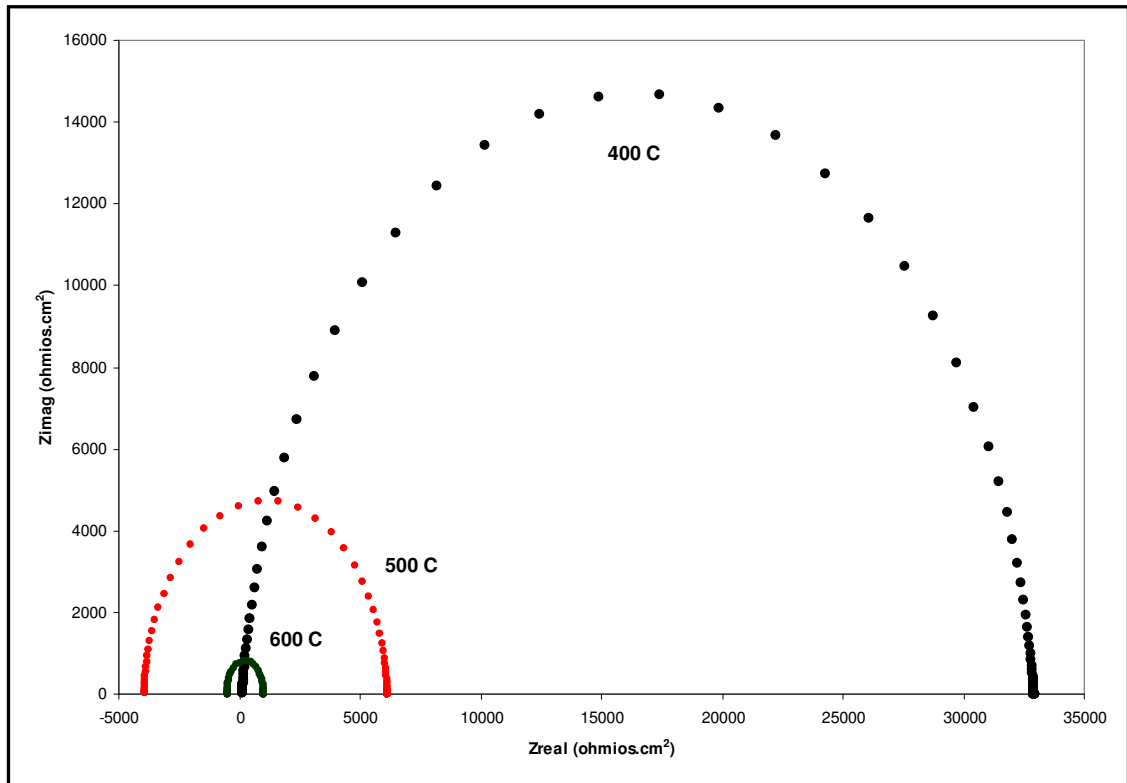


Tabla 18. Datos obtenidos del circuito equivalente el recubrimiento NiPMBCe oxidado por 2h a 700°C.

Temperatura (°C)	R _c (Ω.cm ²)	R _{óxido} (Ω.cm ²)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
200	-1,46E+03	1,67E+06	3,14E-10	10,57	0,88
300	4,33E+02	1,71E+05	1,79E-10	5,96	0,93
400	1,24E+02	3,28E+04	2,12E-10	6,62	0,93
500	-3,95E+03	1,01E+04	1,30E-10	3,71	0,96
600	-5,04E+02	1,50E+03	2,56E-10	-4,59	1,05
700	-1,33E+02	2,92E+02	2,29E-09	11,22	0,88

Recubrimiento NiPMACe

Figura 72. Espectros de impedancia obtenidos de 200 a 300°C recubrimiento NiPMACe.

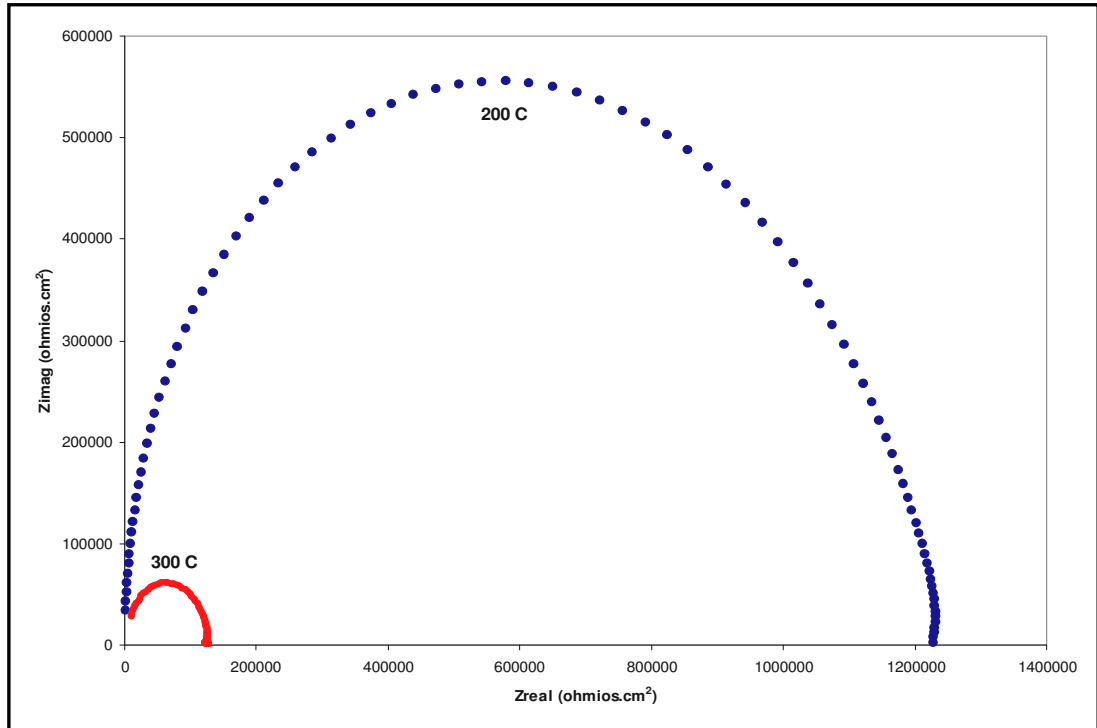
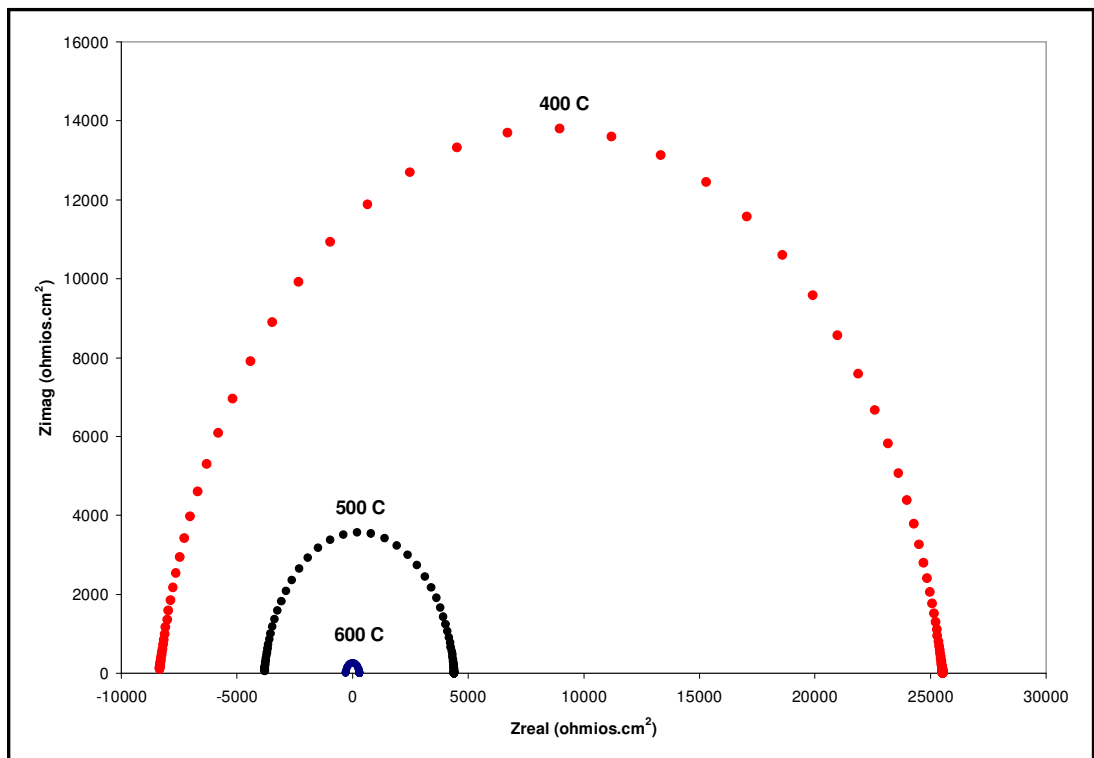


Figura 73. Espectros de impedancia obtenidos de 400 a 600°C recubrimiento NiPMACe.



