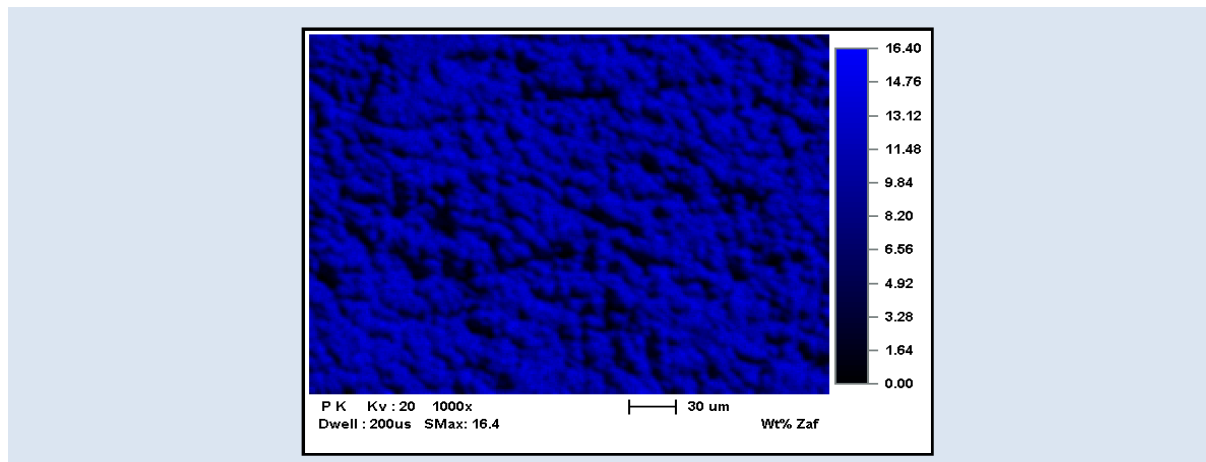


## OXIDACION CICLICA A 800°C DE ACERO INOXIDABLE AISI 304L SENSIBILIZADO A LA CORROSIÓN INTERGRANULAR Y RECUBIERTO CON Ni-P, Ni-P-W Y Ni-P-W-MAGNETITA

Jacqueline Corredor Acuña\*, Dora Elizabeth Chaparro Chaparro, Erick German Yanza Hurtado

Universidad de Pamplona, Km 1 vía a Bucaramanga, Pamplona, Norte de Santander, Colombia

\* e-mail: jacquelinecorredor@yahoo.com



### RESUMEN

Los aceros inoxidable austeníticos se empobrecen en cromo en los límites del grano si se exponen a temperaturas entre 500°C-800°C, fenómeno que causa sensibilización a la oxidación intergranular. Por tanto, se estudió el proceso de obtención de recubrimientos auto-catalíticos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita sobre acero inoxidable AISI 304L sensibilizado a una temperatura de 700°C a la oxidación intergranular, y la cinética de crecimiento de la capa de óxidos cuando las muestras fueron expuestas a la oxidación cíclica a una temperatura de 800°C, en estos estudios cinéticos se evaluaron los cambios de peso de las muestras durante 10 ciclos de 10 h, dejando enfriar lentamente las muestras al finalizar cada ciclo. Mediante estudios de difracción de rayos X de las capas formadas sobre las muestras, se determinaron y cuantificaron las fases al finalizar los ciclos de oxidación. Las gravimetrías demostraron que, los recubrimientos redujeron significativamente la pérdida continua de peso observada en el acero sensibilizado sin recubrir, porque los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita favorecieron el crecimiento de capas de óxidos de hierro como magnetita, hematita y wustita y una serie de fases como FeNi, Ni(Ni<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>)FeP, Cr<sub>0.4</sub>Ni<sub>3.6</sub>, CrFe, W, y Ni<sub>0.92</sub>W<sub>0.08</sub>, que actuaron como barrera aislante contra la atmósfera oxidante; y que la capa formada sobre el sustrato recubierto con Ni-P-W-Magnetita, compuesta de magnetita, hematita y níquel tungsteno (Ni<sub>0.9</sub>W<sub>0.08</sub>) demostró la mayor naturaleza protectora en las condiciones del estudio, porque propició la menor pérdida de peso de la muestra.

**Palabras Claves:** Autocatalítico, gravimetría, oxidación a alta temperatura, recubrimiento

### CYCLIC OXIDATION AT 800°C OF AISI 304L STAINLESS STEEL SENSITIZED TO INTERGRANULAR CORROSION AND COATED WITH Ni-P, Ni-P-W AND Ni-P-W-MAGNETITE

### ABSTRACT

The process of obtaining self-catalytic coatings of Ni-P, Ni-P-W and Ni-P-W-Magnetite on AISI 304L stainless steel sensitized at a temperature of 700°C to intergranular oxidation were studied, and it was also determined the kinetics of growth of oxide scale when the samples were exposed to cyclic oxidation at a temperature of 800°C, in these kinetic studies the weight changes of the samples were evaluated during 10 cycles of 10 h, allowing the samples to cool slowly at the end of each cycle. By X-ray diffraction studies of the layers formed on the samples, the phases were determined and quantified at the end of the oxidation cycles. The gravimetries showed that the coatings significantly reduced the continuous weight loss observed in the uncoated sensitized steel, because the coatings of Ni-P, Ni-P-W and Ni-P-W-Magnetite favored the growth of layers of iron oxides such as magnetite, hematite and wustite and a series of phases such as FeNi, Ni(Ni<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>)FeP, Cr<sub>0.4</sub>Ni<sub>3.6</sub>, CrFe, W, y Ni<sub>0.92</sub>W<sub>0.08</sub> were the ones that acted as an insulating barrier against the oxidizing atmosphere; and that the layer formed on the substrate coated with Ni-P-W-magnetite, composed of magnetite, hematite and nickel tungsten (Ni<sub>0.9</sub>W<sub>0.08</sub>) showed the highest protective nature under the conditions of the study, because it caused the least weight loss of the sample.

**Keywords:** Autocatalytic, coating, gravimetric, high temperature oxidation

## 1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable AISI 304L es una aleación no magnética, fácilmente soldable, con microestructura constituida por granos de austenita, ofrece excelente conformabilidad, contiene principalmente hierro, 18% de cromo (Cr), 8% de níquel (Ni) y  $< 0,03\%$  de carbono (C), por tanto, es resistente, a la corrosión intergranular, a los ambientes con cloruros, y con peróxido, y a la oxidación. Es ampliamente utilizado en la industria del petróleo, la alimentaria, y en la industria química en general.

La corrosión intergranular se presenta en los aceros austeníticos sensibilizados, debido a la formación de carburos de cromo en los bordes de grano, ocasionando el empobrecimiento de Cr en las zonas aledañas al grano, lo que impide la formación de una capa continua, y por tanto protectora, de óxido de cromo [1]. Este fenómeno ocurre cuando el material es expuesto a temperaturas elevadas ( $450\text{-}850^\circ\text{C}$ ) y enfriamientos lentos, por lo que se sensibiliza durante la soldadura y el conformado, tornándose vulnerable en condiciones ácidas ocasionando graves pérdidas económicas causadas por ataque intergranular [2], [3]. Puede evitarse adicionando titanio, niobio o tantalio; o mediante la reducción del contenido de carbono por debajo del  $0,03\%$ , o con el recocido y posterior enfriamiento rápido en agua [2].

En este trabajo se investigará la cinética de oxidación cíclica a  $800^\circ\text{C}$  de acero sensibilizado AISI 304L. Debido a que se determinó en un trabajo previo de uno de los autores la naturaleza protectora de la capa de óxido formada sobre el acero sin sensibilizar recubierto con aleaciones de Ni-P y de Ni-P-Magnetita durante ensayos de oxidación cíclica a  $700^\circ\text{C}$  [4], también, se evaluarán las cinéticas de oxidación de acero sensibilizado recubierto con aleaciones autocatalíticas de Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita.

