

Comportamiento de películas delgadas de níquel y óxido de níquel en NaCl al 3 % *

C. R. Magaña**, M. E. Ángeles**, F. J. Rodríguez**

Resumen

Este trabajo se enfoca al comportamiento que presenta una película delgada de níquel depositada sobre acero al carbón AISI 1018 (UNS G 10180) y un óxido superior del mismo níquel, con el propósito de disminuir la velocidad de corrosión del acero cuando se expone a una solución de NaCl al 3 % y obtener así una protección anticorrosiva alternativa eficaz. En este trabajo se comparan dos técnicas de depósito: electroquímico y decapado catódico o Magnetron DC Sputtering, y se evalúa la protección a la corrosión de cada depósito frente al medio agresivo. La caracterización de los diferentes depósitos se realizó a través de técnicas electroquímicas, (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia).

Palabras clave

Níquel. Óxido de Níquel. Decapado catódico. Salmuera.

Behaviour of nickel and nickel oxide thin films in chloride media

Abstract

The aim of this work is to study the behaviour of both: a nickel thin film deposited on steel AISI 1018 (UNS G 10180) and a superior nickel oxide electrochemically obtained on the film; with the purpose of decreasing the corrosion rate of low carbon steel immersed in a solution of NaCl 3% wt, thus efficient anticorrosive protection could be obtained. Two film deposition techniques were used: electrochemical and magnetron DC sputtering; and the protective properties of deposited films exposed to the aggressive media, were evaluated. The characterization of different films was carried out by using electrochemical techniques: polarization curves and electrochemical impedance.

Keywords

Nickel. Nickel oxide. Magnetron DC Sputtering. Chloride media.

1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras metálicas cercanas al mar presentan grandes daños por corrosión debida a los cloruros en el medio^[1 y 2], que corroen y deterioran esos inmuebles. Por esto, existe la necesidad de incorporar técnicas alternas de protección con las que se busca disminuir el efecto destructor de este medio.

Las películas de níquel depositadas por la técnica de Decapado catódico o *Magnetron DC Sputtering*^[3-7] ofrecen una intercara acero/níquel libre de impure-

zas. Con los métodos anticorrosivos tradicionales, los recubrimientos presentan una gran cantidad de poros en la superficie, que producen puntos preferentes para iniciar la corrosión, mientras que mediante la técnica de decapado catódico la superficie del depósito es homogénea, con lo que se evitan los perjudiciales poros en la superficie^[8-11] que influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión. Los recubrimientos electrolíticos obtenidos mediante el baño de Watt presentan esfuerzos residuales que pueden resultar en daños prematuros. Se asume que

* Trabajo recibido el día 4 de febrero de 2005 y aceptado en su forma final el día 27 de septiembre de 2005.

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

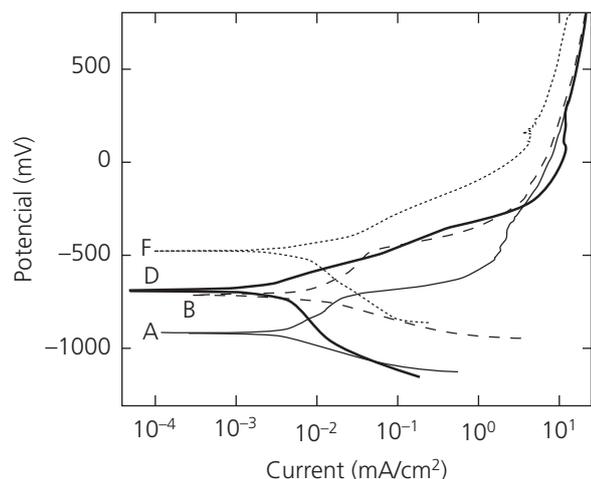


Figura 1. Curva de Polarización en NaCl al 3 % para los siguientes elementos: A) Acero, B) NiAc Electrolytic, D) NiAc Sputt y F) Níquel Bula.

Figure 1. Polarization Curves of NaCl 3 %, for different materials: A) Steel, B) Steel Nickel Electrolytic, D) Steel Nickel Sputtering, F) Nickel Bulk, using electrodes in platinum like reference.

los depósitos de níquel por decapado catódico tendrán menor cantidad de esfuerzos residuales y ofrecerán mejor protección contra la corrosión en presencia de cloruros.