Los espectros obtenidos a 200 y 300 °C fueron muy similares a los obtenidos para el recubrimiento NiPMBCe (Figura 70) en este mismo intervalo de temperatura. Sin embargo si se analizan detalladamente las dos Figuras (70 y 72) se puede observar que la resistencia eléctrica a estas temperaturas es mayor para el recubrimiento NiPMBCe.

En la Figura 73 observa de nuevo un comportamiento similar al mostrado por el recubrimiento NiPMBCe a estas temperaturas (400 a 600 °C). Al parecer el contenido de cerio en la magnetita influye sobre en las propiedades eléctricas y microestructurales del recubrimiento oxidado de forma similar a pesar de la diferencia en la cantidad de cerio adicionada. En la tabla 18 se muestran los datos obtenidos del ajuste del circuito equivalente para este recubrimiento.

Tabla 19. Datos del circuito equivalente obtenido para el recubrimiento NiPMACe oxidado por 700 °C por 2h.

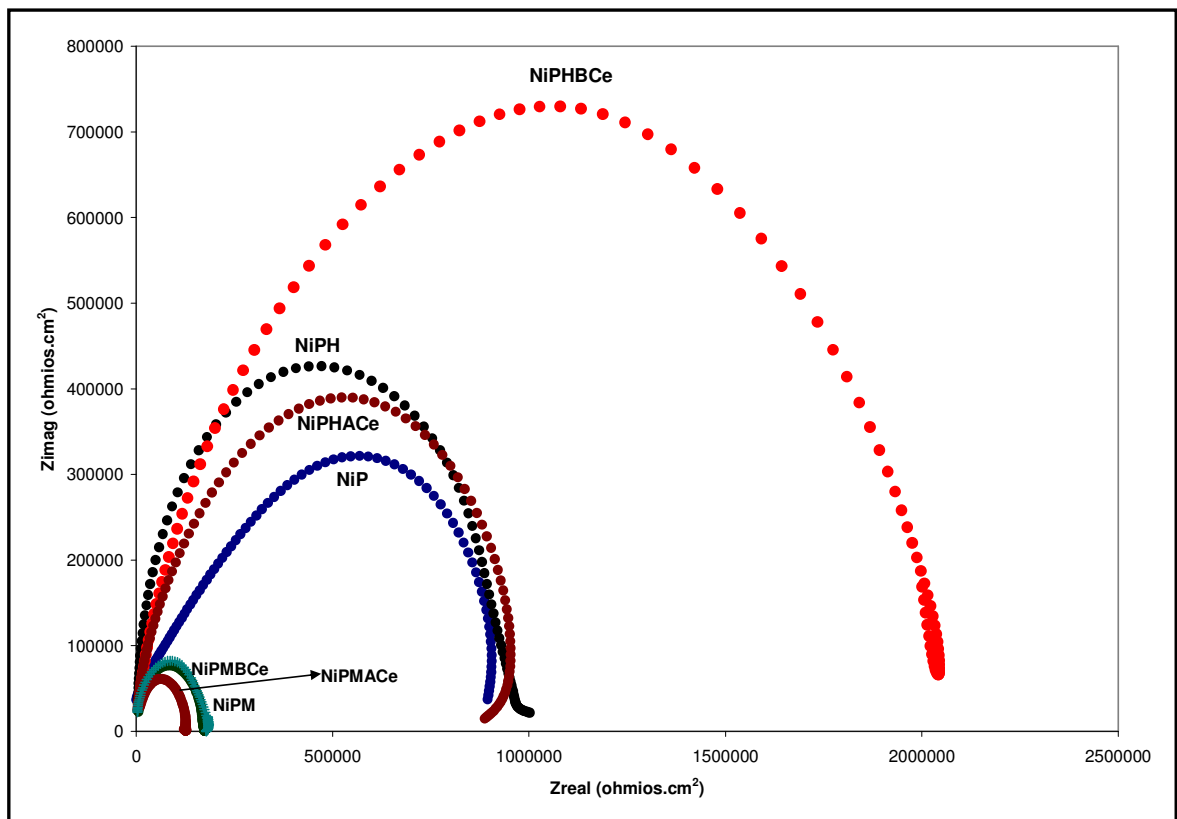
Temperatura (°C)	R _c (Ω.cm ²)	R _{oxido} (Ω.cm ²)	CPE (F)	Angulo de depresión	Desviación (n)
200	-2,38E+03	1,20E+06	9,90E-11	4,38	0,95
300	2,65E+03	1,25E+05	7,61E-11	1,13	0,99
400	-8,36E+03	3,39E+04	2,04E-10	11,68	0,87
500	-3,81E+03	8,22E+03	1,88E-10	7,84	0,91
600	-2,87E+02	5,87E+02	1,50E-09	6,8	0,92
700	-2,78E+01	5,27E+01	2,01E-08	7,96	0,91

Se observó una fuerte dependencia de la resistencia eléctrica con la temperatura en todos los recubrimientos. Esto se apreció especialmente en el intervalo de 200 a 300 °C.. Para la mayoría de los recubrimientos se observó que a partir de 300 °C eran apreciables los fenómenos de conducción eléctrica, es decir que a partir de esta temperatura se registraban las primeras mediciones de impedancia. Algunos espectros obtenidos de los recubrimientos NiP y NiPM, presentaron superposición de semicírculos a 300 °C (Figuras 59, 60 y 64). En estas Figuras se aprecian dos relajaciones poco definidas, es decir que las constantes de tiempo son muy

similares para cada relajación. Es muy probable que a esta temperatura se presente difusión iónica específica para cada una de las fases presente en la superficie del recubrimiento (Ni_3P y NiO). Los valores de capacitancia fueron muy pequeños y no variaron de manera apreciable con la temperatura. Este comportamiento es muy común para óxidos formados térmicamente. La capacitancia depende del espesor del recubrimiento y de la constante dieléctrica, al parecer ambas variables permanecen constantes en todo el intervalo de temperatura evaluado.

5.6.3 Análisis comparativo de espectros a diferentes temperaturas para recubrimientos oxidados en aire a 700°C por dos horas.

