DOI: 10.4152/pea.200903269

PORTUGALIAE ELECTROCHIMICA ACTA ISSN 1647-1571

The Corrosion Behavior of Electroless Nickel-Coated Steel in Alkaline Solutions

Miguel Sánchez,^{1,*} Henry Orozco,² Orlando Pérez¹

¹Centro de Estudios de Corrosión, Universidad del Zulia, Venezuela ²Universidad Nacional Experimental Rafael María Baralt, Venezuela

Received 25 April 2008; accepted 14 January 2009

Abstract

Nickel 200 is used in the petrochemical industry in the handling of caustic solutions using a variety of components and equipments made of materials highly resistant to corrosion. However, due to their high costs and their impact on failures by corrosion, it is necessary to resort to other alternative materials that could mitigate this phenomenon. One of them is steel coated with electroless nickel (without passing flow), which in certain situations and under certain conditions offers high resistance. The aim of this study was to evaluate the corrosion resistance of the coated steel test coupons by electroless nickel (EN) in different concentrations of caustic soda and establish the optimal coating thickness for each concentration of NaOH. The chemical analysis conducted by EDX indicates that the composition of coatings in phosphorus compounds are phosphorus by 10.5% and 89.5% nickel with hardnesses average of 550 HV. The corrosion rate in steel EN was in the order between 10.0 and 13.6 μ m/yr (25 °C) and 10.2 and 14.7 μ m/yr (85 ° C). While for nickel 200 it was in the order between 4.7 and 5.2 μ m/yr (25 °C) and 7.0 and 9.9 μ m/yr (85 °C). Nickel 200 was comparatively more corrosion resistant than steel coated with electroless nickel, but its cost is higher.

Keywords: electroless Ni, nickel 200, caustic solutions, corrosion.

Introducción

El recubrimiento con níquel obtenido por procesos autocatalíticos (níquel electroless), consiste en depositar níquel sobre un sustrato sin el uso de una fuente de corriente eléctrica, produciéndose el depósito mediante la reducción autocatalítica de los iones níquel disueltos en una disolución acuosa. Los agentes reductores que se usan son compuestos tales como hipofosfitos, aminoboranos o borohidruros, los cuales influyen sobre la composición del depósito.

^{*} Corresponding author. E-mail address: miguelcvc@yahoo.com

Los recubrimientos de este tipo son ampliamente usados por su excelente resistencia a la corrosión y al desgaste, y pueden ser aplicados en superficies internas de tuberías, válvulas, tuercas, pernos y otros elementos geométricamente complejos que no pueden ser protegidos de otra forma. En los depósitos por níquel electroless (EN) [1] el espesor es el mismo en toda la pieza. El campo de aplicación de los recubrimientos por EN es bastante extenso e incluye equipos usados en la producción petrolera, en las refinerías, en la industria química y petroquímica, debido a que mejora el tiempo de vida y la confiabilidad de los mismos. Además, estos recubrimientos se usan para reemplazar aleaciones más costosas porque presentan una alta resistencia a la corrosión y a la abrasión.

Actualmente, en los procesos que manejan sosa cáustica dentro de la industria petroquímica nacional, se utiliza fundamentalmente componentes y equipos fabricados con aleación níquel 200 por su buen desempeño manifestado en plantas y procesos similares. Sin embargo, en la industria petroquímica se ha venido indicando la incidencia de fallas recurrentes por corrosión en los diferentes componentes y equipos fabricados con este material. Este hecho ha conducido a la necesidad de la búsqueda de sistemas alternativos de protección contra la corrosión, con el fin de reducir el número de fallas y minimizar los costos involucrados.

El estudio del desempeño de los recubrimientos EN en sosa cáustica [2], ha permitido determinar su excelente comportamiento en condiciones específicas; sin embargo, se desconoce su desempeño en sosa cáustica bajo las condiciones que se presentan en la industria petroquímica nacional.

El objetivo de este trabajo es evaluar, desde el punto de vista de la corrosión, el comportamiento de recubrimientos por EN con diferentes espesores, inmersos en sosa cáustica al 32 y 50 %, de tal manera que permita establecer criterios de selección y la factibilidad de su uso en equipos y plantas de la industria petroquímica nacional.