Los recubrimientos autocatalíticos, así llamados porque las “islas” iniciales de recubrimiento actúan como catalizadoras de la reacción, no requieren de la mediación de una corriente externa para depositarse a partir de los iones metálicos en solución, sino de la existencia de un agente reductor que aporte los electrones. Los recubrimientos de Ni-P con una concentración de fósforo mayor del  $9\%$  son considerados protectores frente a la corrosión por la estructura amorfa “en coliflor” que los

caracteriza [5], [6], y porque “aislan” el sustrato de los medios corrosivos.

Se ha reportado que la naturaleza protectora de la matriz Ni-P se realizó adicionándole terceros elementos como hierro [7], o partículas de  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$  y  $\text{ZnSiO}_3$  [8]. El mismo resultado se logró con un recubrimiento mixto de Ni-P/Ni-P-W (la capa en contacto con el sustrato fue la de Ni-P) [9]. Se han realizado los seguimientos a las transiciones de fase de los recubrimientos de Ni-P-W expuestos a las temperaturas de  $375^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$  en rangos de tiempo entre 1-56 h, demostrándose que con la incorporación de W a la matriz de Ni-P, se aumentó en  $36^\circ\text{C}$  la temperatura de transición de la fase amorfa en cristalina, se confirmó estructura amorfa a los recubrimientos con contenido de fósforo bajo y se mejoró la dureza de la matriz [10]. Mediante calentamiento cíclico (8 ciclos de 30 min) a  $400^\circ\text{C}$ , se determinó que la aleación de Ni-P-W no cristalizó completamente al cabo del proceso, mientras que la de Ni-P si lo había hecho, lo que demostró que el W aumentó la estabilidad térmica de la aleación Ni-P [11]. La evaluación de los recubrimientos de  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Ni-P-W}$  y de Ni-P-W en ensayos de oxidación (entre  $100\text{-}800^\circ\text{C}$  durante 1-5 h) demostraron que la incorporación de los óxidos mejoraron la resistencia a la oxidación de la matriz ternaria [12]. Se ha identificado el W como un elemento precursor de óxidos densos protectores a la corrosión en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{M}$ , durante la evaluación de recubrimientos de Ni-P-W recocidos a  $350^\circ\text{C}$  [13].

Los reportes anteriores demuestran que con la incorporación de W se originan óxidos protectores, y se retarda la cristalización del Ni-P-W hasta una  $T_{\text{cristalización}} = 406^\circ\text{C}$  comparada con la  $T_{\text{cristalización}} = 350^\circ\text{C}$  del Ni-P, aumentando la estabilidad térmica del recubrimiento Ni-P-W porque el W es un elemento de alto punto de fusión (alrededor de  $3410^\circ\text{C}$ ) [10]. Con respecto al óxido magnetita, éste se seleccionó para incorporarlo a la matriz de Ni-P-W, porque es una fase refractaria y reconocidamente protectora durante la oxidación del hierro. Por tanto, se consideró que recubrir un acero sensibilizado a la corrosión intergranular con Ni-P-W-Magnetita extendería en gran medida el tiempo de vida de dicho acero. En este estudio se determinaron las metodologías de formación de los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita en pH ácido, condición poco reportada en la literatura sobre Ni-P-

W y desconocida en el caso de Ni-P-W-Magnetita autocatalítico; se compararon las cinéticas de oxidación cíclica a 800°C del acero sin recubrir y de acero recubierto con Ni-P, Ni-P-W, y Ni-P-W-Magnetita en ciclos de calentamiento de 10 h, mediante mediciones gravimétricas; las capas de óxidos crecidas sobre las muestras después de 100 h de exposición se evaluaron con difracción de rayos X, y las composiciones y morfologías de los recubrimientos en el estado como se depositaron se determinaron con microscopía electrónica de barrido.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

La composición del baño utilizado para la formación de los recubrimientos se indica en la Tabla 1, los reactivos fueron marca Merck. Se utilizó cloruro de níquel como fuente del metal y el baño se operó en condiciones ácidas. El óxido de hierro: Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), incorporada en la matriz binaria se sintetizó en el laboratorio mediante la técnica de codeposición, siguiendo exactamente el procedimiento descrito por Deng et al [14], y se ha

confirmado que estas partículas se caracterizan por ser nanométricas (10-20 nm) y semiredondas [4].

Los recubrimientos se depositaron sobre acero AISI 304L sensibilizado a 700°C (composición del material en la tabla 2). Los sustratos sensibilizados se prepararon así: Probetas de 2 cm x 3 cm x 0,45 cm se lavaron con agua y jabón, desengrasaron en acetona, enjuagaron en agua destilada, decaparon en ácido clorhídrico al 50% durante 1 min (para remover óxidos y activar la superficie) y enjuagaron con abundante agua corriente y agua destilada; finalmente, las probetas se sometieron a oxidación a 800°C durante 100 h (en 10 ciclos de 10 h) en una mufla, el enfriamiento después de cada ciclo fue lento, transcurriendo 14 h antes de iniciar el siguiente ciclo. Con el fin de eliminar los óxidos (con la apariencia de una capa adherente de color gris oscuro crecida sobre el acero), las probetas se sumergieron en ácido nítrico al 50%, después de 30 min se disolvió la capa de óxidos y se reveló una superficie gris claro brillante y rugosa que no se pulió para el posterior recubrimiento.

**Tabla 1.** Composición y condiciones de operación de los baños autocatalíticos.

Reactivo y Concentración	Ni-P	Ni-P-W	Ni-P-W-Magnetita
Cloruro de níquel [g / l]	21	10	10
Hipofosfito de sodio [g / l]	18	18	18
Tungstato de sodio [g / l]	-	16	16
Citrato de sodio [g / l]	10	10	10
Ácido propiónico [ml / l]	2	2	2
Ácido láctico [ml / l]	16	16	16
Temperatura (°C)	90	85	85
pH	4,5	6,5	6,5

**Tabla 2.** Composición elemental del acero

	$\text{C} \times 10^{-3}$	$\text{Si} \times 10^{-2}$	$\text{Mn} \times 10^{-2}$	$\text{P} \times 10^{-3}$	$\text{S} \times 10^{-3}$	$\text{Ni} \times 10^{-2}$	$\text{Cr} \times 10^{-2}$	$\text{N} \times 10^{-3}$
Concentración [% Peso]	28	33	139	30	8	803	1828	78

El procedimiento para recubrir los sustratos consistió en suspender cuatro de ellos previamente activados por inmersión durante 5 min en HCl al 50%, en el centro del baño de plateado (200 ml) contenido en un vaso de precipitado de 600 ml, de

tal forma que no quedaran en contacto entre sí, ni con las paredes del vaso o de la termocupla. La temperatura del baño y el pH se controlaron constantemente. En la obtención del recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita, las nanopartículas se

dispersaron en 20 ml de agua en un baño de ultrasonido y se adicionaron gota a gota al baño electroless una vez que se inició la reacción de evolución de hidrógeno. Finalmente, las probetas se lavaron con agua destilada y se secaron reservándolas para los análisis posteriores.