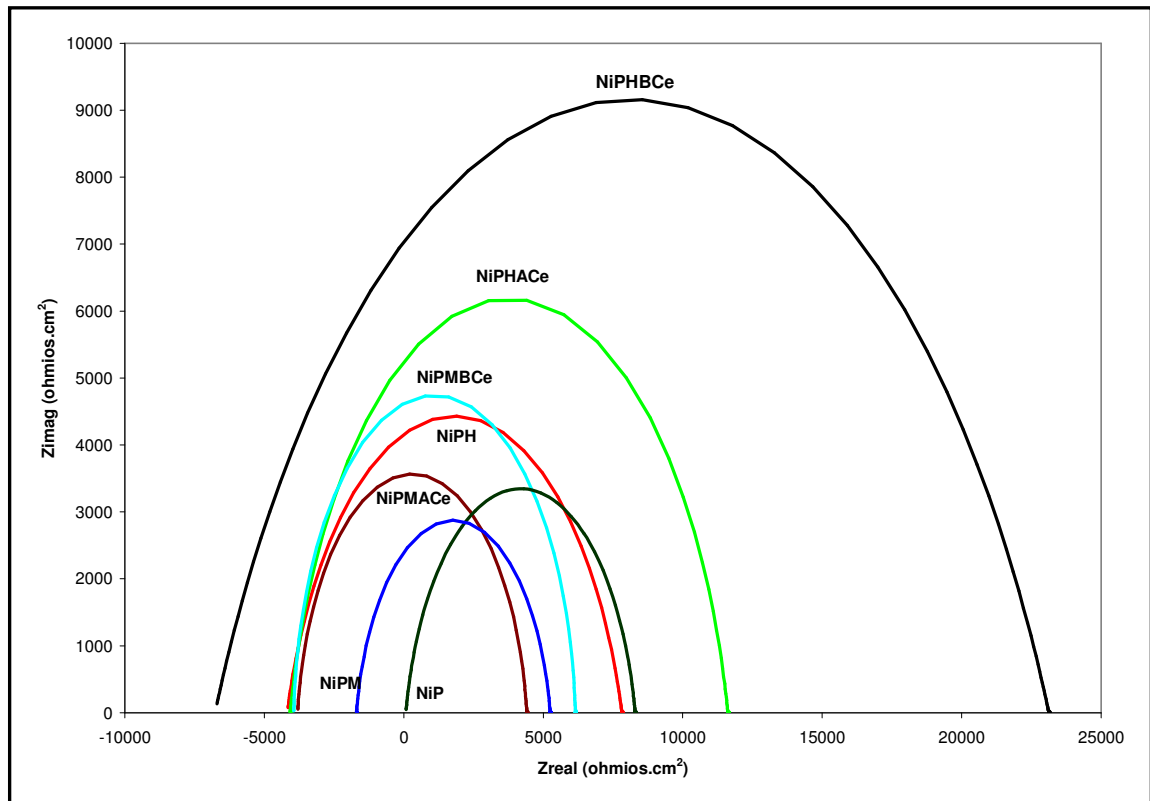
Figura 74. Espectros de impedancia obtenidos a 300°C en todos los recubrimientos.



En esta Figura se observan los espectros de impedancia obtenidos a 300°C . Se aprecia que los recubrimientos modificados con hematita presentan las mayores

resistencias eléctricas a 300° C, siendo el recubrimiento NiPHBCe el de mayor resistencia. Es interesante observar que el recubrimiento base (NiP) presenta mayor resistencia que los recubrimientos modificados con magnetita, siendo el recubrimiento NiPMACe el de menor resistencia a esta temperatura. Se observa también que a esta temperatura no hay desplazamiento de los arcos semicirculares hacia el lado negativo del eje Z_{real} , es decir que a esta temperatura no hay variaciones en los contactos eléctricos entre la probeta y los discos de platino.

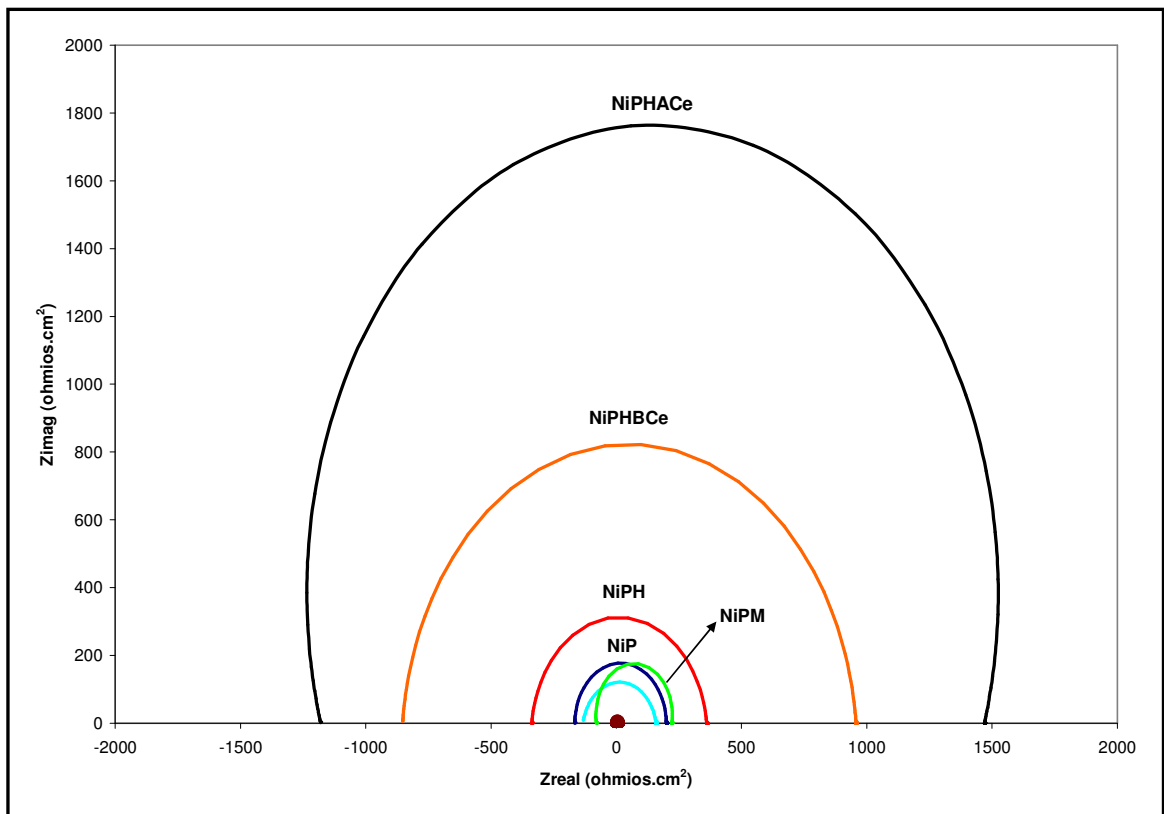
Figura 75. Espectros de impedancia obtenidos a 500° C en todos los recubrimientos.



Se evaluaron todos los recubrimientos a 500° C. Se observa la misma tendencia que a 300° C. Sin embargo no se observa una diferencia tan marcada en las resistencias como se observó a 300° C. El recubrimiento NiPHBCe registró la mayor resistencia eléctrica a 500° C. Los arcos semicirculares se desplazaron

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

Figura 76. Espectros de impedancia obtenidos a $700^\circ C$ en todos los recubrimientos.



El recubrimiento NiPHACe presenta la mayor resistencia eléctrica a $700^\circ C$. Vale la pena resaltar que los espectros obtenidos a $700^\circ C$ fueron simulados casi en su totalidad mediante el uso del circuito equivalente obtenido del ajuste gráfico con el software del potencióstato ACM Gill AC.

De este análisis comparativo se puede concluir de manera general que en lo referente a las propiedades eléctricas, los recubrimientos modificados con

hematita depositados y oxidados sobre acero AISI 304 presentan mayor resistencia eléctrica en el rango de temperaturas evaluado. Sin embargo el comportamiento eléctrico de las películas NiP modificadas con magnetita es de alguna forma opuesto al mostrado por las películas con hematita. En algunos casos dicha resistencia es menor que la obtenida por las películas NiP sin modificar. El contenido de cerio no influye de manera decisiva en las propiedades eléctricas de las películas modificadas con hematita, ya que las resistencias de los recubrimientos con alto y bajo cerio estuvieron en el mismo orden para las tres temperaturas en las que se compararon (300, 500 y 700 °C). Para el caso de las películas modificadas con magnetita, la cantidad de cerio tampoco influyó significativamente en las propiedades eléctricas de los recubrimientos oxidados a excepción del comportamiento exhibido por el recubrimiento NiPMBCe a 500 °C (Figura 75).

Al parecer el efecto benéfico del cerio sobre el recubrimiento modificado con hematita recae en el proceso de transformación de goethita (α -FeOOH) a hematita (α -Fe₂O₃). Vale la pena recordar que la síntesis de las hematitas dopadas descrita en el numeral **4.2.3.2** se llevó a cabo a partir de goethita tratada térmicamente. Es posible que el Ce⁺³ afecte la cristalinidad y los parámetros de red de la goethita modificando la estructura de partícula de la α -Fe₂O₃ durante el proceso de transformación. De esta manera se logra mejorar la estabilidad térmica de la fase hematita lo que se ve reflejado en mejores propiedades eléctricas de los recubrimientos. Además es posible que se haya presentado la oxidación del cerio a CeO₂. Este compuesto tiene una gran estabilidad y tiende a precipitar sobre las fronteras de grano del óxido estableciendo un bloqueo activo a la difusión iónica a través de rutas de corto circuito como las fronteras de grano y dislocaciones.