Por lo anteriormente mencionado se propone, en este trabajo, la evaluación de la protección otorgada por recubrimientos de níquel y un óxido de níquel^[12] con el objeto de mejorar la resistencia a la corrosión frente a NaCl al 3 %, empleando técnicas de decapado catódicos y electroquímicas^[13].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron placas de acero al carbón AISI 1018 (UNG 10180) con dimensiones de 20 x 20 x 1 mm, sobre las que se realizaron depósitos por dos técnicas. La primera técnica es decapado catódico, para la cual se empleó un equipo Anatech Ltd XII, un blanco de níquel de 99,9 % de pureza, una diferencia de potencial para el depósito de 1.000 V, con una presión y tiempo de depósito de 3,46 Pa de gas Argón y 15 min, respectivamente. La otra técnica que se empleó para obtener depósitos de níquel fue la electroquímica a partir de un típico baño de Watt, que emplea una solución electrolítica de NiSO₄ 1,07 molar, NiCl₂ 0,15 molar y H₃BO₃, 2,38 molar (pH=4). La disposición de electrodos es la siguiente: una referencia de calomel saturado (ECS), un electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo es la probeta de acero. Se empleó un equipo potenciostato-galvanostato Vimar PG-2EV en modo galvanostá-

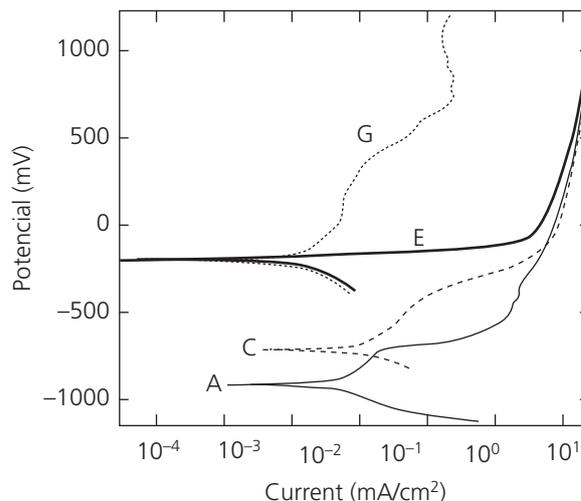


Figura 2. Curva de Polarización en NaCl al 3 % en donde se reportan para los siguientes elementos: A) Acero, C) NiElectOx, E) NiSputtOx, y G) NiBulkOx.

Figure 2. Polarization curves in NaCl 3 %, with different materials: A) Steel, C) Steel Nickel Electrolytic Oxide, E) Steel Nickel Sputtering Oxide, and G) Nickel Bulk Oxide, using electrodes of platinum like reference.

tico, con una densidad de corriente de 0,08 A/cm². Las muestras se sumergieron en el baño a una temperatura de 60 °C durante 90 s. Se buscó obtener películas con el mismo espesor (1.300 nm) por ambas técnicas de depósito, el cual, se midió con el software del equipo del SEM JEOL-5600.

Para inducir la formación de una película de óxido de níquel (NiO₂) se utilizó un tratamiento electroquímico posterior al depósito de níquel sobre el acero, con un equipo Gill ACM potenciostato-galvanostato versión 4.2.9, aplicando un potencial de E= 1.600mV vs ECS durante 15 min en un electrolito de NaOH al 28 % wt.

La caracterización electroquímica aporta información sobre la continuidad del recubrimiento y, en consecuencia, de las características protectoras de las películas de óxido de níquel en el medio agresivo. La caracterización (curvas de polarización y espectroscopia de impedancia) se realizó con un potenciostato Gill AC; el sistema emplea una celda electroquímica con un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar, ambos de platino. El electrodo de trabajo es la placa de acero recubierto de níquel con sus variaciones. El electrolito de prueba fue NaCl al 3 % wt. como salmuera.

Las curvas de polarización se realizaron para evaluar los recubrimientos metálicos depositados por las diferentes técnicas con una velocidad de barrido de 1 mV/s, empleando sobrepotenciales en las probetas recubiertas con níquel metálico desde -500 a

1.600 mV y para aquellas que tienen el óxido superior de níquel de -50 a 1.200 mV.

Para la caracterización por espectroscopia de impedancia, se empleó como electrolito NaCl al 3 % wt, trabajando con frecuencias máxima y mínima de 10.000 a 0,01 Hz respectivamente, se registraron 10 datos por década y se utilizó una amplitud de 10 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las curvas de polarización que se muestran en la figura 1, se observa el distinto comportamiento entre los dos depósitos de níquel; ninguno de ellos modifica el potencial de reposo del acero (-820 mV vs. Pt) hasta el potencial de corrosión del blanco de níquel, sin embargo, sí desplaza ese parámetro acercándolo a valores más nobles. El electrodo de níquel por *sputtering* presenta salidas de corriente inferiores a las encontradas en el níquel depositado electroquímicamente, lo cual es evidencia de la protección ofrecida por la película y de su continuidad. El comportamiento que presenta el níquel electrolítico muestra que en vez de prevenir la corrosión, favorece el fenómeno.