La velocidad de deposición del recubrimiento binario de Ni-P fue de 16  $\mu\text{m/h}$ , la de Ni-P-W fue de 14  $\mu\text{m/h}$  y la de Ni-P-W-Magnetita fue de 12  $\mu\text{m/h}$ ; estas determinaciones se realizaron preliminarmente mediante la ecuación reportada por B. H. Chen et al [15] :  $V = ((W \times 60 \times 10^4)/(A \times t \times D))$ , donde V ( $\mu\text{m} / \text{h}$ ) es la velocidad de deposición, A( $\text{cm}^2$ ) es el área de la muestra, t (min) es el tiempo de operación del baño, y D ( $\text{g/cm}^3$ ) es la densidad del recubrimiento, y fueron corroboradas con mediciones de espesor mediante la observación de la sección transversal de las muestras por microscopia electrónica de barrido (MEB). Para la obtención de Ni-P, el baño se operó por una hora, pero en la obtención de los recubrimientos de Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita el baño se renovó al cabo de una hora, y los recubrimientos se continuaron hasta que los espesores fueran de 16  $\mu\text{m}$ . Terminado el proceso, las muestras se enjuagaron con agua y se preservaron.

El análisis de la morfología superficial, la determinación de espesores, y la composición elemental de los recubrimientos se realizó con el microscopio electrónico de barrido Quanta 650 FEG ambiental con sonda EDAX serie SDD Apollo X. La composición de las capas de óxidos se determinó mediante difracción de rayos X (DRX) usando radiación Cu K $\alpha$  en un difractómetro marca Bruker modelo D8 Advance con geometría Da Vinci, voltaje de 40 kV y 40 mA, rango de medición  $2\theta$  de 3,5° - 70°, filtro de níquel y paso de barrido de 0,4 s.

Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras se realizaron comparando los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2016) del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), y los análisis cuantitativos se hicieron mediante refinamiento por el método Rietveld entre los perfiles observados y los reportados en la base PDF-2. Los porcentajes reportados corresponden a la relación entre las fases policristalinas refinadas, sin considerar el material amorfo. Debido a que la superficie de las muestras no era homogénea, los resultados reportados se

consideran semicuantitativos.

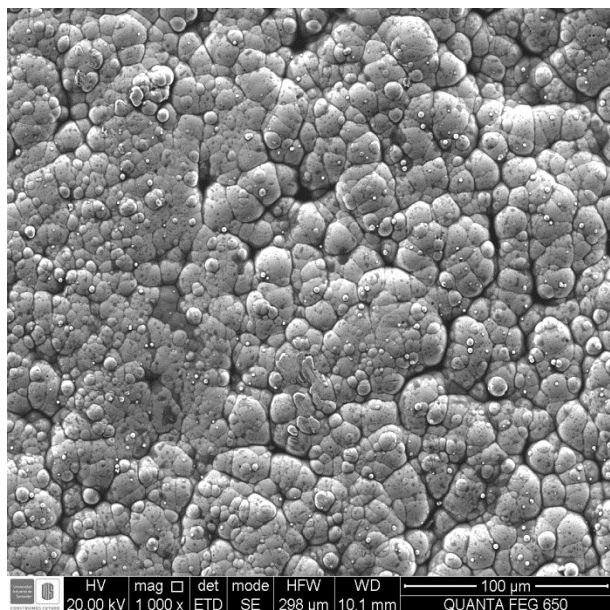
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Obtención, morfología y composición de los recubrimientos

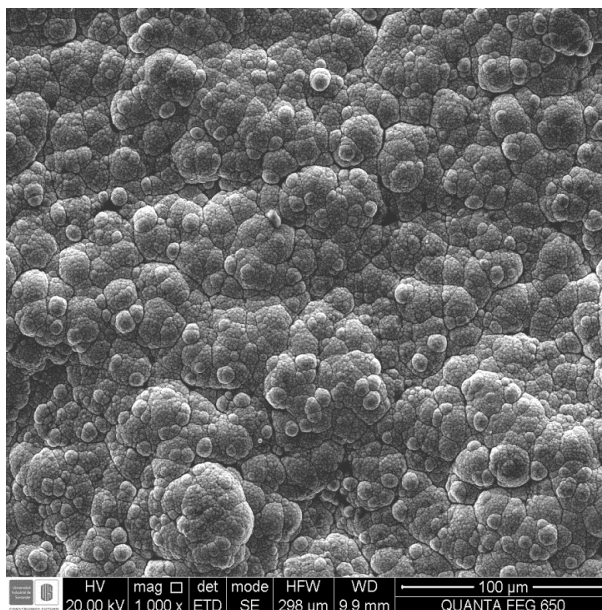
Los recubrimientos se obtuvieron en baños operados en pH ácido, condición en la que existen pocos reportes de Ni-P-W autocatalítico [16]; el pH básico es el comúnmente empleado porque prolonga la estabilidad del baño [17], [18], [10], [19], [20], [21]. En este estudio se operó exitosamente el baño a 90°C para obtener Ni-P, sin embargo, el baño empleado para el recubrimiento de Ni-P-W presentó inestabilidad a esa temperatura precipitándose descontroladamente el recubrimiento, por lo que se debió reducir a 85°C y aumentar el pH a 6 requiriendo control riguroso de ambas variables.

La caracterización morfológica del recubrimiento de Ni-P (ver la Figura 1) reveló la fase amorfa en “coliflor” comúnmente reportada en los recubrimientos autocatalíticos [22]. Esta morfología se compone de una matriz de Ni amorfo (y nanocrystalino) sobresaturada de P [23]. Los recubrimientos de Ni-P-W (ver la Figura 2) y Ni-P-W-Magnetita (ver la Figura 3) presentaron la misma morfología, la que les confiere propiedades protectoras frente a los ambientes agresivos. Adicionalmente, se puede afirmar que la incorporación del W ocasionó mayor concentración de nódulos en el recubrimiento de Ni-P-W comparándolo con el de Ni-P; Balaraju y otros han reportado una observación similar [18]. Hasta donde se tiene conocimiento, no existen reportes anteriores de la obtención de recubrimientos de Ni-P-W-Magnetita, por tanto, a partir de los resultados de este estudio se puede afirmar que tiene menor densidad de nódulos que el de Ni-P-W, siendo estos nódulos los más definidos de los observados. La concentración de P (ver tabla 3) de mayor a menor es Ni-P-W > Ni-P-W-Magnetita > Ni-P, concuerda con la apariencia nodular, siendo el recubrimiento Ni-P-W el más nodular y el de Ni-P el más “liso”.

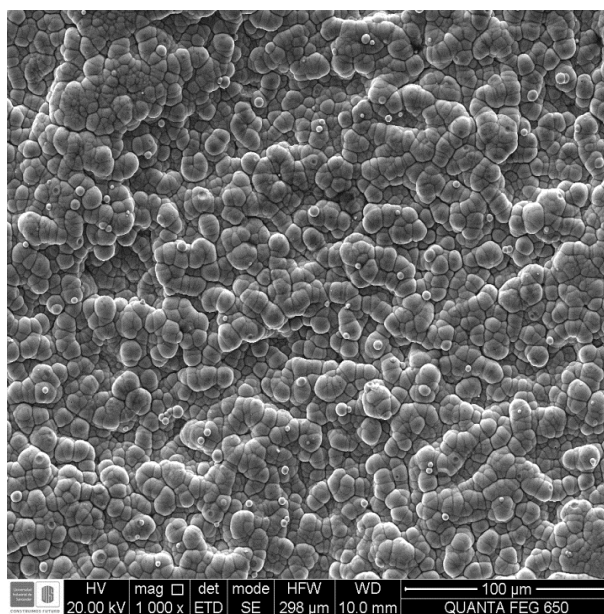
Del examen superficial en el SEM de todos los recubrimientos se concluyó que eran homogéneos, compactos, adherentes, y sin defectos como huecos o cavidades.