El comportamiento eléctrico observado en los recubrimientos modificados con magnetita y cerio indica que puede existir un efecto sinérgico entre la magnetita y el cerio que afecta los procesos de transporte dentro del recubrimiento. Es posible que el cerio afecte la estructura de defecto de la magnetita aumentando la

conductividad eléctrica del óxido en el intervalo de temperatura evaluado con la espectroscopia de impedancia.

5.7 Cálculo de la conductividad eléctrica de los recubrimientos oxidados a 700 ° C por dos horas en aire.

Con los datos obtenidos de los ensayos de impedancia se procedió al cálculo de la conductividad eléctrica (σ_{ele}) de las películas oxidadas mediante la siguiente fórmula [25]:

$$\sigma_{ele} = L/(R_{recubrimiento} * A) \quad (29)$$

donde,

L: espesor del recubrimiento (m).

A: área de contacto del recubrimiento (m²) = 0,000113.

R_{recubrimiento}: resistencia eléctrica del recubrimiento.

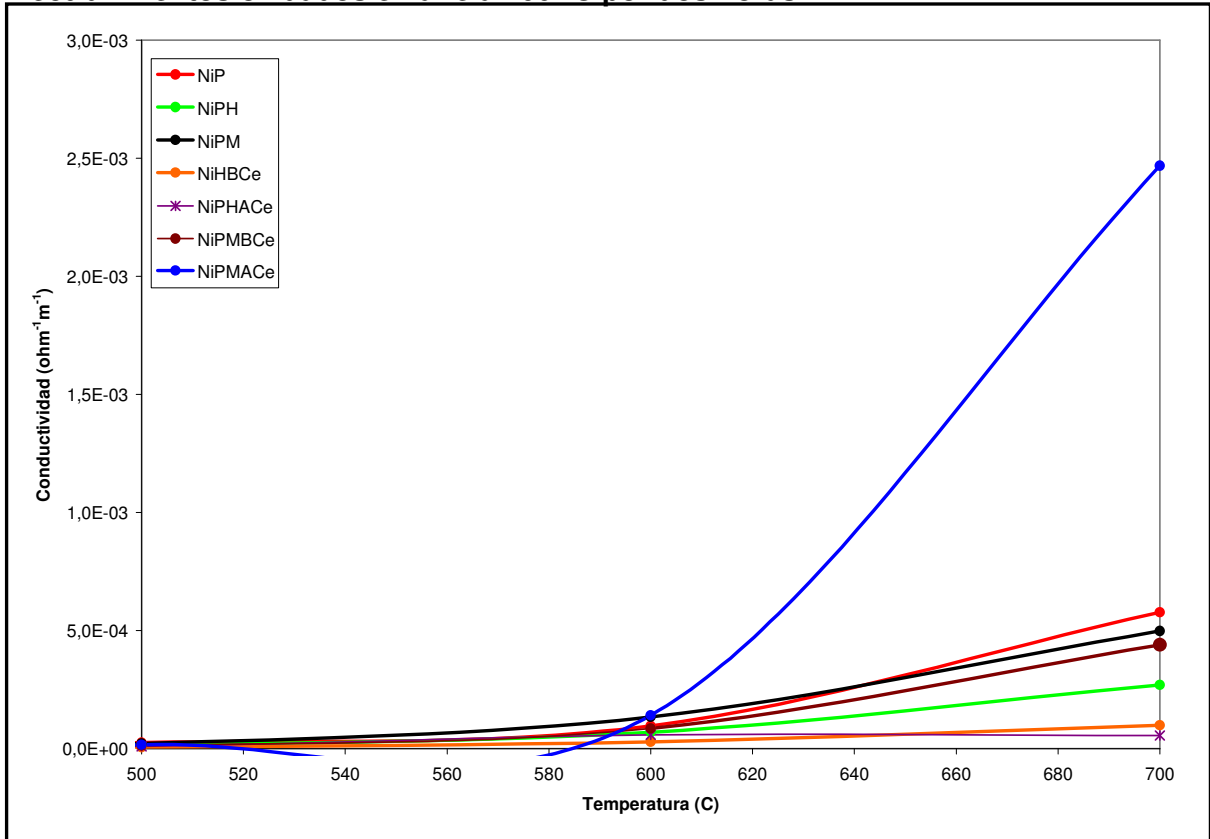
Se tomaron los espesores obtenidos de la deposición de los recubrimientos ya que no hubo variación significativa en el peso de las probetas después de la oxidación. En la tabla 20 se observan los valores obtenidos de conductividad para todos los recubrimientos.

Tabla 20. Valores de conductividad eléctrica obtenidos de los recubrimientos oxidados.

Probeta	Conductividad eléctrica ($\Omega^{-1} m^{-1}$)				
	300 ° C	400 ° C	500 ° C	600 ° C	700 ° C
NiP	2,347E-07	4,190E-06	2,570E-05	9,657E-05	5,774E-04
NiPH	1,989E-07	8,264E-07	3,339E-06	1,572E-05	6,920E-05
NiPM	8,124E-07	4,647E-06	2,155E-05	1,343E-04	4,979E-04
NiPHBCe	8,553E-08	9,504E-07	5,989E-06	2,845E-05	9,904E-05
NiPHACe	1,950E-07	4,000E-06	1,800E-05	1,280E-04	7,435E-05
NiPMBCe	7,490E-07	3,905E-06	1,275E-05	8,543E-05	4,397E-04
NiPMACe	1,043E-06	3,830E-06	1,580E-05	1,419E-04	2,468E-03

En esta tabla se observa una tendencia general del aumento en la conductividad con el aumento en la temperatura. Los valores de las conductividades fueron similares en cada recubrimiento para cada temperatura. En la Figura 77 se aprecia la gráfica para los valores de conductividad en función de la temperatura.

Figura 77. Gráfica de la Conductividad eléctrica vs. Temperatura de los recubrimientos oxidados en aire a 700 ° C por dos horas.



Se observa una tendencia general hacia el aumento en la conductividad eléctrica con el incremento en la temperatura en todos los recubrimientos. Es interesante apreciar un cambio de pendiente a aproximadamente 550 ° C. Es posible que este cambio se deba a la activación de algún mecanismo o proceso de transporte térmico en los recubrimientos oxidados. Esto se analiza con más detalle al calcular las energías de activación. El cambio de pendiente es más drástico en el recubrimiento NiPMACe.

5.8 Cálculo de las energías de activación de los recubrimientos oxidados a 700 ° C por dos horas en aire.

La dependencia de la conductividad eléctrica 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 graficar $\ln(\sigma T)$ vs. $(1/T)$. Usando la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación ^[25]:

