

Estudio del comportamiento ante la corrosión de películas delgadas de Ni y óxido de Ni obtenidas por espurreo catódico frente a un medio amargo

C.R. Magaña-Zavala y F.J. Rodríguez-Gómez

*Dpto. Ing. Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México
04510 – México D.F., Phone: + 52 55 5622 5225*

D.R. Acosta

*Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,
Apartado Postal 20-264, 01000, D.F., MÉXICO*

R. Ávila-Godoy

*Dpto. de Física, Universidad de los Andes,
Mérida-Venezuela*

Recibido el 11 de febrero de 2005; aceptado el 31 de octubre de 2005

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de películas delgadas de níquel y un óxido superior de níquel obtenidas por espurreo catódico sobre acero AISI 1018 (UNS G 10180), con el propósito de disminuir la velocidad de corrosión del acero al carbono cuando se expone a un medio amargo (presencia de ácido sulfhídrico y cloruros) y alargar la vida útil de las estructuras petroquímicas metálicas, con lo que se ahorraría una importante cantidad de recursos monetarios y humanos. La caracterización de las superficies se realizó utilizando las técnicas electroquímicas[1] (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica).

Descriptores: Níquel; espurreo catódico; medio amargo.

The aim of this work is to study the behavior of nickel and nickel oxide thin films obtained by cathodic sputtering on steel AISI 1018 (UNS G 10180), with the purpose of diminishing the corrosion rate of low carbon steel when it is exposed to a sour medium (sulphidric acid and chlorides) and to extend the life of metallic petrochemical structures which would result in an important amount of monetary and human resources savings. The characterization of the surfaces was carried out by electrochemical techniques, such as polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy.

Keywords: Nickel; cathodic sputtering; sour medium.

PACS: 81.15.cd; 81.65.Mq

1. Introducción

Es común en la industria petrolera que las estructuras metálicas sean atacadas por el ácido sulfhídrico; de aquí la necesidad de buscar un óxido superior de níquel para tener un mejor comportamiento del recubrimiento frente a un medio altamente agresivo como es el amargo [2]. Las películas de níquel, depositadas por la técnica de espurreo catódico o Magnetron Sputtering, protegen contra la corrosión en medios amargos y constituyen una excelente opción tecnológica cuando se tiene la presencia de ácido sulfhídrico en el ambiente. Con los métodos tradicionales anticorrosivos (galvanizado y recubrimientos poliméricos) se pueden presentar una gran cantidad de poros en la superficie, produciendo puntos preferentes para iniciar la corrosión, mientras que mediante la técnica de espurreo catódico, la superficie del depósito es homogénea, porque la forma en que se deposita el material con esta técnica es por apilamiento atómico, lo cual disminuye considerablemente la presencia de zonas sin llenado, evitando así los perjudiciales macroporos y conservando la presencia de microporos. En la literatura se reportó que la textura, la morfología de la superficie, la composición del material [3,4] o aleación, así como la presencia de diferentes fases [5] influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión [5,6,7].

2. Procedimiento experimental

Se utilizaron sustratos en forma de placas con dimensiones de $20 \times 20 \times 1$ mm de acero al carbono AISI 1018 (UNS 10180), los depósitos se hicieron a partir de un blanco de níquel 99.9% a 66 Watts, con una presión de trabajo o depósito del argón de 2.6×10^{-1} Torr y un tiempo de 10 m; se obtuvieron espesores de 600 nm. Las pruebas electroquímicas de los recubrimientos se realizaron en un potencióstato Gill AC versión 4.2.9; el sistema emplea una celda electroquímica de acrílico, tanto el electrodo de referencia y el electrodo auxiliar están hechos de platino, mientras que el electrodo de trabajo fue la placa de acero recubierto de níquel. Los electrolitos fueron NaCl al 3%wt., NaCl al 3%wt. + H₂S sat. y H₂O+H₂S sat, donde estos dos últimos simularon el medio agresivo.