**Figura 1.** Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P



**Figura 2.** Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P-W



**Figura 3.** Micrografía SEM del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita

La composición de los recubrimientos se reporta en la Tabla 3. La concentración de P en los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita fue de 9%, 14% y 10%, respectivamente, porcentajes que eran uno de los objetivos de este estudio porque a valores mayores al 9% la morfología es completamente amorfa, originando que los recubrimientos aislen el sustrato de los ambientes en que estén expuestos porque no presentan bordes o límites de grano causantes de la corrosión; Liu et al. sostienen que la existencia de granos o cristales, ocasiona celdas de corrosión entre los bordes del grano y el sustrato [24].

En el recubrimiento de Ni-P-W, el W fue del 3% y el P del 14%, demostrando que las condiciones de formulación y operación del baño condujeron a un recubrimiento con elevada concentración de P, y a la integración del W en la matriz binaria en una concentración apreciable. La concentración de P elevada (comparando con el recubrimiento de Ni-P) ocasionó la reducción de Ni, este efecto fue reportado anteriormente por otros investigadores [25].

Comparando el recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita con el de Ni-P-W, se concluye que la incorporación del óxido redujo la concentración de Ni, aumentó la de W, y redujo la de P preservándolo en alta concentración (P>9%).

El control de la composición del recubrimiento de Ni-P-W no obedeció a aumentar el pH o reducir la temperatura (con respecto a las condiciones del Ni-P), o a usar una correlación para determinar la concentración de tungstato en el baño, sino a una serie de evaluaciones de diferentes combinaciones de estas variables que condujeron a una velocidad de deposición alta (por lo menos mayor de 10  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) y a un baño estable; lo anterior demostró que un modelo cinético (que está fuera del alcance de este estudio) relativamente complejo fue el gobernante. Shu y otros han realizado un estudio detallado en pH neutro y básico que propone un mecanismo de

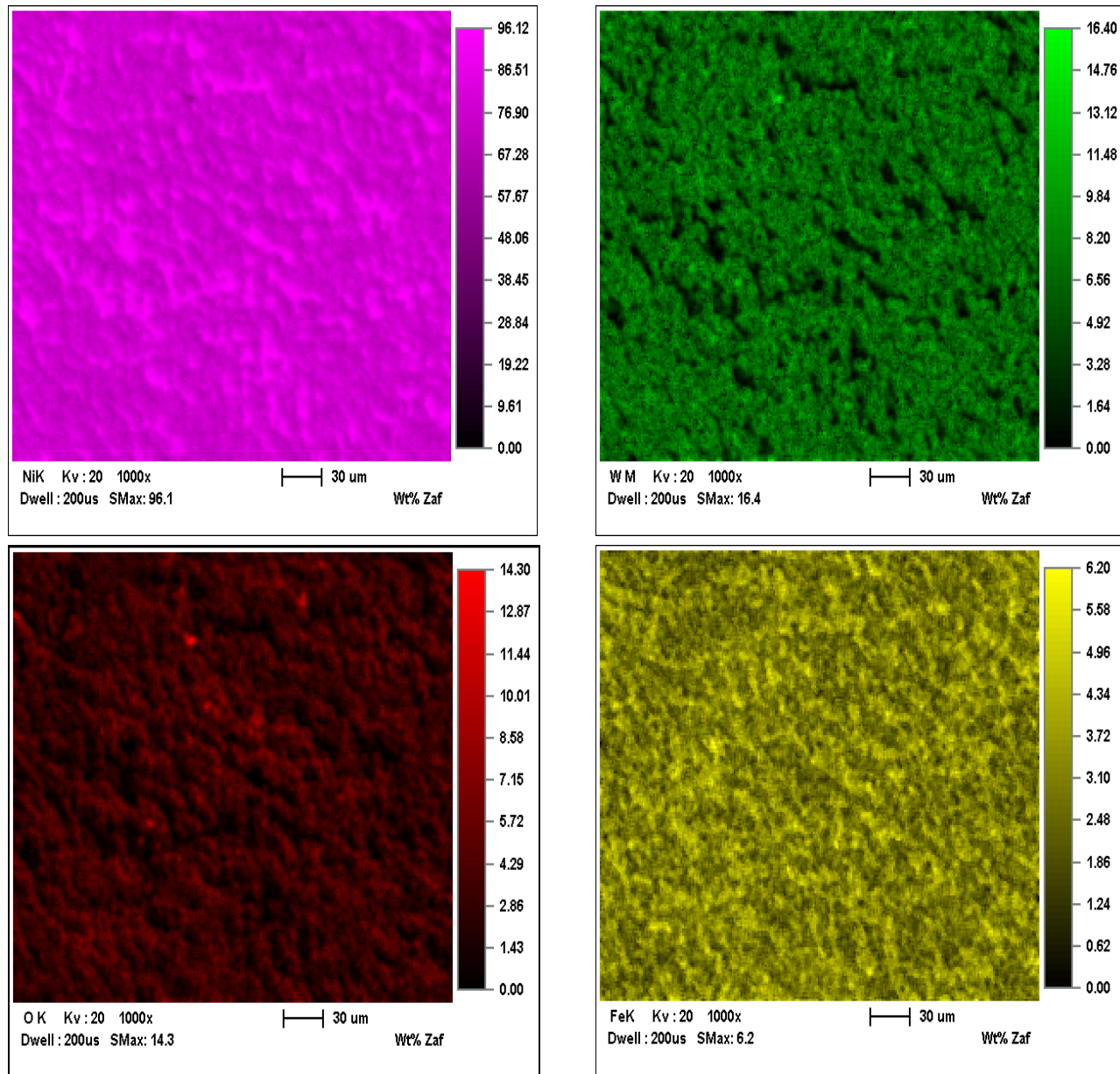
reacción, postulando la co-deposición inducida del W con el Ni-P, lo que determina que el W sea depositado en estado elemental y no como un óxido [26].

Una vez fijadas las condiciones para obtener Ni-P-W, ellas se repitieron para obtener Ni-P-W-Magnetita, pero adicionando el óxido después de iniciada la reacción de deposición. Con la incorporación de magnetita aumento la concentración de W y disminuyeron el P y Ni.

Con el fin de verificar la incorporación de magnetita se realizó un mapeo de elementos sobre la superficie del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita, en la Figura 4 se observa la distribución homogénea de los elementos Ni, W, Fe y O, y en el resumen gráfico del artículo la distribución de P. Se puede afirmar que el W y el óxido se incorporaron simultáneamente en una concentración significativa, distribuyéndose el óxido homogéneamente en la matriz de Ni-P-W, convirtiéndose en un hecho no reportado hasta el momento; posiblemente las primeras “islas” depositadas presentaron una susceptibilidad magnética elevada a causa de W y magnetita, que en consecuencia realzó y determinó la distribución homogénea del óxido como se aprecia en la micrografía.