El recubrimiento de óxido superior de níquel fue obtenido como resultado de un tratamiento electroquímico de forma posterior a las técnicas de depósito comentadas con anterioridad, no afectando con este proceso la intercara entre el acero y el níquel, con lo que se obtiene una superficie limpia y libre de residuos. Se evitó, así, cualquier acción previa de oxidación en la intercara acero/níquel.

La figura 2 muestra el comportamiento del recubrimiento de óxido de níquel (NiO₂) depositado por decapado catódico, el cual presenta valores más nobles (-200 mV) que los obtenidos sin la formación del mismo óxido y respecto a los otros recubrimientos.

Para el recubrimiento obtenido por vía electrolítica y oxidado, se encuentra que no ofrece protección alguna al acero frente a los cloruros; por el contrario, la corrosión parece verse favorecida al ser un recubrimiento no homogéneo, formando un par galvánico entre el níquel y el acero desnudo expuestos al medio pero, además, estos defectos tienen el efecto de grandes picaduras.

Se puede observar, en las figuras 1 y 2, que existe un estado o comportamiento "intermedio" entre el acero y el níquel puro, el cual se presenta para ambas técnicas de depósitos, lo que sugiere una modificación en la superficie férrea después de realizar los diferentes recubrimientos e indica una eficiencia en las propiedades anticorrosivas en presencia de los cloruros que, como es conocido, son especies químicas capaces de promover la corrosión localizada. Los mecanismos de corrosión localizada

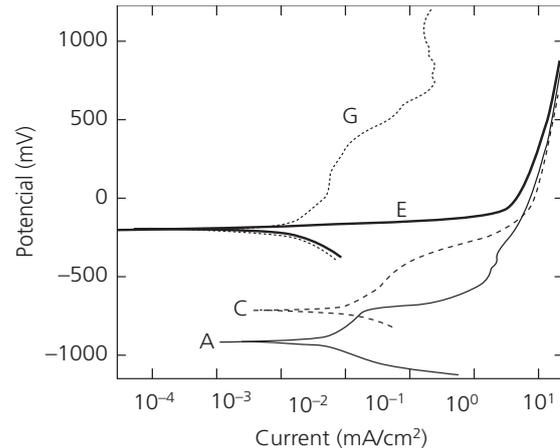


Figura 3. Comportamiento de la Rp en NaCl al 3 % en donde se reportan para los siguientes elementos: A) Acero, B) NiElect, C) NiElectOx, D) NiSputt, E) NiSputtOx, F) NiBulk, y G) NiBulkOx, para NaCl al 3 % en wt.

Figure 3. Measurements of Rp with different materials: A) Steel, B) Steel Nickel Elect, C) Steel Nickel Elect Ox, D) Steel Nickel Sputt, E) Steel Nickel Sputt Ox, F) Nickel Bulk, and G) Nickel Bulk Ox, in NaCl 3 % wt. Using electrodes of platinum like reference.

por picaduras se han presentado desde hace años en la literatura científica^[14 y 15].

La resistencia a la polarización (Rp) no es la técnica adecuada para determinar velocidad de corrosión cuando ésta no es uniforme y puede existir pasivación. Sin embargo, se ha utilizado en este trabajo, solamente para hacer una estimación del fenómeno.

Los valores de Rp son mostrados en la figura 3 y ponen de manifiesto el comportamiento de los diferentes recubrimientos de níquel utilizados para proteger al acero de la corrosión frente a un medio rico en cloruros. En esta figura, se observa que el comportamiento que muestran los recubrimientos electrolíticos es muy parecido al del acero, mientras que los obtenidos por decapado catódico se asemejan a los que presenta el níquel puro.

La capa de óxido superior de níquel se maneja como un sistema alterno de protección, el cual busca tener un comportamiento anticorrosivo más estable en presencia del electrolito; se puede observar, en la figura 3, que el óxido de níquel vía electrolítica no es una protección eficiente sobre el acero, debido a la porosidad que se obtiene a estos espesores.

