

## OBTENCIÓN Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Ni-P MODIFICADOS CON MAGNETITAS SINTETIZADAS EN PRESENCIA DE Al y Ce

### *Deposition and evaluation of Ni-P coatings modified with magnetites synthesized in presence of Al and Ce*

#### RESUMEN

Se depositaron películas Ni-P modificadas con magnetitas puras y sintetizadas en presencia de Al y Ce. El óxido utilizado fue obtenido por vía hidrotermal y en presencia de cationes Al y Ce. Los recubrimientos obtenidos fueron preparados mediante electroless plating y por deposición simultánea de Ni-P y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La morfología de los recubrimientos fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido. La resistencia a la corrosión de las películas Ni-P modificadas con magnetita fue evaluada mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, donde las películas compuestas exhibieron un mejor comportamiento.

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión, electroless Ni-P, espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de barrido, síntesis de magnetita, películas compuestas.

#### ABSTRACT

*Ni-P films modified with pure magnetite and magnetite synthesized in presence of Al and Ce were deposited. The oxide was obtained by hydrothermal route and in the presence of Al and Ce cations. The coatings were deposited by electroless plating and with co-deposition of magnetites. The coatings morphology was studied by means of scanning electron microscopy. The resistance to the corrosion of the modified Ni-P films with magnetite was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy, where the composite films exhibited a better behaviour.*

**KEYWORDS:** Corrosion, composites, electroless Ni-P, magnetite synthesis, Mössbauer spectroscopy, scanning electron microscopy.

#### ALEJANDRO ZULETA

Ingeniero de Materiales.  
Estudiante de Maestría  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia  
eaazg873@udea.edu.co

#### OSCAR GALVIS

Estudiante de Química  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia  
oagt26@gmail.com

#### HAROL TORRES

Ingeniero Químico.  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia  
harolsmith@gmail.com

#### PAOLA CADAVID

Estudiante de Ingeniería de  
Materiales.  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia

#### FÉLIX ECHEVERRÍA

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D  
Coordinador  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia  
fecheve@udea.edu.co

#### JUAN G. CASTAÑO

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D  
Investigador  
Grupo de Corrosión y Protección  
Universidad de Antioquia  
jcasta@udea.edu.co

## 1. INTRODUCCIÓN

Dentro de las soluciones a la protección de superficies las películas Ni-P son una atractiva alternativa gracias a propiedades tales como uniformidad de los recubrimientos, resistencia al desgaste y a la corrosión [1-4]. El método de *electroless plating* es un proceso de reducción química que depende esencialmente de la reducción de un ión metálico en solución acuosa conteniendo un agente reductor y la subsiguiente deposición del metal sin el uso de energía eléctrica. Las soluciones de baños autocatalíticos de níquel, a diferencia de las soluciones de electrodeposición, utilizan sales reductoras, las cuales reemplazan a la fuente externa de

corriente. Este proceso es un proceso autocatalítico que ocurre inicial y exclusivamente sobre el sustrato y posteriormente continúa depositándose sobre la película inicial [5].

La codeposición de una segunda fase dentro de la matriz Ni-P ha presentado mejoras frente a la resistencia a la corrosión [6]. Diversos tipos de óxidos han sido codepositados, como son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [7-9], TiO<sub>2</sub> [4, 6], ZrO [10], ZnO [11], pero hasta el momento no ha sido reportada la inclusión de óxidos de hierro en este tipo de recubrimientos.

Los óxidos de hierro son muy comunes en la naturaleza y

revisten especial interés desde los puntos de vista científico y tecnológico [12]. 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 frente al subsiguiente ataque corrosivo. Por estas razones, la manipulación y caracterización completa de los óxidos de hierro es de extrema importancia. Sumado a esto, la inclusión de elementos pertenecientes al grupo de tierras raras en los materiales ha mostrado notables mejorías en la estabilidad de las películas de óxidos formadas.