$$\ln \sigma = \ln \sigma^\circ - E_a/RT \quad (30)$$

donde,

σ° : constante pre-exponencial para la conducción eléctrica

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

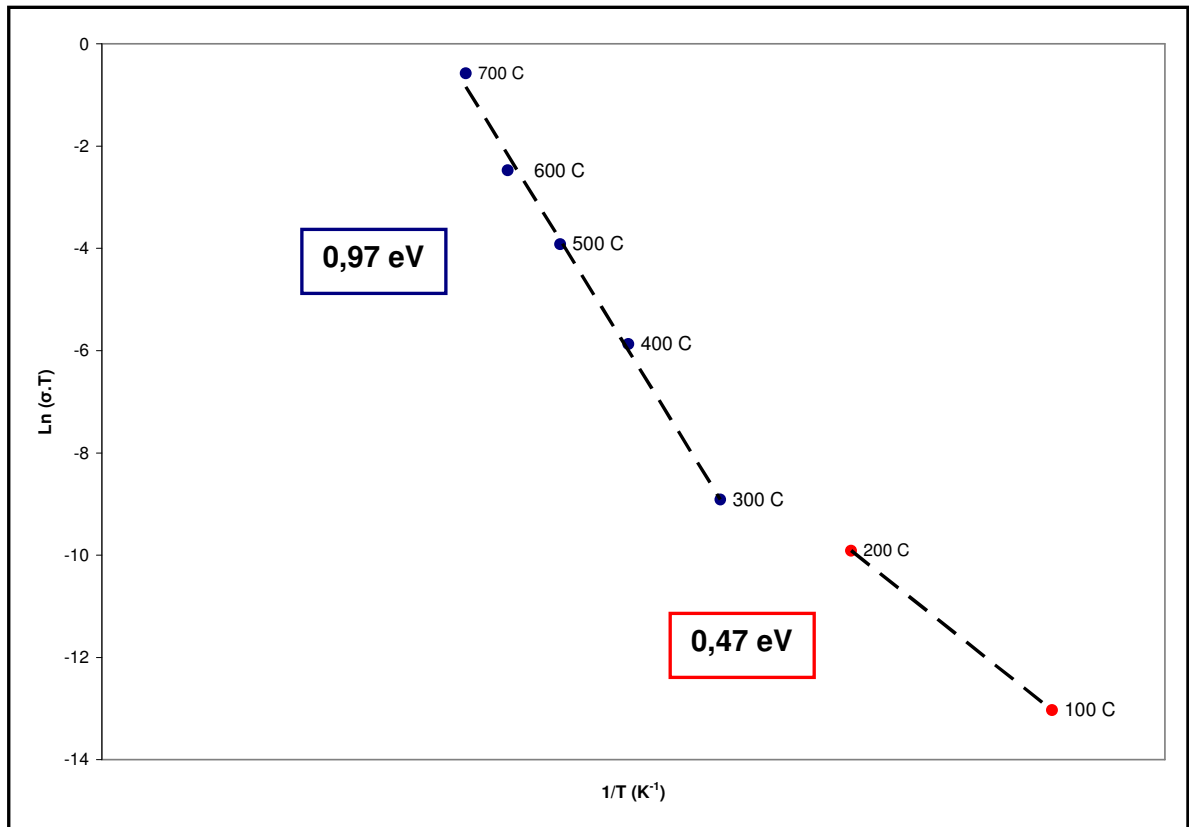
E_a es la energía de activación.

La energía de activación proporciona información vital en el entendimiento de los procesos de transporte que tienen lugar en las fases presentes u óxidos. Esta variable se relaciona de manera directa con la difusión iónica dentro de las fases presentes y permite dilucidar los mecanismos de crecimiento en el óxido.

En la Figura 78 se observa la gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiP oxidado por 2 horas a 700 ° C en aire.

Se observan dos tendencias bien definidas de 100 a 200 ° C y de 300 a 700 ° C. Esta diferenciación se encuentra marcada por el cambio de pendiente de la recta. Generalmente, los procesos térmicamente activados, o procesos que siguen la ley de Arrhenius ocurren a altas temperaturas.

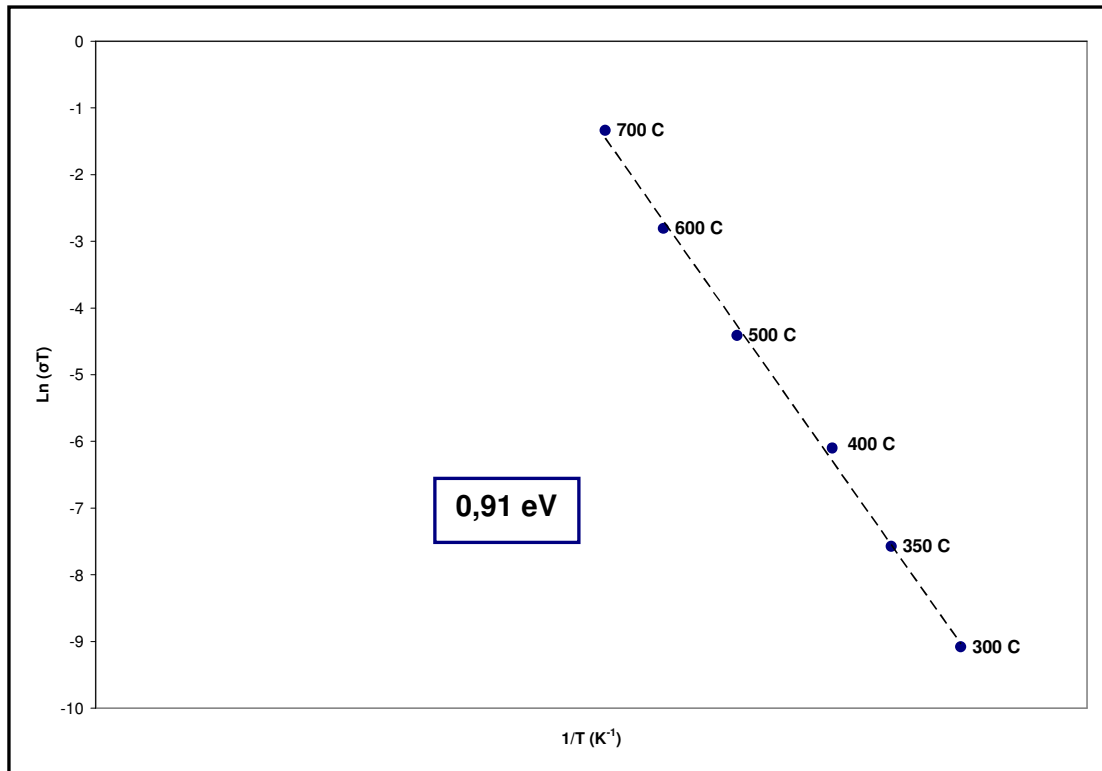
Figura 78. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiP.



Es decir que a partir de 300° C se activaría el proceso de difusión iónica el cual presenta una energía de activación de 0,97 eV. Por otro lado, el comportamiento observado de 100 a 200° C se atribuye a fugas de corriente debido a conducción superficial en los bordes de la probeta. La conducción superficial se atribuye a la migración de especies cargadas (O^{2-} , OH^- , H^+) en la superficie de la muestra. Otra posible causa de la conducción superficial es la movilidad de vacancias en el óxido. En los recuadros de la Figura 78 se encuentran resaltadas las energías de activación para cada uno de los procesos analizados.

En la figura 79 se observa la gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPH

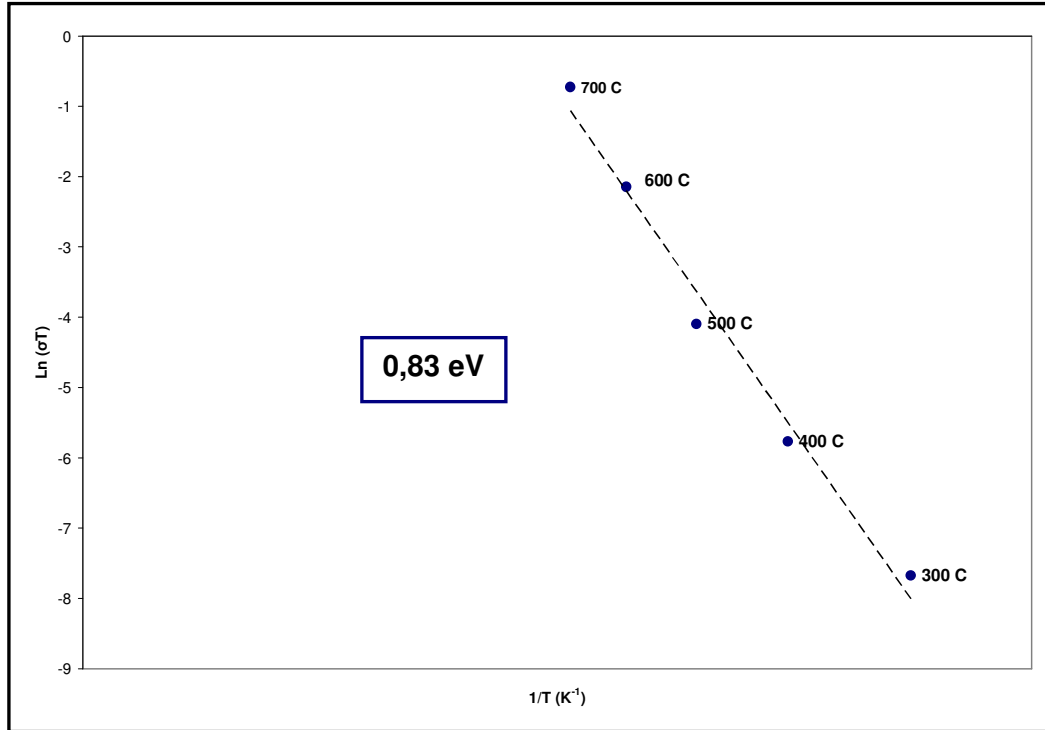
Figura 79. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPH.