**Tabla 3.** Composición de los recubrimientos.

Especie	Concentración (%W/W)		
	Ni-P	Ni-P-W	Ni-P-W-Magnetita
Ni	90,8	82,8	78,4
P	9,2	14	10,2
W		3,2	5,4
Fe			2,6
O			3,4

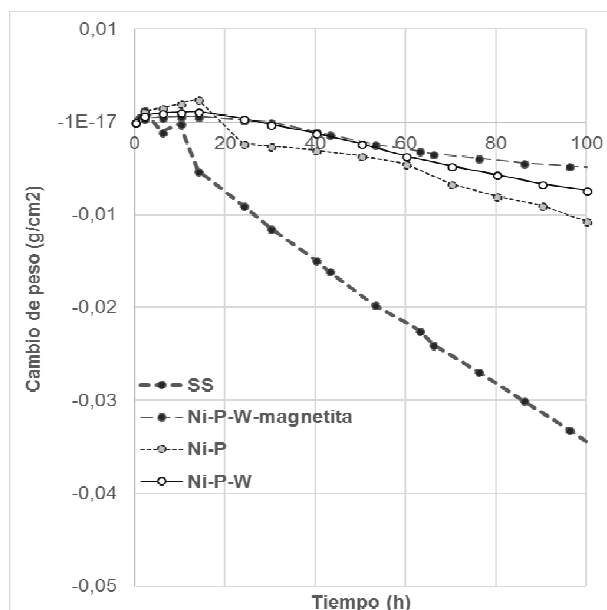


**Figura 4.** Imágenes SEM del mapeo elemental (Ni, W, O, Fe) sobre la superficie del recubrimiento Ni-P-W-Magnetita

### 3.2 Estudio de oxidación cíclica a 800°C

La evaluación gravimétrica de las muestras da lugar a perfiles de cambio de peso vs tiempo que provienen de la oxidación de las muestras, y posterior calcinación y desprendimiento de la capa de óxidos. Los perfiles así obtenidos se representan en la Figura 5, y como se puede observar, ninguno se pudo ajustar a los modelos cinéticos reconocidos en la literatura porque todas las muestras tendieron a perder peso en cantidad relativamente significativa; es así que las probetas de acero sensibilizado recubierto oxidadas perdieron peso en mínima

cantidad, siendo el acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita el que menos peso perdió, y el acero sensibilizado sin recubrimiento el más afectado con la pérdida de peso; en este se observó el desprendimiento de la capa de óxido de forma continua. Este resultado confirma la hipótesis y, por lo tanto, se puede afirmar que depositar un recubrimiento de Ni-P-W-Magnetita sobre un acero sensibilizado a la corrosión intergranular, lo protege previniendo una pérdida de peso pronunciada durante la exposición a ambientes oxidantes a 800°C.



**Figura 5.** Cinética de crecimiento de óxidos sobre acero sensibilizado recubierto y acero sensibilizado sin recubrir ( $T=800^{\circ}\text{C}$ )

Los resultados anteriores correspondientes a la pérdida progresiva de peso también demostraron que, la sensibilización del acero impidió el crecimiento parabólico de la capa, esta cinética ha sido observada durante exposiciones de aceros austeníticos sin sensibilizar a alta temperatura en atmósfera oxidante; y que sobre las muestras de acero recubierto crecieron capas de óxidos relativamente protectoras, esto último demuestra que una o varias de las fases de óxidos crecidos sobre los recubrimientos compusieron una capa con capacidad de aislar el sustrato de acero sensibilizado, mientras, que las fases crecidas sobre el sustrato sin recubrir no tuvieron la misma capacidad; sin embargo, la baja concentración de carbono (0,028%) en el sustrato impidió que la sensibilización hubiera afectado de forma impactante la integridad del material. Por lo descrito, se determinó la naturaleza (y el porcentaje) de las fases que componían las diferentes capas.

Los patrones de DRX de las capas formadas sobre las muestras se exhiben en la Figura 6, la Figura 7, la Figura 8 y la Figura 9, y las composiciones se pueden ver en la Tabla 4. El óxido de hierro magnetita se precipitó representando en las capas sobre los recubrimientos de Ni-P-W-Magnetita, Ni-P-W, acero sin recubrir y Ni-P, el 89%, 47,5%, 41,2% y el 20,9%, respectivamente; si se considera que la capa crecida sobre el acero sensibilizado sin

recubrir (con presencia de 41,2% de magnetita) se desprendió continuamente en cantidad que se puede considerar no alarmante, y que la capa formada sobre los sustratos recubiertos fue significativamente adherente en comparación de la del acero sin recubrimiento, se puede afirmar que en las condiciones de estudio la magnetita fue una fase protectora.

En la capa sobre el Ni-P, no se encontró el fosfuro  $\text{Ni}_3\text{P}$  que es una fase comúnmente reportada en la capa formada sobre este recubrimiento cuando es expuesto a  $300^{\circ}\text{C}$  [27], únicamente se detectó en cantidad no cuantificable  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ , y el otro compuesto con P, fue el  $\text{Fe}_5\text{PSi}$  en un 3,8%; se propone que este compuesto se precipitó como fase final estable producto de la reacción del Fe y Si del sustrato con el P proveniente del equilibrio  $\text{Ni}_3\text{P} \leftrightarrow \text{P} + 3 \text{Ni}$ , por tanto, se supone que sí se formó  $\text{Ni}_3\text{P}$  alrededor de los  $300^{\circ}\text{C}$ , pero que se disoció de acuerdo con la reacción anterior. El níquel disponible formó NiO. Este óxido se precipitó en concentración elevada, 66,7%, y se supone que se concentró en la capa externa de la capa de óxidos, ya que es una fase con presencia de oxígeno. No se realizaron mapeos de sección transversal, pero en un trabajo anterior de oxidación a temperatura elevada se observó que la capa de óxidos sobre el Ni-P estaba compuesta de dos capas de óxidos, denominadas capa externa y capa interna, cada una constituida por fases diferentes; específicamente, en la capa externa se precipitaron los óxidos de hierro y el óxido de níquel, y en la capa interna el óxido de cromo [4]. Se puede afirmar que las fases como  $\text{Fe}_5\text{PSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , NiO y  $\text{Fe}_2\text{MnSi}$  (entre otras) crecieron protegiendo el acero recubierto con Ni-P. Posiblemente, debido a la sensibilización del sustrato la cromita no creció como una fase continua, sino que en los límites de grano no se precipitó, propiciando la difusión de los metales del acero sustrato y la formación de óxidos de hierro y demás fases ya descritas.

Sobre el acero recubierto con Ni-P-W se precipitaron las fases de  $\text{FeNi}$ ,  $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})\text{FeP}$ ,  $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{3.6}$ ,  $\text{CrFe}$  y W, ellas se pueden describir como las “fases protectoras” en la capa de óxidos, presumiblemente se precipitaron en la capa interna de la misma (la que es próxima al recubrimiento) porque no contienen oxígeno en su composición, e impidieron que se difundieran las moléculas de este gas dentro del recubrimiento (el remanente que se conserve después de la oxidación) y finalmente, el acero. Las fases de magnetita, óxido de níquel y hematita, se precipitaron en la capa externa de los óxidos. Adicionalmente no se determinó  $\text{Ni}_3\text{P}$  en la

capa de oxidación, este fosforo o se disoció de acuerdo con la reacción ya descrita dando lugar a la fase de  $Ni(Ni_{0.67}Fe_{0.33})FeP$  o el W le impidió que se precipitara, este último fenómeno se ha observado en capas crecidas sobre Ni-P-W [28].

En la capa sobre Ni-P-W-Magnetita, se precipitaron magnetita y hematita sumando un 96,5% y hubo ausencia de cromita, lo que indica que el cromo posiblemente reaccionó con los componentes del recubrimiento o del mismo sustrato para generar una fase que se desprendió, fenómeno que unido a lo prolongado del ensayo causó la precipitación del porcentaje elevado de óxidos de hierro. La otra fase

formada,  $Ni_{0.92}W_{0.08}$  (Tungsteno níquel) se precipitó desde los componentes del recubrimiento y es la capa interna de la capa de oxidación. Por tanto, las fases anteriormente descritas proporcionaron barrera efectiva a la oxidación en las condiciones del estudio, desprendiéndose en cantidad poco significativa. Esta observación demuestra que la incorporación de W y magnetita en la matriz binaria de Ni-P propiciaron el crecimiento de fases protectoras de óxidos de hierro y de tungsteno níquel.