El presente trabajo estudia el efecto de la incorporación de magnetita sintetizada en presencia de Al y Ce en las propiedades de recubrimientos compuestos Ni-P-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Procedimiento experimental

Las películas Ni-P y Ni-P-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fueron depositadas sobre discos de acero inoxidable AISI 304 de 12.7 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Las sustratos fueron primero pulidos hasta grado 600 con papel abrasivo de SiC, luego se limpiaron con una solución alcalina a 70°C por 15 minutos y posteriormente lavadas con agua desionizada. La composición de la solución alcalina consta de 25 g/l de NaOH; 25 g/l de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 30 g/l de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y 8 g/l de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [13]. A continuación, se activaron en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25%) por 60 segundos, de acuerdo con la norma ASTM B 252 [14]. Finalmente se lavaron con agua desionizada.

La composición del baño y las condiciones de operación para la preparación de las películas están dadas en la Tabla 1. Además, se agregaron pequeñas cantidades de agentes acomplejantes y estabilizantes. La concentración de óxido en el baño fue de 10 g/l. La magnetita empleada fue sintetizada por vía hidrotermal [15], pura y en presencia de Al y Ce. El contenido de aluminio en la magnetita, en porcentaje de relación molar [Al/(Al+Fe)]x100 fue de 2.6 %, mientras que la cantidad de cerio en la magnetita fue de 1.7 %. Los óxidos fueron caracterizados mediante espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en el modo de transmisión a temperatura ambiente (RT) con una fuente de <sup>57</sup>Co inmersa en matriz de Rh y una señal triangular para el controlador de velocidad de la fuente con aceleración constante. El ajuste de los espectros Mössbauer fue realizado utilizando los programas de ajuste MOSF y DIST3E. La morfología de los óxidos fue examinada mediante microscopia electrónica de barrido en un equipo JEOL JSM 5910-LV.

El proceso de deposición fue llevado a cabo por 2 h, a temperatura constante. Una primera capa de Ni-P fue

depositada por 1 h para prevenir la porosidad del recubrimiento. La codeposición con el óxido se realizó durante la siguiente hora.

Componente y condición	NiP	NiP-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O	21.2 g/l	21.2 g/l
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	24 g/l	24 g/l
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	10 g/l
pH	4.68	4.68
Temperatura	88°C±1°C	88°C±1°C

Tabla 1. Composición del baño y condiciones de operación

La morfología e las película Ni-P y los composites NiP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fue examinada en un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM 5910-LV) equipado con EDS, el cual fue usado para determinar la composición de los depósitos.

La resistencia a la corrosión de las películas fue evaluada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Como electrolito se utilizó NaCl al 3.5 % en condiciones no desaireadas y a temperatura ambiente. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl. El contraelectrodo utilizado fue un electrodo de platino. El rango de frecuencia fue de 10 KHz a 0.01 Hz.

## 2.2 Resultados y discusión

### 2.2.1 Caracterización de las magnetitas

La figura 1 muestra los espectros Mössbauer de las magnetitas puras y en presencia de Al y Ce.

Los espectros Mössbauer correspondientes a la magnetita pura (M) y sintetizada en presencia aluminio (MAI) fueron ajustados utilizando un modelo de dos sextetos correspondientes a la fase magnetita. El primer sexteto correspondiente a los iones Fe<sup>3+</sup> de los sitios tetraédricos (A) y el segundo para el Fe<sup>2+5</sup> de los sitios octaédricos (B). Para la magnetita sintetizada en presencia de cerio (MCe) se utilizó un modelo de cuatro sextetos y un doblete, la presencia simultánea de estos dos sextetos es atribuida a la distribución de campo hiperfino que presenta esta fase. El doblete podría ser atribuido a la presencia de goethita superparamagnética en la muestra [16].

Los espectros Mössbauer muestran claramente que la presencia de cerio altera la pureza de la magnetita favoreciendo la formación de fases adicionales como la goethita, llegando a cantidades relativas de aproximadamente de 22.4 %, y un 7.2 % correspondiente a la goethita superparamagnética, esto puede atribuirse a que la presencia de Ce previene la formación de hierro divalente y favorece la oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup> [17]

En la tabla 2 se encuentran reportados los parámetros hiperfinos correspondientes.