El comportamiento de este recubrimiento fue bastante uniforme, en cuanto a la energía de activación, la cual fue de 0,91 eV. Es interesante observar que esta energía fue similar a la encontrada en el recubrimiento NiP después de los 300° C. Al parecer el mecanismo de transporte es similar en los dos recubrimientos. No se tienen datos por debajo de 300° C debido a que este recubrimiento solo presentaba conductividad eléctrica por encima de esta temperatura y por ende solo se pudieron registrar mediciones de impedancia a partir de los 300° C.

El recubrimiento NiPM (Figura 80) presentó una energía de activación un poco más baja (0,83 eV). Es decir que para activar la difusión iónica se necesitaría menos energía. Esta afirmación estaría acorde con los resultados obtenidos mediante IS. En estos resultados, la resistencia del recubrimiento NiPM oxidado fue mas baja en el intervalo de temperatura evaluado que para los recubrimientos NiP y NiPH.

Figura 80. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPM.



El recubrimiento NiPHBCe (Figura 81) presentó uniformidad en todo el intervalo de temperatura con una energía de activación de 0,93 eV. El recubrimiento NiPHACe (Figura 82) se caracterizó por presentar dos comportamientos bien diferenciados de 200 a 300 °C y de 400 a 700 °C.

Figura 81. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPHBCe.

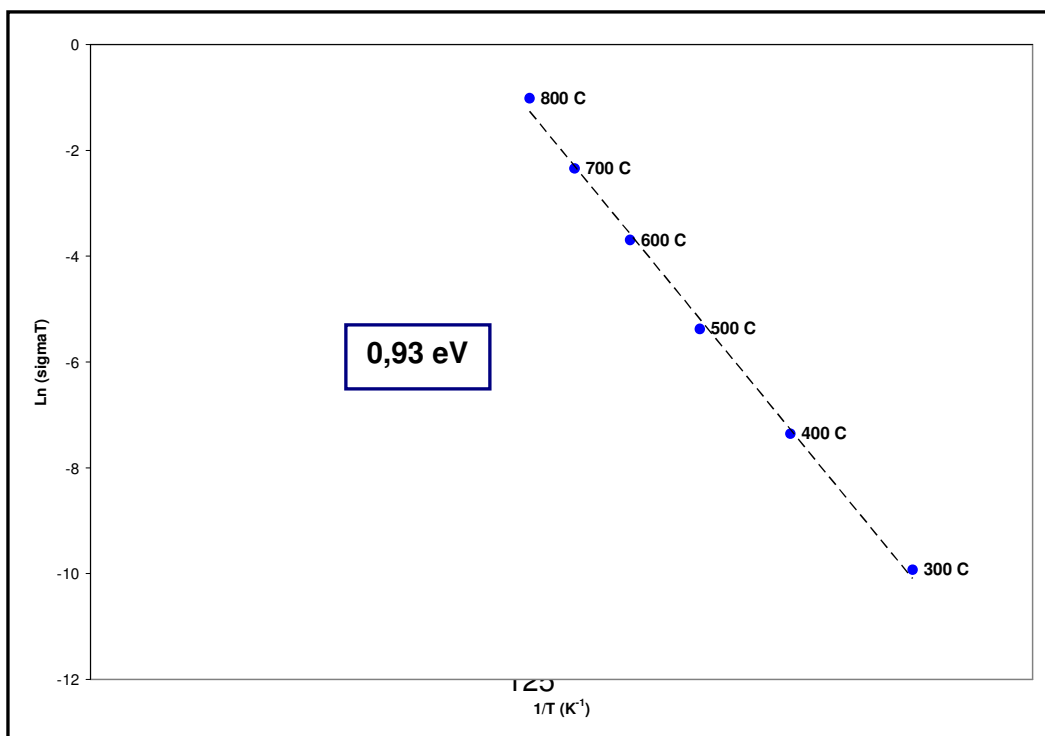
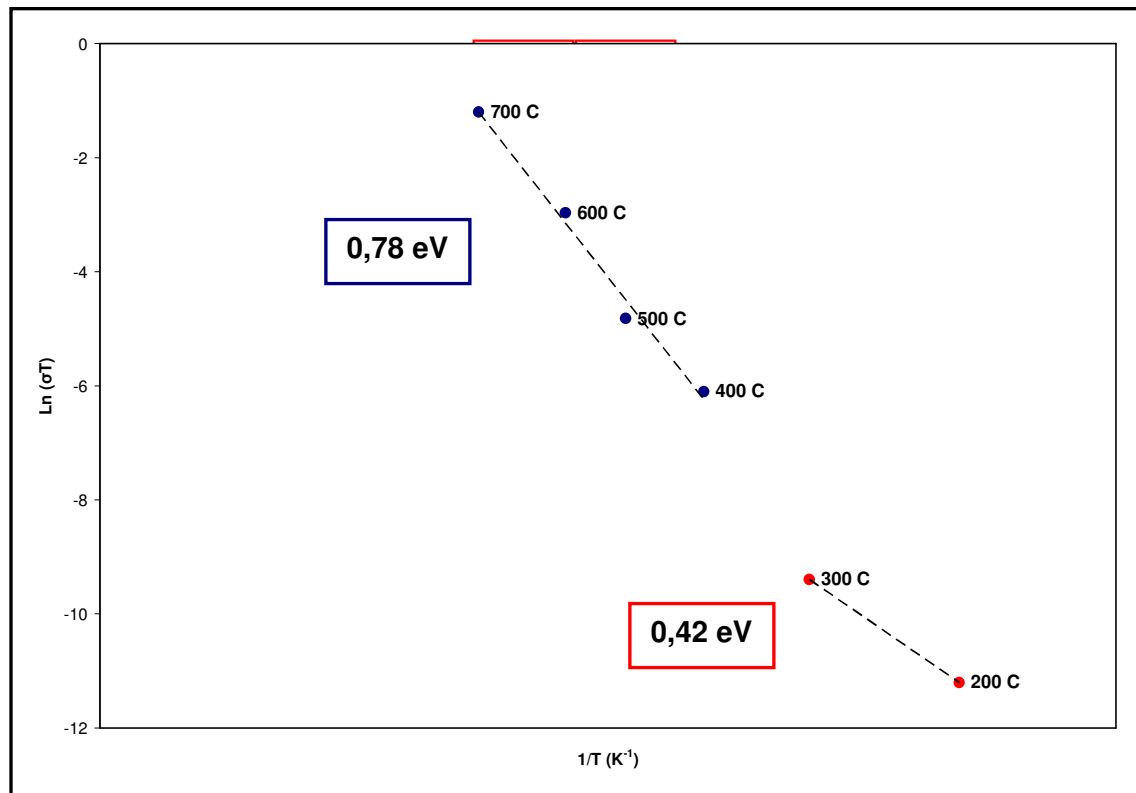
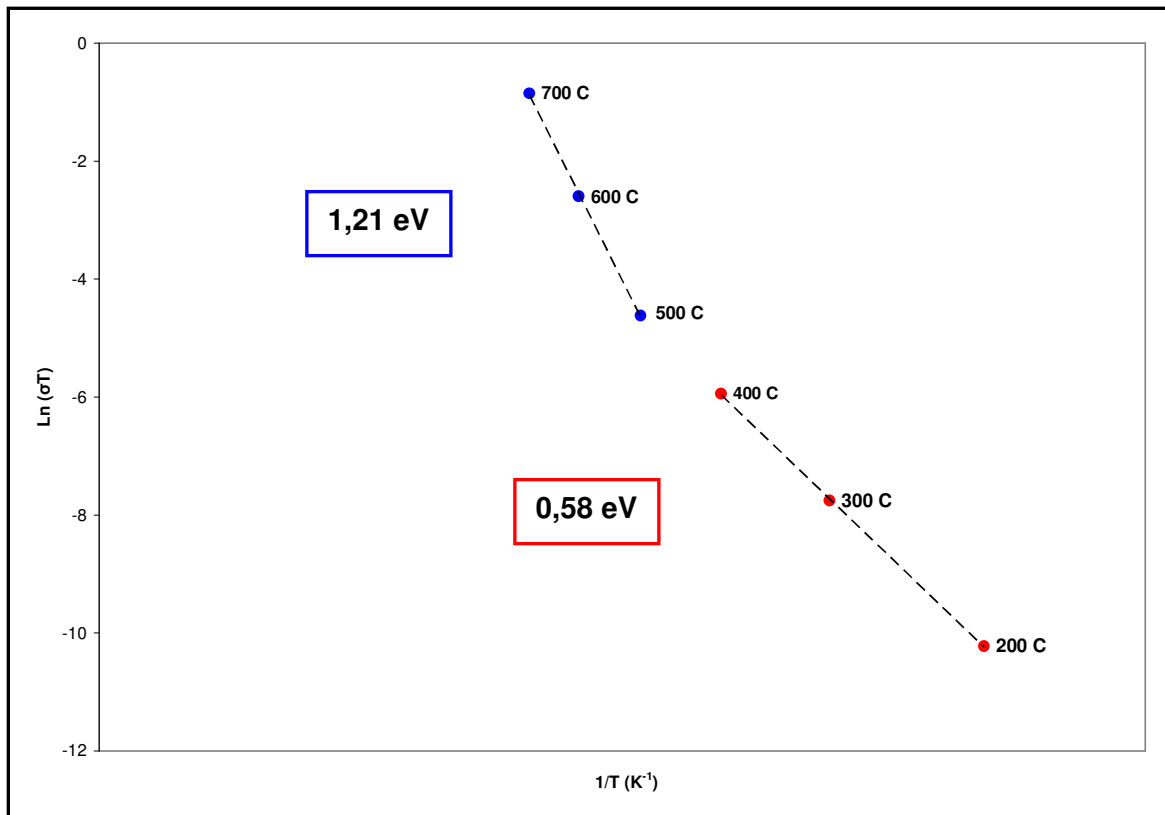