El níquel depositado por decapado catódico, recubierto con su óxido superior presenta un comportamiento semejante al de níquel puro, pero todavía de menor desempeño que éste; además, muestra un incremento en el valor del potencial y un decremento en el valor de la velocidad de corrosión, en comparación con los obtenidos por las técnicas electroquímicas de depósito.

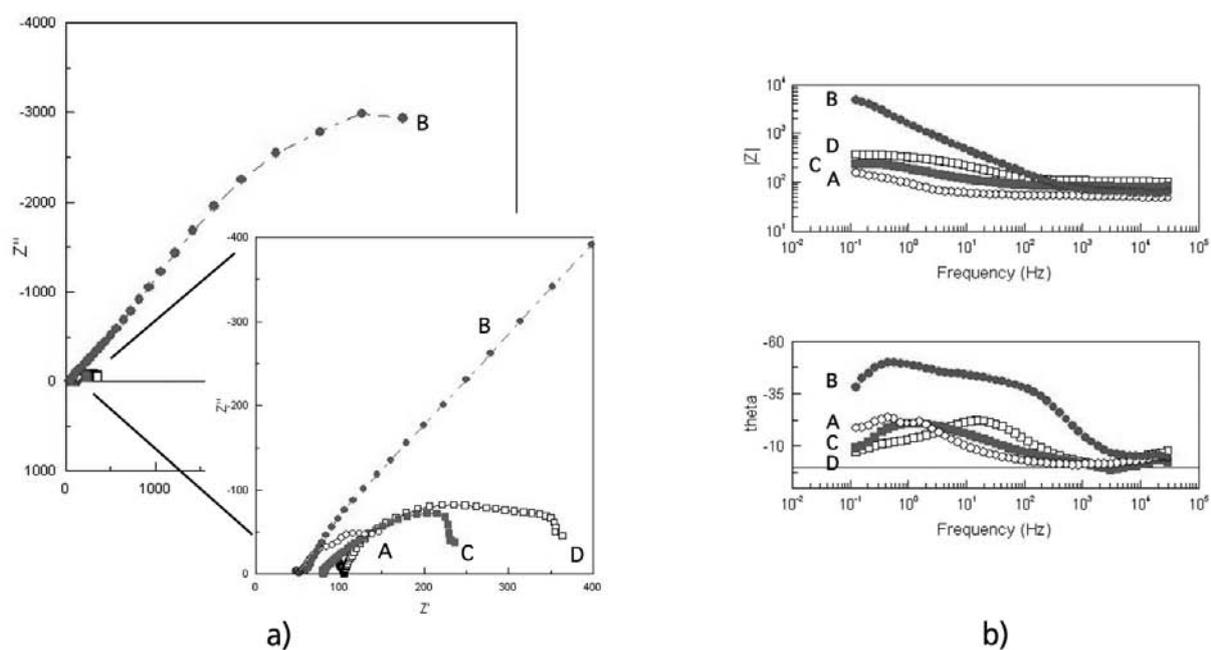


Figura 4. Diagramas de: a) Nyquist, b) Bode y ángulo de fase en NaCl al 3 %, con los diferentes materiales: A) Acero, B) NiBulk, C) NiElect, D) NiSputt. El electrodo auxiliar y contraelectrodo son de platino.

Figure 4. Show: a) Nyquist, b) Bode and Phase angle diagrams with the different materials: A) Steel, B) Steel Nickel Elect, C) Steel Nickel Elect Ox and D) Steel Nickel Sputt in NaCl 3 % wt. Using electrodes of platinum like reference.