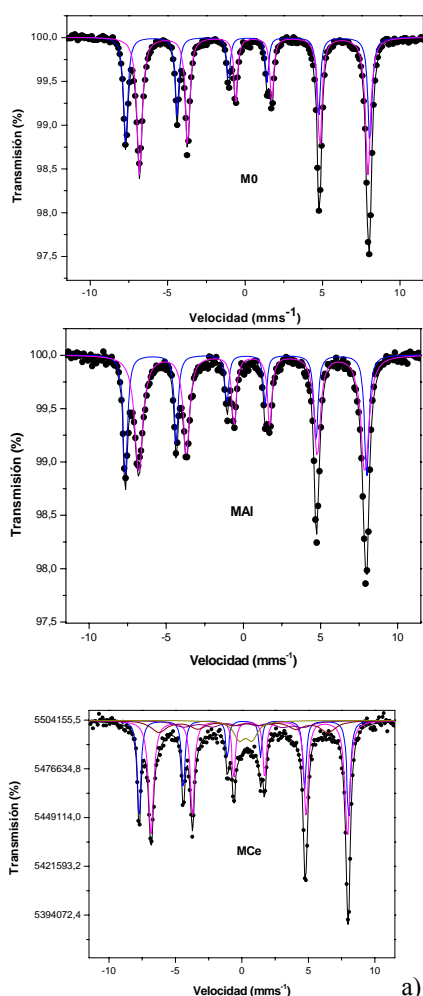


Figura 1. Espectros Mössbauer de la magnetita pura y en presencia de Al y Ce.

Muestra	Comp.	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	Área (%)
M	Sexteto1	48.9	0.28	0	38
	Sexteto2	45.7	0.67	0	64
MAI	Sexteto1	48.5	0.28	0.0	36
	Sexteto2	45.4	0.67	0.0	64
MCe	Sexteto1	48.8	0.26	0.0	26
	Sexteto2	45.8	0.66	0.0	45
	Sexteto3	39.4	0.36	-0.27	13
	Sexteto4	27.9	0.37	-0.26	9
	Doblete	--	0.39	0.96	7

$B_{hf}$  (T): Campo hiperfino;  $\delta$  (mm/s): Desvío isomérico referido a  $\alpha$ -Fe;  $\Delta E_Q$  (mm/s): Desdoblamiento cuadrupolar.

Tabla 2. Parámetros hiperfinos de las magnetitas sintetizadas.

Las magnetitas obtenidas presentan una morfología octaédrica (figura 2) típica de las magnetitas obtenidas por el método hidrotermal [12, 15].

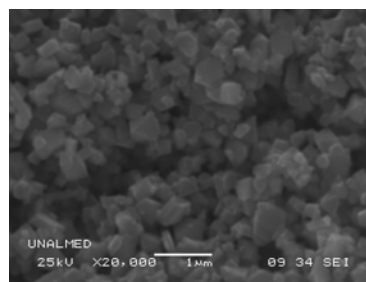


Figura 2. Imagen SEM de la magnetita sintetizada via hidrotermal.

### 2.2.2 Caracterización de las películas

En la figura 3 se muestran las micrografías SEM de los recubrimientos sin y con magnetita. Allí, se observan morfologías similares. Sin embargo, para aquellos baños a los cuales se le adicionó magnetita (figura 3b), las películas presentan algunas porosidades, posiblemente debido a la migración de pequeñas partículas de óxido en el mismo baño en donde se hace la deposición. Pese a esto, las partículas no están presentes en la superficie del recubrimiento.

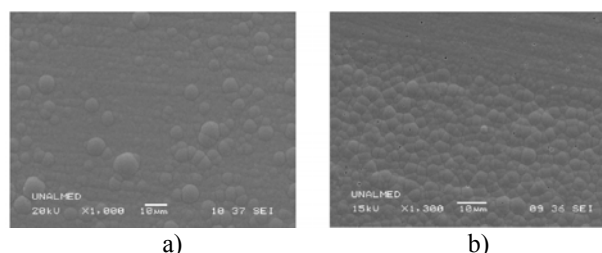


Figura 3. Imagen SEM de las películas Ni-P (a) y Ni-P-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b).