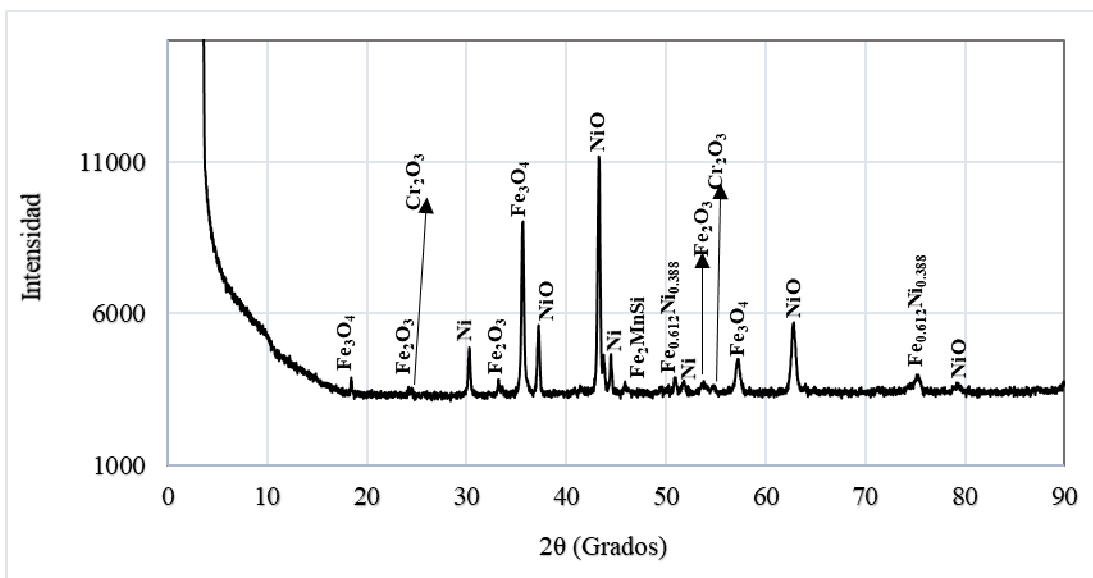


Figura 6. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado (T= 800°C)

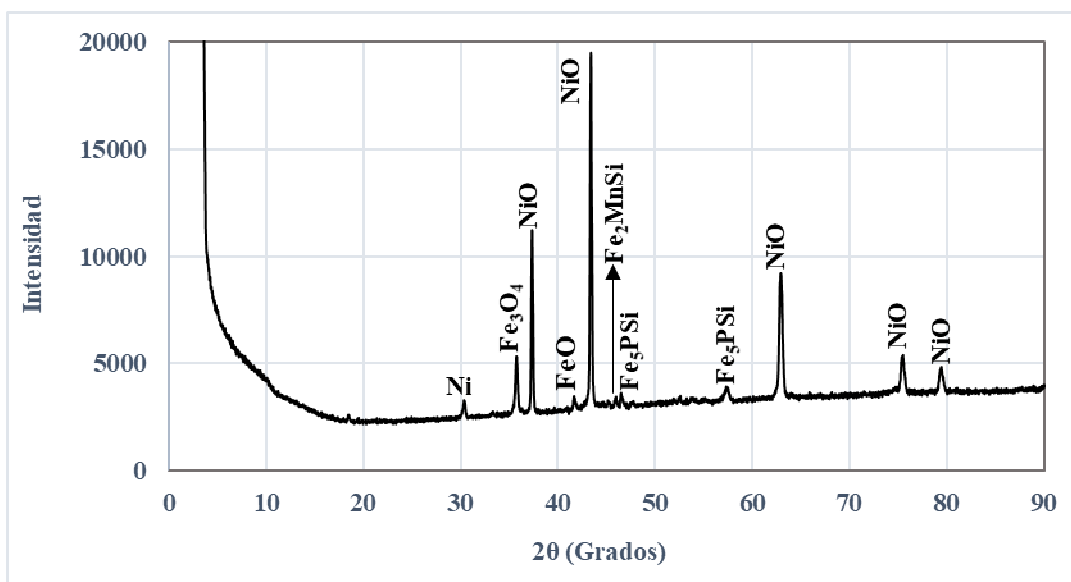


Figura 7. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P (T= 800°C)

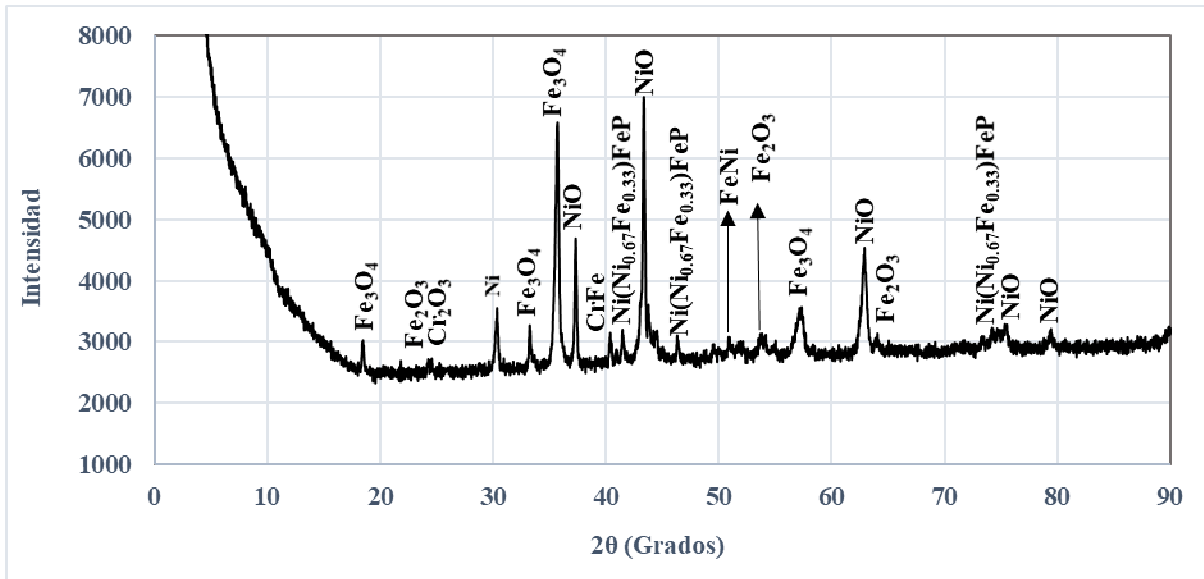


Figura 8. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W (T= 800°C)

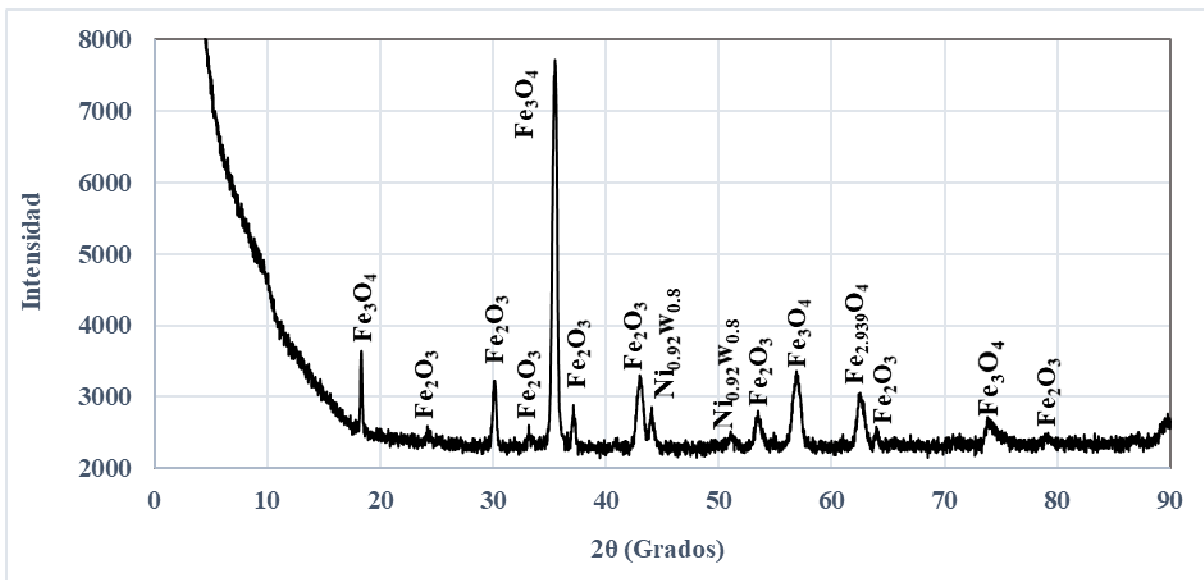


Figura 9. Perfil de difracción de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W-Magnetita (T= 800°C)