Figura 82 Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPHACe.



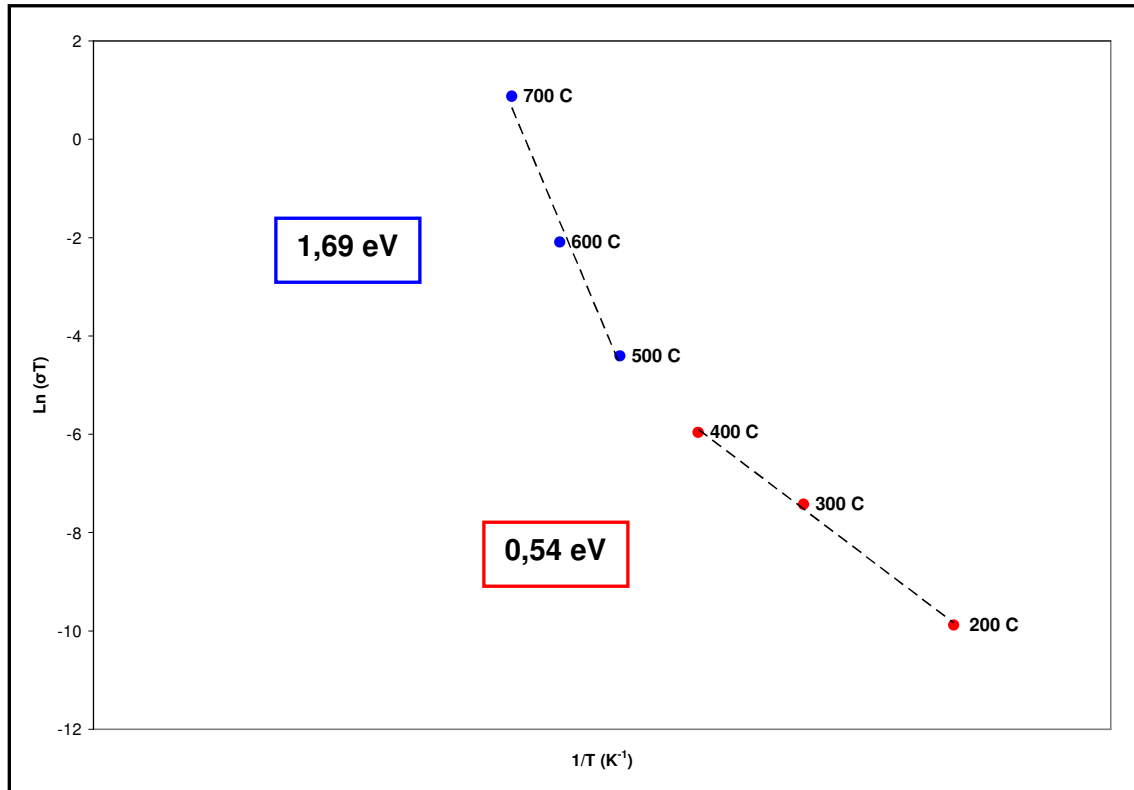
La primera energía de activación (0,42 eV) es atribuida a la conducción superficial en los bordes de la probeta. A pesar de que este recubrimiento presentó alta resistencia eléctrica como se observó en los diagramas de Nyquist, su energía de activación fue relativamente baja (0,78 eV). Es posible que algún tipo de rugosidad o porosidad dentro del recubrimiento oxidado haya influido en la conductividad eléctrica y por ende en el cálculo de la energía de activación para este recubrimiento.

Figura 83. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPMBCe.



Este recubrimiento estuvo caracterizado por presentar un mecanismo de transporte de 200 a 400° C , principalmente debido a conducción superficial debido a fugas de corriente en los bordes de la probeta. La energía de activación encontrada de 500 a 700° C fue alta. Al parecer a partir de 500° C se presenta la activación térmica de un proceso difusivo dentro del recubrimiento oxidado.

Figura 84. Gráfica de Arrhenius para el recubrimiento NiPMACe.



El comportamiento de este recubrimiento fue muy similar al recubrimiento anterior con dos mecanismos claramente definidos. Esta similitud se había observado anteriormente en los espectros de impedancia obtenidos para estos dos recubrimientos. Al parecer la presencia de cerio influye en los mecanismos de transporte dentro de los recubrimientos NiP con magnetita oxidados en aire.

En términos generales los recubrimientos presentaron valores de energía de activación similares después de los 300° C. Es bastante notable que a partir de esta temperatura se presentaba un mecanismo de activación térmica tipo Arrhenius para todos los recubrimientos. Este comportamiento tiene su explicación al observar los resultados obtenidos del DRX. En los difractogramas se observaron dos fases dominantes en todos los recubrimientos oxidados, el Ni₃P y el NiO. Este mecanismo de activación estaba caracterizado por una pendiente o

energía de activación que oscilaba entre 0,8 y 1,7 eV para todos los recubrimientos oxidados. Se observó otro mecanismo de transporte por debajo de 300 ° C para algunos recubrimientos. Este mecanismo se presentaba entre 100 y 200 ° C, con una energía de activación que variaba entre 0,4 y 0,6 eV. Este fenómeno es atribuido posibles fugas de corriente debido a la conducción superficial en los bordes de la probeta. La conducción superficial tiene su origen en la migración de especies cargadas como el O^{2-} dentro del recubrimiento oxidado así como en la presencia de vacancias en la superficie de la probeta. Los recubrimientos NiP modificados con magnetita y cerio presentaron un comportamiento similar (Figuras 83 y 84) con dos tipos mecanismo de transporte bien definidos con sus respectivas pendientes características. El proceso de transporte activado térmicamente por encima de 300 ° C se caracterizó por poseer una energía de activación alta (1,2 y 1,7 eV) para los recubrimientos NiPMBCe y NiPMACe respectivamente, en comparación con los demás recubrimientos. Es posible que se presente un efecto sinérgico entre la magnetita y el cerio que influye significativamente en los procesos de transporte dentro del recubrimiento. Sin embargo este efecto no influye positivamente en las propiedades eléctricas del recubrimiento ya que la resistencia no presenta un aumento dentro del intervalo de temperatura evaluado con respecto al comportamiento mostrado en el recubrimiento NiP sin modificar. La presencia de un mecanismo de transporte en los recubrimientos modificados con magnetita entre 100 y 300 ° C reveló la posible presencia de defectos como vacancias en la superficie de los recubrimientos oxidados.