Sin embargo, bajo la capa mas externa del deposito se observó el oxido codepositado (figura 4), lo cual es confirmado por el análisis químico realizado mediante EDS.

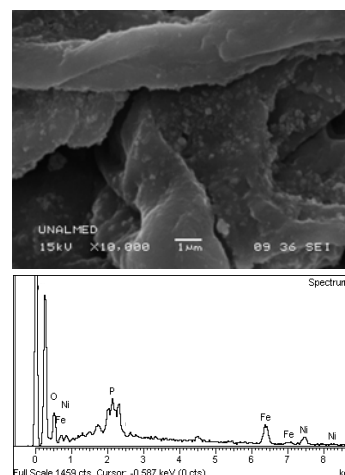


Figura 4. Micrografía SEM y análisis EDS del interior del recubrimiento

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un registro de la cantidad de masa depositada para observar el posible efecto que tiene los óxidos en la velocidad de deposición. Para las películas compuestas con óxidos sintetizados en presencia de Al la cantidad de masa depositada disminuye considerablemente en relación con las películas Ni-P, y en menor proporción con las películas compuestas con magnetita pura, este efecto se observa mas marcado en las películas compuestas con magnetita sintetizada en presencia de Ce, todo esto sugiere una menor velocidad de deposición [18].

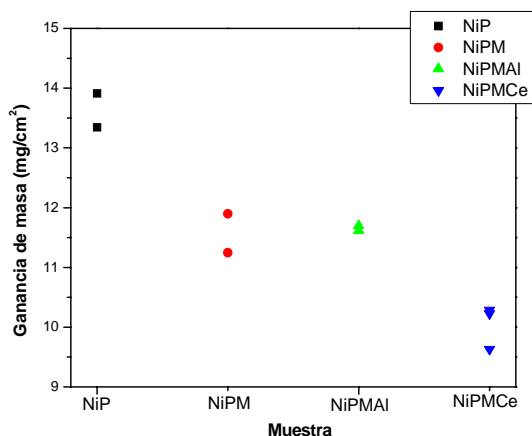


Figura 5. Masa depositada por unidad de área. Incorporando óxido en presencia de aluminio (a), y en presencia de cerio (b).

La evaluación de la resistencia a la corrosión mediante EIS se muestra en la figura 6, donde se observa el diagrama de Nyquist obtenido para el sustrato y para las muestras NiP, NiPM, NiPMAI y NiPMCe. Todas las curvas presentan un comportamiento similar. Se observa además que hay una diferencia marcada entre cada una de las muestras, evidenciándose que aquellas películas compuestas con magnetita presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión con respecto al sustrato.

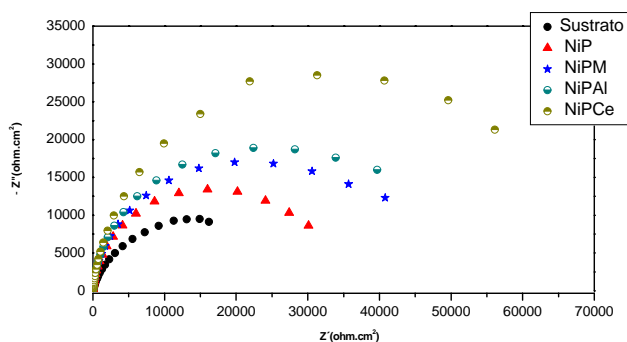


Figura 6. Diagrama de Nyquist obtenidos para el sustrato, NiP, NiPM, NiPMAI y NiPMCe.

Por otro lado, se observa un incremento considerable en la resistencia a la polarización entre las películas

compuestas. Para aquellas películas modificadas con magnetitas sintetizadas en presencia de aluminio el valor aproximado de la resistencia a la polarización es de 57000  $\Omega$ , y mejor aún es el comportamiento de aquellas películas compuestas con óxidos sintetizados en presencia de Ce en donde el valor de la resistencia a la polarización es de aproximadamente 73000  $\Omega$ .

