

# Estudio del comportamiento de películas delgadas de Ni y óxido de Ni obtenidas por espurro catódico frente a un medio amargo

C.R. Magaña-Zavala<sup>a</sup>, F.J. Rodríguez-Gómez<sup>b</sup>, D.R. Acosta<sup>a</sup>, J. Genescá<sup>b</sup> y R. Ávila-Godoy<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México,

Apartado postal 20-264, 01000, D.F., México.

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Phone: + 52 55 5622 5225

<sup>b</sup>Departamento de Física, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 20 de marzo de 2004

En este trabajo se presenta el estudio del comportamiento de películas delgadas de níquel y un óxido superior de níquel obtenidas por espurro catódico sobre acero AISI 1018 (UNS G 10180), con el propósito de disminuir la velocidad de corrosión del acero al carbón cuando se expone a un medio amargo (presencia de ácido sulfídrico y cloruros) y obtener una protección anticorrosiva eficaz. La caracterización de las superficies se realizó a través de técnicas electroquímicas[1] (curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica).

**Descriptores:** Níquel; espurro 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, and to obtain an efficient anticorrosive protection. The characterization of the surfaces was carried out by electrochemical techniques, such 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 sulfídrico; 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 espurro catódico o magnetrón sputtering, protegen contra la corrosión en medios amargos y constituyen una excelente opción tecnológica cuando se tiene la presencia de sulfídrico en el ambiente. Con los métodos tradicionales anticorrosivos los recubrimientos presentan una gran cantidad de poros en la superficie, produciendo puntos preferentes para iniciar la corrosión, mientras que mediante la técnica de espurro catódico, la superficie del depósito es homogénea, evitando así los perjudiciales poros. Se ha observado que la textura, la morfología de la superficie, la composición del elemento [3,4] o aleación, así como la presencia de diferentes fases [5] influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión [5–7].

## 2. Procedimiento experimental

Se utilizaron sustratos en forma de placas con dimensiones de 20 x 20 x 1 mm de acero al carbón AISI 1018 (UNG 10180), los depósitos se hicieron a partir de un blanco de níquel 99.9 %, 1000 V, 2.6x10-1Torr, a la presión del depósito del argón y un tiempo de 10 m, obteniendo espesores de 600 nm. Las pruebas electroquímicas de los recubrimientos

se realizaron en un potenciómetro 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. + H<sub>2</sub>S sat. y H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>S sat, donde estos dos últimos simularon el medio agresivo.

Las curvas de polarización se realizaron para observar los estados de oxidación de un níquel masivo dentro de 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 sulfídrico, 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 espurro catódico asegura su formación de manera superficial sin promover la oxidación del acero; este óxido superior es un sistema alterno de protección más estable a la presencia de los electrolitos agresivos que se utilizaron. En las curvas de polarización mostradas en las Figs. 1a y 1b, se

aprecia claramente un desplazamiento (alejamiento) del potencial del níquel por *sputtering* con respecto al acero, mientras que el óxido superior de níquel incrementa este valor. Los fenómenos visibles en la curva anódica del depósito representan un estado “intermedio” entre el acero y el níquel puro, esto sugiere la modificación de la superficie férrea, la cual indica la notable eficiencia de las propiedades anticorrosivas en presencia de cloruros, que como es conocido son especies químicas capaces de promover la corrosión localizada cuyo mecanismo puede consultarse en la literatura especializada [8].

La Fig. 2 muestra las gráficas de impedancia como diagramas de Nyquist, es decir, la componente imaginaria de la impedancia,  $Z''$ , se grafica en función de la real,  $Z'$ ; en otras palabras, se aprecia la variación de las componentes capacitativas e inductivas cuando cambian las resistivas. En la Figs. 2a y 2b, para NaCl y NaCl+H<sub>2</sub>S sat., respectivamente, se explica el comportamiento del recubrimiento: en la Fig. 2(a) se aprecia que en presencia de cloruros, el acero al carbón presenta valores bajos de resistencia a la polarización ( $R_p$ ), medido en el diagrama de Impedancia a bajas frecuencias. La velocidad de corrosión es mayor en el acero, y sin duda, el depósito de níquel cubre toda la superficie del electrodo ferroso. La Fig. 2b corresponde al medio amargo (típico de la industria