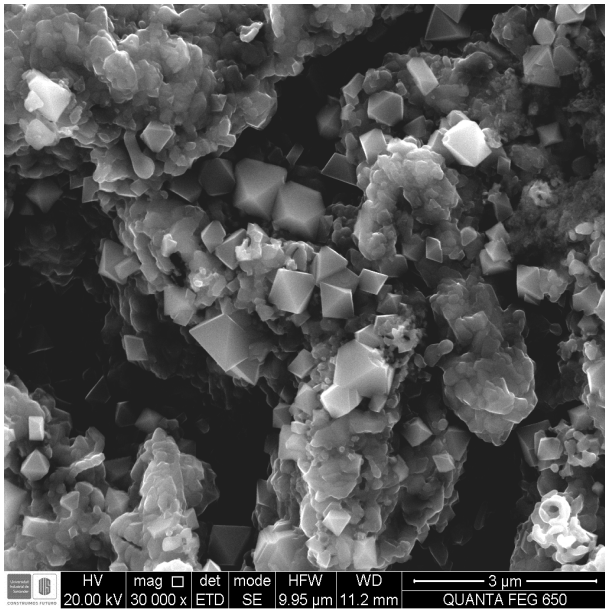
**Tabla 4.** Composición de las capas de óxidos sobre las muestras expuestas a 800°C (10 ciclos / 10 h).

	<i>Acero sin recubrir sensibilizado</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W</i>	<i>Acero sensibilizado recubierto con Ni-P-W- Magnetita</i>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetita)	41,2	20,9	47,5	89
NiO (Óxido de níquel):	37,2	66,7	23,3	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α-Hematita):	5,6		9	7,5
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Óxido de cromo):	5,5	1,4	3,5	
Ni (Níquel)	4,6	1,3		
Fe <sub>2</sub> MnSi (Silicio hierro manganeso)	1,3	1,5		
FeO (Wustita)		1,8		
FeNi (Níquel hierro)			4,1	
Fe <sub>0,612</sub> Ni <sub>0,388</sub> (Níquel hierro)	4,7			
Ni(Ni <sub>0,67</sub> Fe <sub>0,33</sub> )FeP (Fosfuro de níquel y hierro)			7,3	
Fe <sub>5</sub> PSi (Silicio fosforo hierro)		3,8		
Ni <sub>0,92</sub> W <sub>0,08</sub> (Tungsteno níquel)				3,5
Cr <sub>0,4</sub> Ni <sub>3,6</sub> (Níquel cromo)	N.C		2,1	
Fe (Hierro)	N.C.		1,7	
CrFe (Cromo hierro)	N.C		1	
W (Tungsteno)			0,5	
Ni <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (Fosfuro de níquel)		N.C		
NiMn <sub>0,5</sub> Cr <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub> (Óxido de cromo, níquel y manganeso)		N.C		

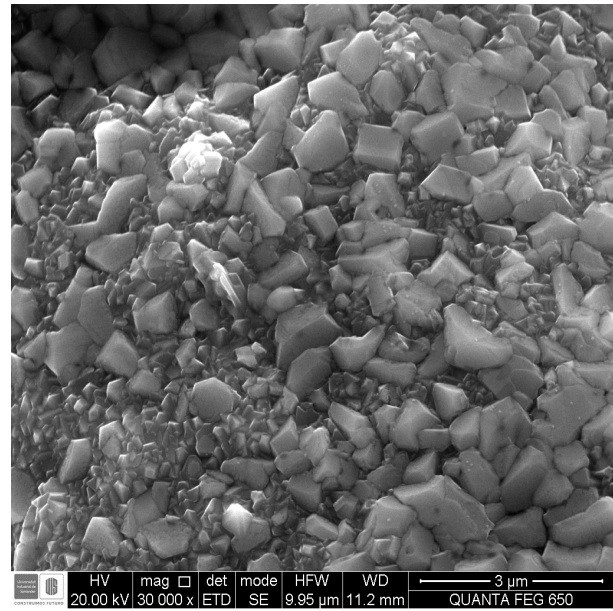
N.C: La fase se identificó, pero debido a su baja concentración no se pudo cuantificar.

En la Figura 10, la Figura 11, la Figura 12 y la Figura 13, se observan las morfologías cristalinas de las capas de óxidos, se pueden describir como prismas sólidos a excepción de los cristales de la capa de óxidos del acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita, que se pueden describir como prismas huecos truncados, con “decoraciones” de pequeñas placas verticales en algunos límites entre prismas. Las distribuciones de tamaño de los cristales fueron muy amplias en todas las capas, variaron desde 0,5 μm a 2 μm, aproximadamente. Observando la Tabla 4, en la capa de óxidos sobre el acero recubierto con

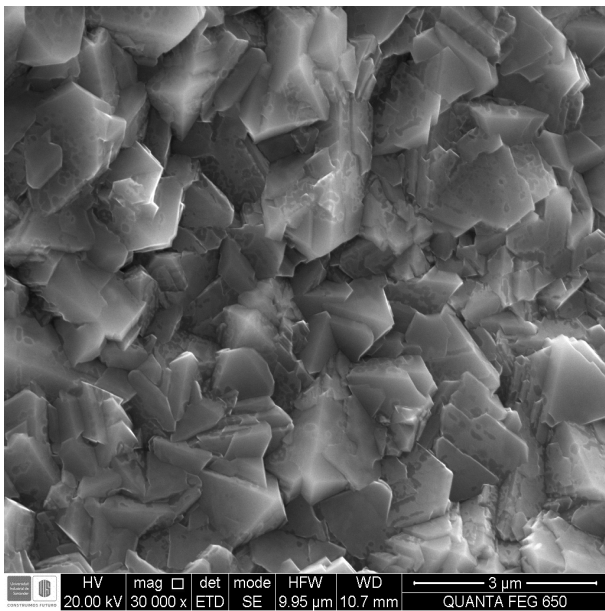
Ni-P-W-Magnetita no aparece una fase que contenga P, esto sugiere que volatilizó a 360°C como la fase P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, fenómeno del que existen reportes [29], afectando la capa de óxidos con la presencia de “huecos” (ver la Figura 13), éstos permitieron la difusión de O<sub>2</sub> hacia el interior causando la formación de los óxidos de hierro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en gran cantidad.