Las curvas de polarización se realizaron para observar los estados de oxidación de una probeta de níquel metálico en un electrolito de NaOH al 28% wt.; los electrodos de referencia y auxiliar fueron de platino, la velocidad de barrido fue 60 mV/m desde un sobre potencial de -500 a 1000 mV. Los recubrimientos metálicos se analizaron con la técnica de impedancia, utilizando como electrolitos NaCl al 3% wt. y esta

misma solución saturada de ácido sulfhídrico, a una frecuencia máxima y mínima de 10,000 - 0.01 Hz, respectivamente, con una amplitud de 10 mV. Esta técnica electroquímica aporta información sobre la continuidad del recubrimiento y, en consecuencia, de las características protectoras de éste.

3. Resultados y Análisis

El óxido superior de níquel obtenido después de haber depositado el metal fuera del ambiente oxidante durante la técnica de espurreo catódico, asegura su formación de manera superficial sin promover la oxidación del acero; este óxido superior es un sistema alternativo de protección más estable a la presencia de los electrolitos agresivos que se utilizaron. En las curvas de polarización mostradas en las Figs. 1(a) y 1(b) se aprecia claramente el incremento a valores más positivos del potencial de la película del níquel obtenida por *sputtering* con respecto al sustrato, para la película del óxido de níquel el valor del potencial supera al mismo recubrimiento de níquel. Se observa que las curvas de polarización de los recubrimientos se ubican entre el acero y el níquel puro, esto sugiere que sí se presenta una modificación en la superficie férrea, e indica la eficiencia de las propiedades anticorrosivas en presencia de cloruros, que como es conocido son especies químicas capaces de promover la corrosión localizada [8]. El comportamiento intermedio de estos recubrimientos representa una interconexión sustrato-electrolito, lo que implica la formación de poros o defectos en la superficie. Este hecho no es sorprendente, ya que los depósitos por *sputtering* presentan poros muy pequeños. Respecto al azufre, el depósito que presenta las mejores propiedades anticorrosivas es el níquel oxidado.

En la Fig. 2 (A1, B1) se muestran los espectros de impedancia como diagrama de Nyquist para NaCl y NaCl+H₂S sat., respectivamente; en el diagrama de Nyquist se presenta la componente imaginaria de la impedancia, Z'', y se grafica en función de la real, Z'; apreciando la variación de las com-

ponentes capacitivas e inductivas cuando cambian las resistivas. En la Fig. 2 A1(a) se aprecia que en presencia de cloruros, el acero al carbono presenta valores bajos de resistencia a la polarización (Rp), medido en el diagrama de impedancia a bajas frecuencias. La velocidad de corrosión es mayor en el acero y, entre los depósitos el níquel, el espécimen con el óxido presenta un cambio significativo en los valores de impedancia aumentándolos un orden de magnitud, además de disminuir notablemente la velocidad de corrosión.

En la Fig. 2 A1(b) se presenta el diagrama de Bode de los materiales, en el cual se muestra que el níquel *bulk* oxidado a bajas frecuencias (10⁻¹ Hz) presenta valores del módulo de impedancia mayores al acero por dos órdenes de magnitud y para el depósito de níquel oxidado el aumento sólo es de un orden, lo que indica que la presencia del óxido disminuye el flujo de electrones del metal al electrolito y representa una barrera natural en la prevención de la corrosión.

La Fig. 2 A1(c) muestra el diagrama de ángulo de fase en el cual se observa un gran número de procesos que participan con los cloruros; los materiales que presentan casi los mismos procesos son el acero y el depósito de níquel metálico. Siendo el níquel *bulk* oxidado el único material que presenta una tendencia a ser capacitivo, el resto tiende a pasar de capacitivo a resistivo.

La Fig. 2 B1 corresponde al medio amargo (típico de la industria petrolera), donde se revela como positiva la presencia del óxido superior. Sin embargo, el análisis visual del níquel *bulk* muestra corrosión localizada, con presencia de compuestos negros que será analizada posteriormente. El hecho de presentar deformaciones en los diagramas de Nyquist indica que hay, entre otras cosas, diferentes tipos de defectos superficiales presentes en los recubrimientos, no teniendo una cobertura perfecta del sustrato dejando zonas o puntos sin recubrir.