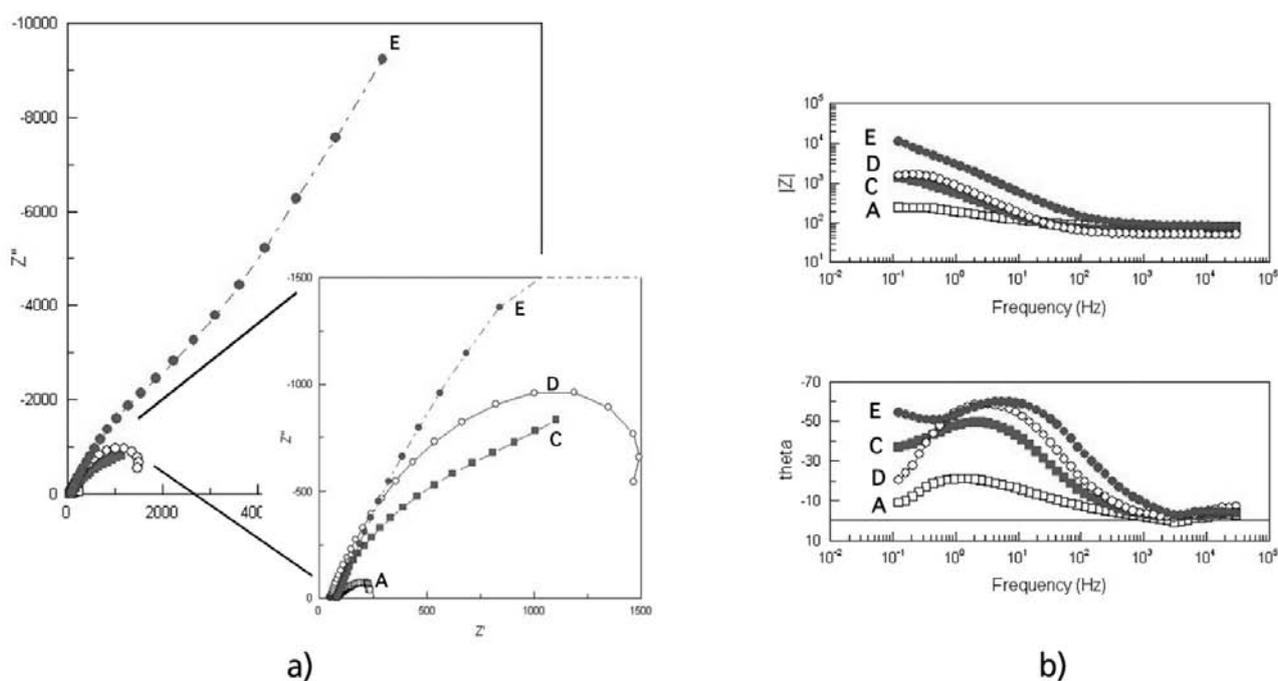


Figura 5. Diagramas de a) Nyquist, b) Bode y ángulo de fase en NaCl al 3 %, con los diferentes materiales: A) Acero, E) NiBulkOx, F) NiElectOx, G) NiSputtOx. El electrodo auxiliar y contraelectrodo son de platino.

Figure 5. Show: a) Nyquist, b) Bode and Phase angle diagrams with the different materials: A) Steel, C) Steel Nickel Elect Ox, D) Steel Nickel Sputt, E) Steel Nickel Sputt Ox, F) Nickel Bulk, and G) Nickel Bulk Ox in NaCl 3 % wt. Using electrodes of platinum like reference.

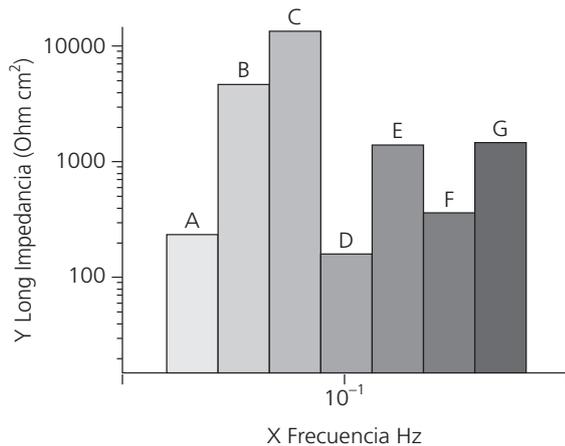


Figura 6. Tabulación de los valores de impedancia respecto a la frecuencia en donde se reportan para los siguientes elementos: A) Acero, B) NiBulk C) NiBulkOx, D) NiElect, E) NiElectOx, F) NiSputt, y G) NiSputtOx, para NaCl al 3 % en wt.

Figure 6. Bar diagram show the behaviour exposed in different electrolytes for the follow coatings materials: A) Steel, B) Steel Nickel Elect, C) Steel Nickel Elect Ox, D) Steel Nickel Sputt, E) Steel Nickel Sputt Ox, F) Nickel Bulk, and G) Nickel Bulk Ox, in NaCl 3 % wt. and frequencies in the order of 10^{-1} Hz. Using electrodes of platinum like reference.

Los resultados de impedancia se presentan como diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase. A partir de los diagramas de Bode se hace la consideración de que la resistencia a la polarización (R_p) es inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión y, en consecuencia, a la rapidez de corrosión. En este caso, el valor de impedancia que se determina a la frecuencia más baja de muestreo, que es 10^{-1} Hz, no puede ser definido como la R_p , pero no cabe duda de que el recíproco de este valor podría indicar, *grosso modo*, la magnitud del ataque en el recubrimiento expuesto al medio siendo, ésta, solo una aproximación y, por esto, se aprecia una diferencia en la magnitud de los valores obtenidos por Impedancia con respecto a los de R_p (Fig. 3), pero las tendencias que se presentan al final en cada caso son semejantes.