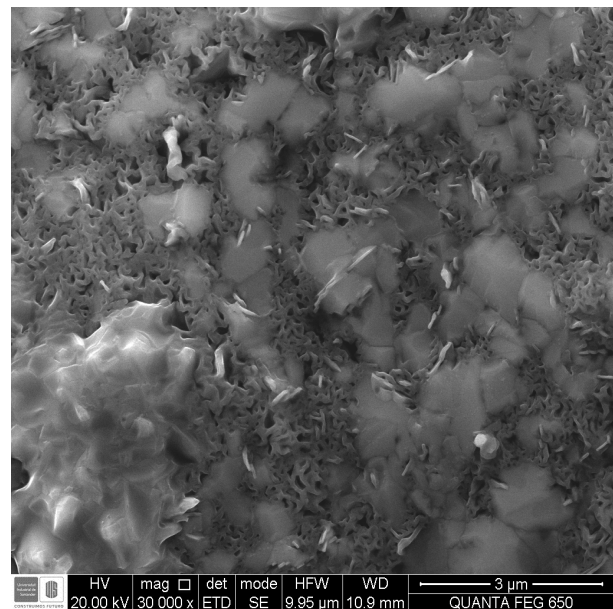
**Figura 10.** Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado ( $T= 800^{\circ}\text{C}$ )



**Figura 12.** Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P-W ( $T= 800^{\circ}\text{C}$ )



**Figura 11.** Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P ( $T= 800^{\circ}\text{C}$ )



**Figura 13.** Morfología cristalina de la capa de óxido formada sobre el acero sensibilizado y recubierto con Ni-P-W-Magnetita ( $T= 800^{\circ}\text{C}$ )

#### 4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita propiciaron el crecimiento de capas compuestas de diferentes óxidos de hierro como magnetita, hematita y wustita y una serie de compuestos o aleaciones metálicas como FeNi,  $\text{Ni}(\text{Ni}_{0.67}\text{Fe}_{0.33})\text{FeP}$ ,  $\text{Cr}_{0.4}\text{Ni}_{3.6}$ , CrFe, W, y  $\text{Ni}_{0.92}\text{W}_{0.08}$ , que actuaron como barrera aislante

contra la atmósfera oxidante; se propone que las fases ricas en oxígeno se ubicaron en la capa externa de las capas de oxidación, y las demás fases en la capa interna que es la que está en contacto con los recubrimientos, sin embargo, el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es una fase reconocida por precipitarse adherida al sustrato, en este caso al recubrimiento.

El acero recubierto con Ni-P-W-Magnetita fue el que menos perdió peso, lo que demuestra que en las condiciones del estudio las fases de magnetita (89%), hematita (7,5%) y  $\text{Ni}_{0,92}\text{W}_{0,08}$  (3,5%) fueron protectoras al medio oxidante. El acero sin recubrir sensibilizado oxidado a  $800^\circ\text{C}$  desprendió óxidos continuamente en una cantidad apreciable comparada con las muestras recubiertas, pero que no se puede calificar de alarmante, efecto posiblemente causado por la baja concentración de carbono; la capa de óxidos formada estaba compuesta en su mayoría por magnetita (41,2%) y óxido de níquel (37,2%), concentraciones que en las condiciones de  $T=800^\circ\text{C}$  no ofrecieron la mejor protección.

Se utilizaron baños de plateado formulados en pH ácido para depositar los recubrimientos electroless de Ni-P, Ni-P-W y Ni-P-W-Magnetita sobre acero inoxidable AISI 304L. Depositar aleaciones con W en pH ácido con la técnica electroless es un proceso minucioso porque requiere el control riguroso de la T y el pH. Los recubrimientos exhibieron espesor uniforme y naturaleza homogénea, compacta, libre de poros y adherente. Las velocidades de crecimiento de los depósitos descritos son similares a las reportadas en literatura.

## 5. AGRADECIMIENTOS

La autora manifiesta su agradecimiento a la Universidad de Pamplona por la financiación del proyecto.

## 6. REFERENCIAS

- [1]. Arutunow A, Darowicki K, Tobiszewski MT. *Corros. Sci.* 2013; 71: 37–42.
- [2]. Villanueva J, Ponce E, Rojas M. *Rev. Fac. Ing. - Univ. Tarapacá.* 2004; 12: 43–56.
- [3]. González O, Santos G. *Rev. Metal.* 2003; 80: 80–85.
- [4]. Corredor J, Echeverría F. *Rev. Lat. Mat.* 2012; 32(1): 61–70.
- [5]. Ashassi-Sorkhabi H, Rafizadeh SH. *Surf. Coatings Technol.* 2004; 176 (3): 318–326.
- [6]. Crobu M, Scorciapino A, Elsener B, Rossi A. *Electrochim. Acta.* 2008; 53 (8): 3364–3370.
- [7]. Wang L, Zhao L, Huang G, Yuan X, Zhang B, Zhang J. *Surf. Coatings Technol.* 2000; 126 (2–3): 272–278.
- [8]. Tao P, Mei-Hua M, Fei-Bo X, Xin-Quan X. *Appl. Surf. Sci.* 2001; 181 (3–4): 191–195.
- [9]. Xiao-ming C, Guang-yu LI., Jian-she L. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2008; 18: 323–328.
- [10]. Tien S, Duh J. *Thin solid film.* 2004; 470: 268–273.
- [11]. Tien S, Duh J, Chen Y. *Surf Coat Tech.* 2004; 178: 532–536.
- [12]. Rui-dong XU, Jun-li W, Zhong-cheng JU, Hua W. *Trans Nonferrous Met Soc Chi.* 2009; 19 (5): 1190–1195.
- [13]. Gao Y, Zheng Z, Zhu M, Luo C. *Mater. Sci. Eng. A.* 2004; 381 (1–2): 98–103.
- [14]. Deng Y, Wang L, Yang W, Fu S, Elaïssari A. J. *Magn. Magn. Mater.* 2003; 257 (1): 69–78.
- [15]. Chen BH, Hong L, Ma Y, Ko TM. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002; 41 (11): 2668–2678.
- [16]. Palaniappa M, Seshadri SK. *Mater. Sci. and Eng.* 2007; 461: 638–644.
- [17]. Tao Y, Hu A, Hang T, Peng L, Li M. *Appl. Surf. Sci.* 2013; 282: 632–637.
- [18]. Balaraju JN, Jahan SM, Rajam KS. *Surf. Coatings Technol.* 2006; 201 (3–4): 507–512.
- [19]. Duari S, Mukhopadhyay A, Barman TK, Sahoo P. *Surfaces and Interfaces.* 2017; 6: 177–189.
- [20]. Liu H, Viejo F, Guo RX, Glenday S, Liu Z. *Surf. Coatings Technol.* 2010; 204 (9): 1549–1555.
- [21]. Zhang L, Jin Y, Peng B, Zhang Y, Wang X, Yan Q, Yu J. *Appl. Surf. Sci.* 2008; 255: 1686–1691.
- [22]. Zhou XW, Jin HM, Zhang LN. *Chinese Chem. Lett.* 2009; 20 (7): 845–848.
- [23]. Wu F, Tien S, Duh J, Wang J. *Surf. Coatings Technol.* 2003; 166: 60–66.
- [24]. Lu G, Zangari G. *Electrochim. Acta.* 2002; 47 (18): 2969–2979.
- [25]. Yong-jun H, Ling X, Ji-long M. *Appl. Surf. Sci.* 2007; 253: 5029–5034.
- [26]. Shu X, Wang Y, Lu X, Liu C, Gao W. *Surf. Coatings Technol.* 2015; 276: 195–201.
- [27]. Hu YJ, Wang TX, Meng JL, Rao QY. *Surf. Coatings Technol.* 2006; 201(3–4): 988–992.
- [28]. Balaraju JN, Kalavati J, Manikandanath NT, William VK. *Surf. Coatings Technol.* 2012; 206 (10): 2682–2689.
- [29]. Pfeiffer H, Tancret F, Brousse T. *Mater. Chem. Phys.* 2005; 92 (2–3): 534–539.