La Fig. 2 B1(a) muestra que el valor de la impedancia entre los dos óxidos de níquel es muy semejante en gran parte de la prueba electroquímica siendo valores muy grandes. Al

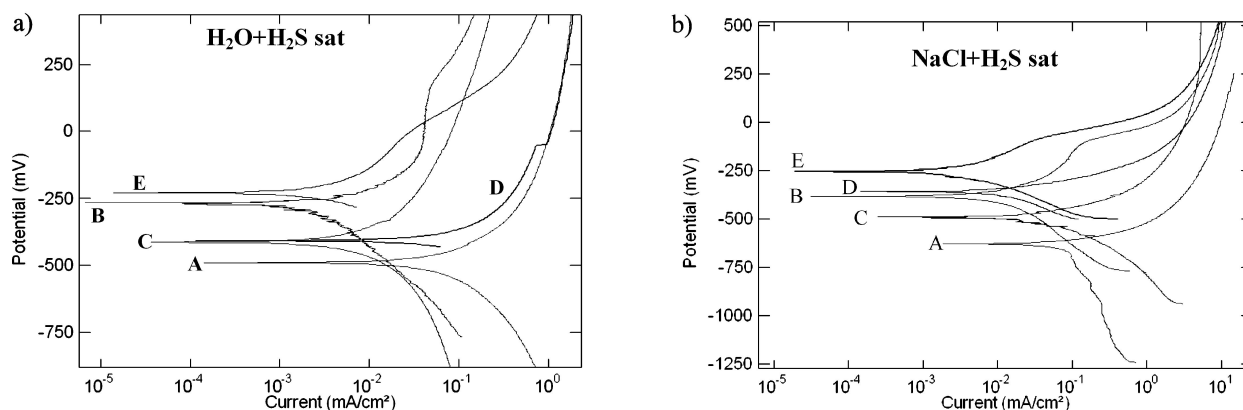


FIGURE 1. Curvas de polarización de diferentes materiales como: A) Acero, B) Níquel Bulk, C) Acero Níquel Sputt, D) Acero Níquel Sputt Óxido, E) Níquel Bulk Óxido superior con diferentes electrolitos: a) H₂O+H₂S sat. y b) NaCl+H₂S sat., usando electrodos de Pt como referencia.