6. CONCLUSIONES

- La configuración multicapa de los recubrimientos obtenidos sugiere un aumento en la resistencia a la difusión del oxígeno hacia el sustrato.
- Los resultados obtenidos de la microscopía electrónica mostraron una morfología similar en todos los recubrimientos oxidados. La superficie presentó un alto grado de rugosidad con una matriz uniforme y una fase globular dispersa.
- Según el análisis superficial obtenido de la difracción de rayos X, se confirmó que la superficie de los recubrimientos oxidados se encontraba conformada por una matriz compuesta por Ni_3P y NiO , y una fase dispersa caracterizada por glóbulos de NiO . La presencia de estas fases indica la cristalización del recubrimiento y la posterior oxidación del Ni a NiO . Es posible que la configuración del recubrimiento contribuya a la estabilización de la fase Ni_3P .
- En términos generales, los recubrimientos modificados con hematita presentaron los mejores comportamientos con respecto a la resistencia eléctrica evaluada en el intervalo de 300 a 700° C. Esta resistencia exhibió una fuerte dependencia de la temperatura especialmente en el intervalo de temperatura de 200 a 300° C.
- La presencia de cerio influye significativamente en el aumento de la resistencia eléctrica de los recubrimientos modificados con hematita. Esto se debe a la estabilización térmica de esta fase por la presencia de cerio en la goethita a partir de la cual se obtuvo. La presencia de CeO_2 en las fronteras de grano de la hematita ofrece un bloqueo efectivo a la difusión iónica de especies como el O^{-2} hacia el sustrato.

- El proceso de transporte dentro de recubrimiento oxidado se puede dividir en dos subprocesos claramente definidos dependientes de la temperatura. Entre 100 y 300° C se presenta un mecanismo de transporte asociado a la conducción superficial debido a fugas de corriente en los bordes de la probeta. Este mecanismo se caracteriza por poseer una energía de activación entre 0,4 y 0,6 eV. El otro proceso de transporte ocurre entre 400 y 700° C. La energía de activación para este mecanismo variaba entre 0,9 y 1,7 eV. Esta energía se puede asociar a la difusión catiónica y aniónica a través de fronteras de grano y dislocaciones del recubrimiento oxidado.

7. RECOMENDACIONES

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

- Ahondar en los efectos del cerio sobre los óxidos de hierro desde el punto de vista microscópico y su influencia en la modificación de la estructura de defecto de los óxidos de hierro.
- Es importante resaltar la utilidad de la aplicación de la técnica de espectroscopía de impedancias para la evaluación no destructiva de materiales expuestos a altas temperaturas. Se recomienda la investigación de nuevas aplicaciones en este campo que conlleven a nuevos proyectos para lograr el afianzamiento de la técnica.
- La evaluación del desempeño a alta temperatura de los recubrimientos NiP depositados vía electroless sobre otras aleaciones como aceros de baja aleación usados comúnmente en la industria.
- La investigación sobre los posibles efectos de la adición de otros elementos dopantes como cromo, níquel, etc., a las películas NiP expuestas alta temperatura.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Propuesta aprobada de colciencias. “Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas” Colciencias 2006.
2. Schutze, M. “Corrosion Resistance at Elevated Temperaturas in Highly Agressive Environments”. Corrosion-resistant materials for extreme conditions. Houston NACE internacional 2005.
3. Seal, S; Roy S.K; Bose S.K; Kuiry, S.C. “Ceria-Based High Temperature Coatings for Oxidation Prevention” JOM 52 (1) (2000).
4. 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.
5. De la Rosa, Adolfo. “Activación del sustrato de cobre en soluciones de reducción autocatalítica de Ni –P”. Revista de la facultad de ciencias – UNI.
6. ASTM B 733. “Standard Specification for Autocatalytic (electroless) Nickel-Phosphorous Coatings on Metal”. 1997.
7. Taheri, Ray. “Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings”. Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon. 2002
8. ASM Handbook, Volume 3 “Alloy Phase Diagrams” Pag. 2-313.

9. Jiaqiang, Gao; Yating, Wu; Lei, Liu; Bin, Shen; Wenbin, Hu. "Crystallization temperature of amorphous electroless nickel–phosphorus alloys". *Materials Letters* 59 (2005) 1665– 1669.
10. Pfeiffer, Heriberto; Tancret, Franck; Brousse, Thierry. "Synthesis, characterization and thermal stability of Ni₃P coatings on nickel". *Materials Chemistry and Physics* 92 (2005) 534–539.
11. Keong, K.G; Sha, W; Malinov, S."Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content". *Journal of Alloys and Compounds* 334 (2002) 192–199.
12. Roberge, R. Pierre. "Handbook of Corrosion Engineering" McGraw Hill, Págs.: 22-265.
13. Machuca, Jesús y Barraza, Harold. "Oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM A-178 a altas temperaturas". UIS 2002.
14. Kofstad, Per. "High-Temperature Oxidation of Metals". John Wiley and sons, Inc. 1966.
15. Kofstad, Per. "High Temperature Corrosion" Elsevier. 1988.
16. Birks, N; Meier, G.H. "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals". Edward Arnold 1983.
17. Jones, Denny. "Principles and Prevention of Corrosion". Prentice Hall. 1996.
18. Balaraju, J.N; Narayanan, Shankara; Seshadri, S.K. "Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–P composite coatings". *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 847–860.

19. Pérez, F.J; Gutiérrez A; López, M.F; Hierro, M.P; Pedraza, F. "Surface modification of ion-implanted AISI 304 stainless steel after oxidation process: X-ray absorption spectroscopy analysis" *Thin Solid Films* 415 (2002) 258–265.
20. Ali, Md Shawkat ; Song, Shenhua; Xiao, Ping. "Evaluation of degradation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy". *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 101–107.
21. Song, Shenhua; Xiao, Ping. "An impedance spectroscopy study of high-temperature oxidation of thermal barrier coatings". *Materials Science and Engineering B97* (2003) 46- 53
22. Jayaraj, B; Vishweswaraiah, S; Desai, V.H; 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.
23. Song, Shenhua; Xiao Ping. "Electrical properties of the oxide film formed on nickel during high-temperature oxidation". *Materials Science and Engineering A323* (2002) 27–31.
24. Macdonald, J. Ross. "Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications". John Wiley and Sons. 2005.
25. Liu, H; Mojica-Calderon, C; Lyon, S.B; Stack, M.M. "In situ solid state electrochemical impedance spectroscopy of NiO scales". *Solid State Ionics* 126 (1999) 363–372.
26. Oijerholm, Johan. "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.

27. Zapata, Ana Cristina; Jaramillo, Franklin; Minotas Julio. "Síntesis y caracterización de magnetitas puras y dopadas con cerio ó titanio". II Encuentro nacional de materiales: módulo metales. II Jornada técnica de corrosión y protección. Universidad de Antioquia 2006.
28. Mohapatra, M; Sahoo, S.K; Mohanty, C.K; Das R.P; y Anand, S.; "Effect of Ce (IV) doping on formation of goethite and its transformation to hematite" Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 417-422.
29. Mennicke, C; HE, MY; Clarke, D.R; Smith, J.S. "The role of secondary oxide inclusions ("pegs") on the spalling resistance of oxide films". Acta mater. 48 (2000) 2941±2949.
30. F.A. Golightly, F.H. Stott, and G.C Wood. "The influence of Yttrium additions on the oxide-scale adhesion to an Iron-Chromium-Aluminum alloy." Oxidation of metals, Vol.10 No.3, 1976.
31. Informe técnico del proyecto "Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a temperaturas elevadas". 2007.