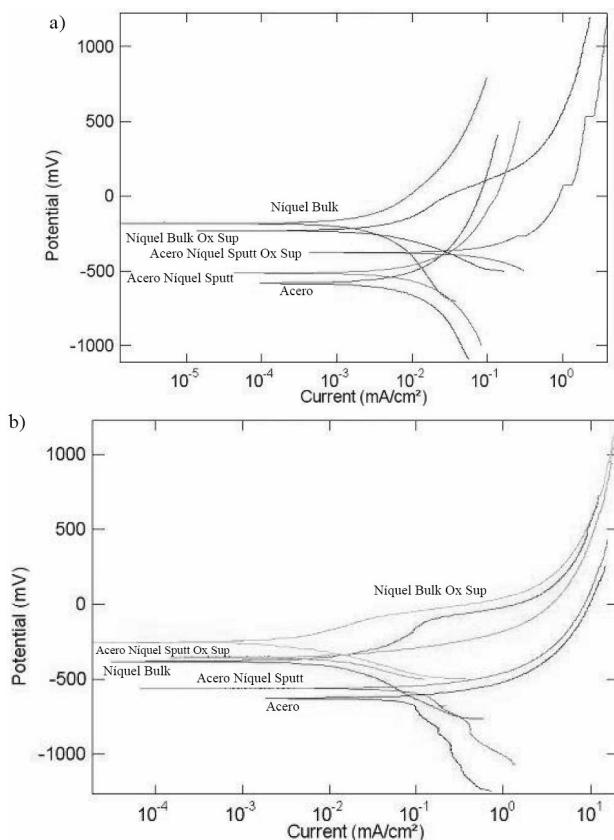


FIGURA 1. Curvas de polarización del níquel y el óxido superior con diferentes electrolitos: a) H<sub>2</sub>O+H<sub>2</sub>S sat. y b) NaCl+H<sub>2</sub>S sat., usando un electrodo de Pt como referencia.

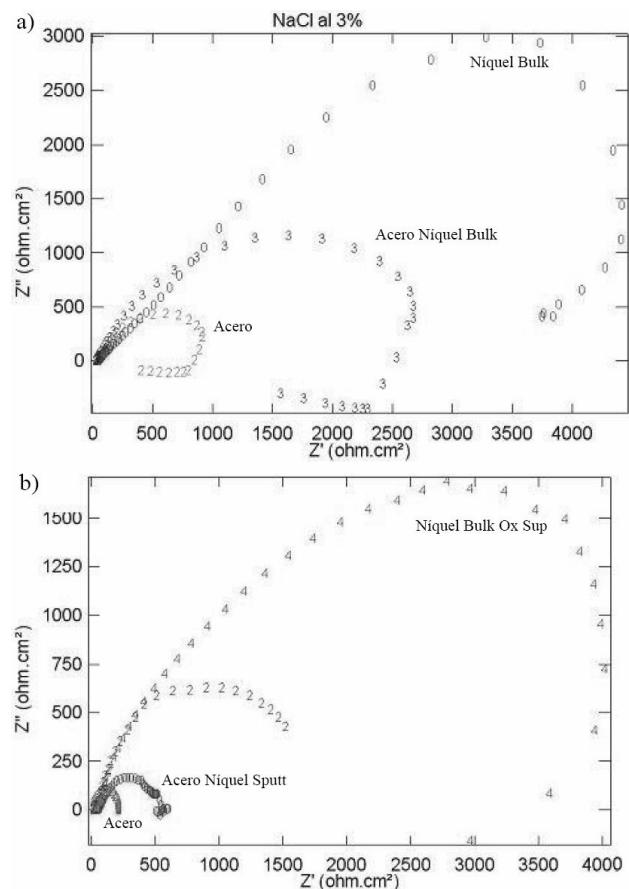


FIGURA 2. Curvas de Impedancia del níquel y el óxido superior con diferentes electrolitos: a) NaCl al 3 %. y b) NaCl+H<sub>2</sub>S sat., usando un electrodo de Pt como referencia.

petrolera), donde se revela como positiva la presencia del óxido superior. Sin embargo, el análisis visual del níquel *bulk* muestra corrosión localizada, la presencia de compuestos negros serán analizados posteriormente. Es evidente que el medio amargo potencia y promueve ampliamente la corrosión localizada.

#### 4. Conclusiones

1. Los recubrimientos de níquel soportan la acción corrosiva de los cloruros.
2. Los recubrimientos de níquel no soportan la acción conjunta de cloruros y sulfuros en el medio ácido, mientras que la presencia del óxido superior de níquel presenta mejoras sustanciales.

#### Agradecimientos

Instituto de Física, Lab. De Películas Delgadas, Lab. Central de Microscopía.

Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, I.Q.M. Carlos Rodríguez responsable del Lab. de Corrosión.

- 
1. M. Sanders y A. Anders, *Surf. Coat. Technol.* **133-134** (2000) 78.
  2. C.V. Franco *et al.*, *Corros. Sci.* **40** (1998) 103.
  3. Cavaleiro, C. Louro, F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* **131** (2000) 441.
  4. M.I. Abdusalam y 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 y J.A. Szpunar, *Corros. Sci.* **40**, (1998) 525.