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La cantidad de masa depositada de las películas compuestas Ni-P disminuye con la presencia de magnetita en el baño electroless, observándose una mayor disminución cuando la presencia de los cationes en el óxido aumenta.
- Al incorporar óxidos de hierro en las películas Ni-P aumenta la resistencia a la corrosión con respecto al sustrato y a la película Ni-P.
- La presencia de cationes (Al y Ce) en el óxido incorporado en la película Ni-P presenta una mejor resistencia a la corrosión siguiendo el siguiente orden: NiPM < NiPMAI < NiPMCe.

### 4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por el apoyo económico en el proyecto “Desarrollo de películas Ni-P modificadas con óxidos de hierro y estudio de su oxidación a altas temperaturas”, código 1115-06-17625.

### 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T.S.N. Sankara Nayaranan, I. Baskaran, K. Krishnaveni, S. Parthiban, “Deposition of electroless Ni-P graded coatings and evaluation of their corrosion resistance,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, pp. 3438-3445, Mar. 2006.
- [2] K. Hary Krishanan, S. John, K.N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, and P.M Kavimani, “Review Paper: An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions,” *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 37A, pp. 1917-1923, Jun. 2006.
- [3] G. Lu, G. Zangari, “Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 2969-2979, Jul. 2002.
- [4] S.M.A. Shibli and V.S. Dilimon, “Effect of phosphorous content and TiO<sub>2</sub>-reinforcement on Ni-P electroless plates for hydrogen evolution reaction,” *International Journal of Hydrogen Energy*, to be published.
- [5] G.O Mallory, J.B Hajdu. “Electroless Plating: Fundamentals and Applications,” *American Electroplaters and Surface Finishers Society*, Norwich, New York, 1990 pp. 1-51.
- [6] Novakovic, P. Vassiliou, Kl. Samara and Th. Argyropoulos., “Electroless NiP-TiO<sub>2</sub> composite coatings: Their production and properties ,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 201. pp. 895-901, Oct. 2006.

- [7] Sh. Alirezaei, S. M. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi, "Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( $\alpha$ ) electroless composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 184, pp.170-175, Jun. 2004.
- [8] S S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi and A. Saatchi., "Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroless coatings," *Wear*, vol. 262. pp. 978-985, Mar. 2007.
- [9] J.N. Balarajua, Kalavatib, K.S. Rajam, "Influence of particle size on the microstructure, hardness and corrosion resistance of electroless Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol 200, pp. 3933-3941. Mar. 2006.
- [10] S.M.A. Shibli, V.S. Dilimon, T. Deepthi, "ZrO<sub>2</sub>-reinforced Ni-P plate: An effective catalytic surface for hydrogen evolution," *Applied Surface Science*, vol. 253, pp. 2189-2195, Dec. 2006.
- [11] S.M.A. Shibli, B. Jabeera, R.I. Anupama, "Development of ZnO incorporated composite Ni-ZnO-P alloy coating," *Surface and coatings Technology*, vol 200, pp. 3903-3906, Mar. 2006
- [12] R.M. Cornell and U. Schwertmann, "The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses," VCH Verlagsgessellschaft mbH, Weinheim, 2003, pp.483
- [13] Q. Zhao and Y. Liu, "Electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings and their anticorrosion properties," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2510-2514, Dec. 2005.
- [14] Standard Practice for Preparation of and Electroplating on Stainless Steel. ASTM B254-92. Jan. 1992.
- [15] U. Schwertmann and R.M. Cornell, "Iron Oxides in the Laboratory - Preparation and Characterization," Weinheim; VCH Verlagsgessellschaft mbH, 1991, pp. 111.
- [16] E. Kuzmann, S. Nagy, A. Vértes, "Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples," *Pure Appl. Chem.*, Vol. 75, No. 6, pp. 801-858, 2003.
- [17] M. Mohapatra, S.K. Sahoo, C.K. Mohanty, R.P. Das and S. Anand, "Effect of Ce(IV) doping on formation of goethite and its transformation to hematite," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 94, pp. 417-422. Dec. 2005.
- [18] Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coatings on Metal. ASTM B733-04. Aug. 2004.