En las figuras 4 y 5 se muestran los diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase de los diferentes materiales evaluados en el medio NaCl al 3 %.

En la figura 4a, los diagramas de Nyquist presentan, de los diferentes materiales evaluados, valores de impedancia en orden decreciente, de modo que quedan de la siguiente manera: NiBulk, NiSputt, NiElect y el acero.

En el diagrama de Bode (Fig. 4b) se observa que la curva B, correspondiente al níquel Bula, presenta valores de impedancias, tanto reales como imaginarias, de dos ordenes de magnitud más grandes que para el resto de los materiales analizados.

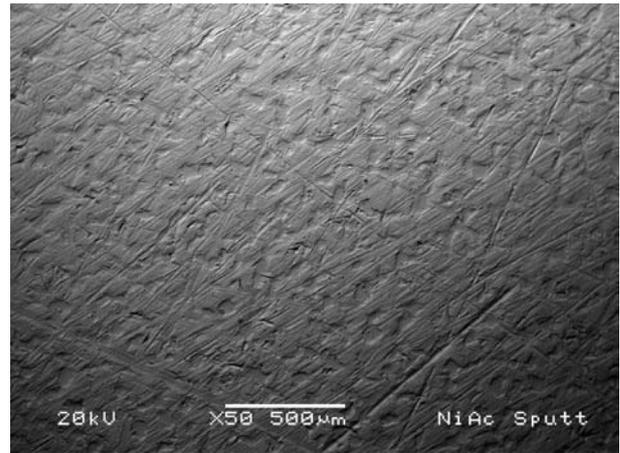


Figura 7. Micrografía por SEM muestra la superficie del depósito del acero/níquel depositado por *sputtering* sin ataque electroquímico.

Figure 7. SEM Micrographs of nickel sputtering deposited on mild carbon steel 1018, before exposed in NaCl 3 %.

El valor de impedancia del acero es bajo, así, la resistencia a la polarización será baja y, en consecuencia, la velocidad de corrosión será alta. El resto de los materiales presentan mayores valores de impedancia que el acero y, por ende, menores velocidades de corrosión.

A bajas frecuencias, los diagramas de Nyquist están perturbados, lo que no permite realizar un análisis detallado de los fenómenos que presentan los diferentes materiales y se puede deber a la deriva del potencial del sistema por la misma presencia de los cloruros. Los diagramas de Bode y ángulo de fase (Fig. 4b), muestran la misma tendencia que se presenta en Nyquist para bajas frecuencias (10^{-1} Hz).

En el diagrama de ángulo de fase se pueden observar diferentes contribuciones en los procesos de formación de productos de corrosión; en el mismo NiBulk se ven, al menos, 3 etapas, lo cual es signo de la complejidad de los circuitos equivalentes que se deben de plantear para la simulación del proceso con tan solo el material base; ahora, al ser considerado los parámetros del acero y de los diferentes recubrimientos, las posibilidades de simulación aumentan y, por este motivo, no se propondrá un circuito eléctrico equivalente en este trabajo.

En la figura 5a (diagrama de Nyquist), se presentan los valores de impedancia de los materiales con la presencia del NiO_2 en la superficie del recubrimiento, con el siguiente orden decreciente: NiBulkOx, NiSputtOx, NiElectOx y el acero.

El diagrama de Bode (fig 5b) presenta una diferente tendencia de ordenamiento distinta a la que se presenta con los recubrimientos metálicos; para bajas frecuencias (10^{-1} Hz) los valores del modulo

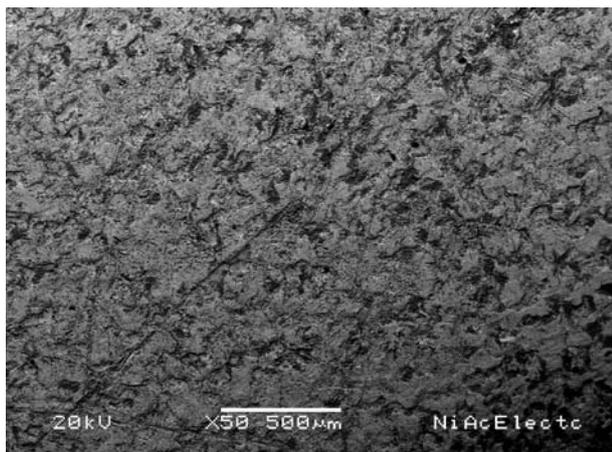


Figura 8. Micrografía por SEM muestra la superficie del depósito del acero/níquel electroquímico sin ataque electroquímico.