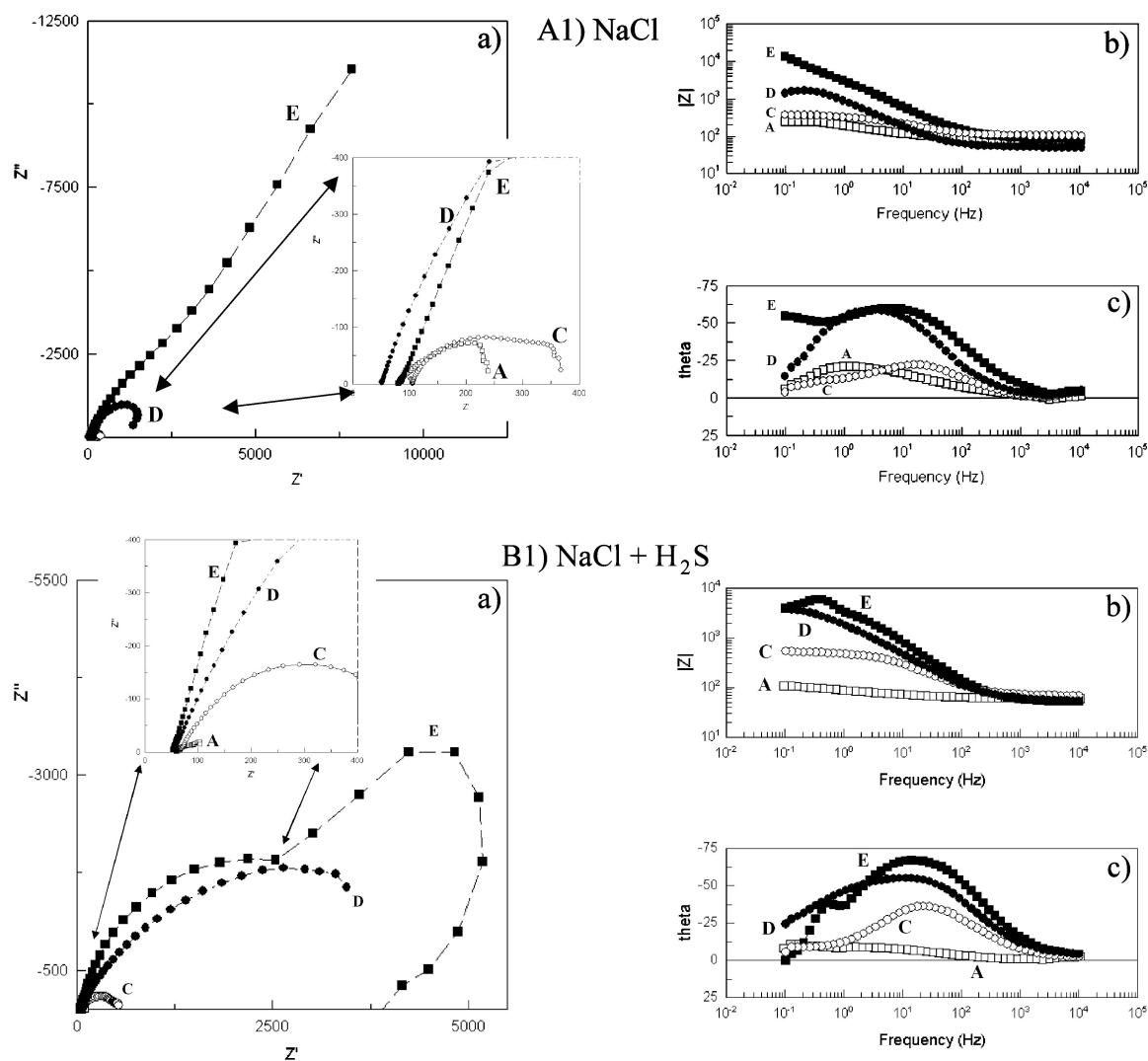


FIGURE 2. Curvas de Impedancia a) Nyquist, b) Bode y c) ángulo de fase, de los diferentes materiales como: A) Acero, C) Acero Níquel Sputt, D) Acero Níquel Sputt Óxido, E) Níquel Bulk Óxido con diferentes electrolitos: A1) NaCl y B1) NaCl+H₂S sat., usando electrodos de Pt como referencia.

comparar los valores de impedancia que presentan el depósito de níquel y el acero con respecto al que presenta el óxido de níquel es menor en un orden de magnitud. La Fig. 2 B1(b) indica que el valor del módulo de impedancia para los óxidos es prácticamente el mismo para una frecuencia de 10^{-1} Hz, siendo un orden mayor de magnitud que el que se obtiene para el acero. El depósito de níquel metálico aunque está en el medio más agresivo, presenta mejores valores de módulo de impedancia que los obtenidos frente a los cloruros.

La Fig. 2 B1(c) muestra una mayor cantidad de procesos presentes y más complejos que los presentados en cloruros, se observa que las tres presentaciones de níquel a una frecuencia de 10^1 Hz tienen un mismo proceso de tipo resistivo.

Es evidente que el medio amargo potencia y promueve ampliamente la corrosión localizada. Los valores de impedancia para el medio amargo son menores un orden de magnitud que los correspondientes obtenidos en cloruros.

4. Conclusiones

1. Los recubrimientos de níquel confieren mejores propiedades anticorrosivas al acero al carbono en medio de cloruros, pero forman películas con microporos.
2. Los recubrimientos de níquel brindan poca protección anticorrosiva ante la acción conjunta de cloruros y sulfuros en el medio ácido, mientras que la presencia del óxido superior de níquel presenta mejoras sustanciales.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer por su colaboración en la realización de este trabajo a las siguientes personas e instituciones: Instituto de Física UNAM, H. Cruz Manjarrez, M. Aguilar, C. Ojeda, G. Rayo, Facultad de Química UNAM, Dr. Joan Genescá y del I.Q.M. C. Rodríguez Rivera. Y al financiamiento del proyecto IN103705 DGAPA.

-
1. M. Sanders & A. Anders, *Surf. Coat. Technol.*, **133-134** (2000) 78.
 2. C.V. Franco *et al.*, *Corros. Sci.*, **40** 1 (1998) 103.
 3. Cavaleiro, C. Louro y F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* **131** (2000) 441.
 4. M.I. Abdusalam & H.W. Pickering, *Corros. Sci.* **41** (1999) 351.
 5. R. Morita *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **136** (2001) 207.
 6. M. Mehmood *et al.*, *Corros. Sci.* **41** (1999) 1871.
 7. H. Park & J.A. Szpuuniar, *Corros. Sci.* **40-45** (1998) 525.