Figure 8. SEM Micrographs of electrolytic nickel deposited on mild carbon steel 1018 before exposed in NaCl 3 %.

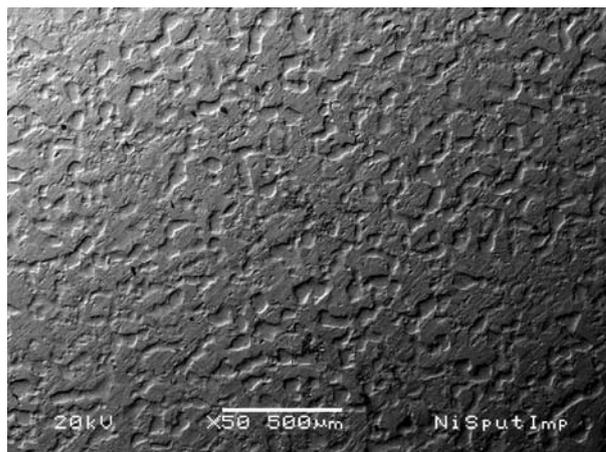


Figura 9. Micrografía por SEM muestra la superficie del depósito del acero/níquel por sputtering después de ataque de NaCl por impedancia.

Figure 9. SEM Micrographs of nickel sputtering deposited on mild carbon steel 1018, after exposed in NaCl 3 %.

de la impedancia de NiSputtOx y el NiElectOx son similares.

En el diagrama de ángulo de fase (Fig. 5b), en primera instancia, las etapas presentes durante el proceso electroquímico de corrosión no son tan evidentes; en el NiBulk, se ven, al menos, 3 etapas presentes en altas frecuencias, siendo también circuitos equivalentes complejos los que se deben de plantear para la simulación del proceso.

En la figura 6, se realizó un diagrama de barras de los valores del módulo de impedancia a una frecuencia de 10^{-1} Hz de los diferentes recubrimientos, con el fin de presentar el desempeño del recubrimiento de forma global junto con el acero expuesto en el electrolito de NaCl al 3 %. Para la frecuencia de 10^{-1} Hz, se observa que el acero al carbón presenta menores valores de impedancia, con respecto a los que se obtienen con el níquel puro en presencia de cloruros^[16].

Los depósitos de níquel sin el óxido presentan, para los recubrimientos electroquímicos, valores de impedancia por debajo del mismo acero, lo cual concuerda con el comportamiento obtenido por R_p , que indica que el recubrimiento es deficiente para este espesor, favoreciendo la acción de corrosión mientras que, por decapado catódico, se observa que el valor obtenido se encuentra entre el acero y el níquel puro, con lo que se puede indicar que la calidad del recubrimiento, a las mismas condiciones, es mejor que el electrolítico. Al ser evaluados los diferentes depósitos con la presencia del óxido de níquel, se observa que con esta alteración superficial en el recubrimiento original se protege al acero del proceso de corrosión.

También se observa que, con el recubrimiento de NiO_2 , las propiedades anticorrosivas de los recubrimientos NiSputtOx y NiElectOx mejoran, de tal modo, que el valor del módulo de impedancia es casi el mismo, solo por el hecho de presentar el óxido en la superficie del recubrimiento.

El NiBulkOx aumenta dos órdenes el valor del módulo de impedancia, lo que indica que si el recubrimiento estuviera libre de fallas superficiales, sí podría proteger al acero de manera satisfactoria, debiendo incrementar el grosor del recubrimiento para eliminar cualquier defecto de la película.

Puede afirmarse que el depósito de níquel por decapado catódico cubre toda la superficie del electrodo ferroso a partir de las observaciones en SEM (Figs. 7, 8, 9 y 10). En las figuras 7, 8 y 9 se compara la textura que se presenta para los depósitos de níquel electrolítico y por decapado catódico siendo, estos últimos, los más homogéneos y tersos. La figura 10 muestra el recubrimiento de níquel electrolítico oxidado después del ataque de los cloruros. En ella, se observa al acero expuesto y, en consecuencia, productos de corrosión por la exposición al electrolito, debido a los defectos superficiales que presentan estos recubrimientos. Se revela como positiva la presencia del recubrimiento de níquel por decapado catódico, aún a los espesores tan bajos en que se está trabajando (1.300 nm), sobre todo, comparándolo con la película de níquel electrolítico.

4. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos de níquel depositados por decapado catódico presentan una superficie homo-

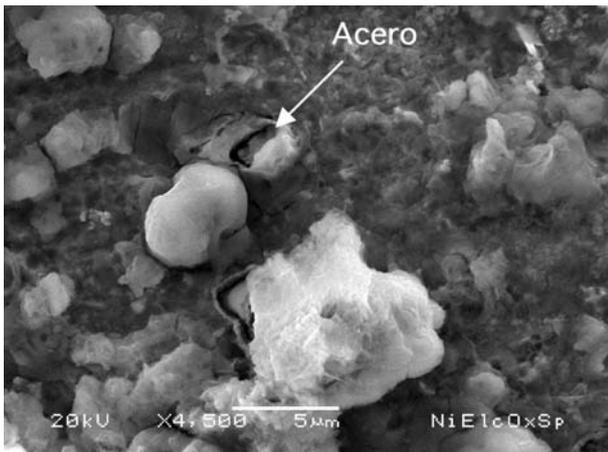


Figura 10. Micrografía por SEM muestra la superficie del depósito del acero/níquel electrolítico con el óxido después del ataque del NaCl.

Figure 10. SEM Micrographs of electrolytic nickel deposited oxide on mild carbon steel 1018 after exposed in NaCl 3 %.

génea, lo cual es una ventaja inicial con respecto a los depósitos electroquímicos.

2. Los recubrimientos de níquel a espesores de 1.300 nm, depositados por ambas técnicas (decapado catódico y electroquímico), no soportan la acción de cloruros pero al desarrollar un óxido superior de níquel en la superficie, el nuevo arreglo de capas presenta mejoras sustanciales en los depósitos por decapado catódico.
3. Los resultados en impedancia son coherentes con los obtenidos en las curvas de polarización y en la gráfica de R_p , observando un claro comportamiento anticorrosivo que tiende a mejorar en presencia del óxido superior para los depósitos por decapado catódico.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer el apoyo y colaboración del Instituto de Física, UNAM, Dr. Dwight R. Acosta Najarro, Lab. de Películas Delgadas y al Lab.

Central de Microscopía LCM-IFUNAM. Asimismo, se agradece la desinteresada colaboración del Dr. Joan Genescá y del I.Q.M. Carlos Rodríguez, responsable del Lab. de Corrosión, ambos trabajadores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, UNAM.

REFERENCIAS

- [1] T. LAITINEN, *Corros. Sci.* 42 (2000) 421-441.
- [2] M. MORCILLO, L. ESPADA, D. DE LA FUENTE Y B. CHICO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 122-126.
- [3] D. M. SANDERS Y A. ANDERS, *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 78-90
- [4] A. ORDINE Y C.A. ACHETE, *Surf. Coat. Technol.* 133-134 (2000) 583-588.
- [5] M. MEHMOOD, E. AKIYAMA, H. HABAZAKI, *et al. Corros. Sci.* 41 (1999) 1871-1890.
- [6] G. GARCÉS, M. C. CRISTINA Y M. TORRALBA, *Rev. Metal. Madrid* 37 (2001) 264-268.
- [7] T. SONODA, A. WATAZU, J. ZHU, W. SHI, T. YAMADA, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 413-415.
- [8] K.H.W. SEAH, R. THAMPURAN Y S.H. TEOH, *Corros. Sci.* 40-45 (1998) 547-556.
- [9] H. PARK Y J.A. SZPUUNAR, *Corros. Sci.* 40 (1998) 525-545
- [10] J. MANKOWSKI Y J. FLIS, *Corros. Sci.* 35 (1993) 111-116.
- [11] M. I. ABDUSALAM Y H. W. PICKERING, *Corros. Sci.* 41 (1999) 351-352.
- [12] F.VACANDIO Y Y. MASSIANI, *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001)284- 292.
- [13] C. V. FRANCO, L.C. FONTANA, *et al, Corros. Sci.* 40 (1998) 103-112.
- [14] J. URUCHURTU, C. Afganís y J. Genescá, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Programa universitario de ciencias e ingeniería de materiales, México, UNAM, (2003).
- [15] J. URUCHURTU Y L. J. Dawson, *Corros.* 43 (1987) 19-25.
- [16] S. FELIU, J.GALVAN Y M. MORCILLO, *Corros. Sci.* 30 (1990) 989-998.