Procedimiento experimental

Las probetas fueron elaboradas usando acero al carbono AISI 1018, con una forma rectangular de 60x40x2 mm. Fueron desengrasadas con acetona, decapadas en HCl 6N, enjuagadas con agua destilada, pulidas con papel abrasivo 180, 280, 320, 400, 500 y 600, desengrasadas y secadas. A continuación se introdujeron en un baño ácido a temperatura de 60 °C durante dos minutos. Posteriormente se enjuagaron y se colocaron en un baño para EN con la siguiente composición: NiSO₄.6H₂O, NaH₂PO₂.2H₂O, C₃H₆O₃, C₃H₆O₂, Pb(NO₃)₂, ajustando el pH a 5,0 con (NH₄OH) a 60 °C [3]. En el primer proceso se colocaron 60 probetas, retirándose 20 cuando se alcanzó 40 micras de espesor y las 40 restantes se sacaron cuando se logró 60 micras. A 20 de estas últimas se les proporcionó un segundo proceso, previo tratamiento térmico, para obtener una capa adicional de 35 micras. Después, todas las probetas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 200 °C, con la finalidad de incrementar la adhesión y liberar las tensiones acumuladas durante el proceso. Las probetas de 60 micras, antes de aplicarles la segunda capa, se sometieron a un tratamiento térmico a 400

°C, con la finalidad de propiciar la difusión y desplazamiento del hidrógeno presente en el material; posteriormente, se les aplicó un tratamiento térmico a 200 °C. Mediante un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL-30, se determinó la composición química elemental del recubrimiento por EDS (Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X), para lo cual se utilizó un espectrómetro de rayos X marca EDAX, modelo DX-4I [4]. El espesor se midió mediante el detector de electrones retrodispersados (Backscattered Electrons). La porosidad se determinó según la Norma ASTM B-733 [5]. La evaluación de la Adhesión del Recubrimiento fue realizada bajo la Norma ASTM B-571 "Standard Practice for Qualitative Adhesión Testing of Metallic Coatings". El ensayo de dureza se realizó según la Norma ASTM B-578 [6]. Las medidas electroquímicas para la obtención de la densidad de corriente de corrosión se realizaron usando un Potenciostato/Galvanostato PAR 273A, conectado a una celda plana EG&G, marca PARC, la cual garantizaba un área de exposición de 1 cm². La celda quedó constituida por el electrodo de trabajo (probetas recubiertas de níquel), un electrodo de referencia de calomel saturado, un electrodo auxiliar de platino y la disolución de sosa cáustica al 32 ó 50 %, respectivamente, producida en la Planta de Cloro-Soda. En las pruebas de resistencia a la polarización, se varió el potencial desde 20 mV por debajo del potencial de corrosión libre hasta 20 mV por encima del mismo, mientras que las pruebas de polarización cíclica se iniciaron desde -200 mV vs. E_{corr} hasta 900 mV por encima del mismo, a una velocidad de barrido de 0,28 mV/s (ASTM G-59 y G-61) [7-9]. Con el fin de comparar los resultados obtenidos de las pruebas EN, se realizaron pruebas con níquel 200 a 25 °C y 85 °C.

Resultados y discusión

Análisis químico elemental

Los resultados obtenidos mediante el uso de la EDS, indican que los recubrimientos evaluados están constituidos principalmente de un 88,14 % de níquel y un 11,49 % de fósforo, lo cual permite ubicarlo dentro del rango de los recubrimientos con EN de alto contenido en fósforo. El resto corresponde al elemento silicio, el cual es un constituyente indeseable proveniente del baño (Fig. 1)

Esta composición confiere al EN una estructura amorfa (no cristalina) sin límites de grano, llamada Fase Gamma (γ), que le proporciona una alta resistencia a la corrosión en razón de que este tipo de recubrimientos forman películas superficiales vítreas que se pasivan ante un ataque corrosivo[10].

Se debe señalar que el tratamiento térmico a 200 °C, al cual fueron sometidas las probetas para incrementar la adhesión y disminuir la fragilización por H_2 , no afecta la composición química del recubrimiento, ni modifica su naturaleza amorfa. Esto solo ocurre (en los recubrimientos con alto contenido de fósforo) cuando se alcanza una temperatura entre 330 y 360 °C, que es cuando tiene lugar la formación de compuestos intermetálicos tales como fosfuro de níquel (Ni₃P), de naturaleza cristalina, que incrementan la resistencia al desgaste y la dureza pero disminuyen la resistencia a la corrosión[10].



Figura 1. Composición química de los recubrimientos de EN evaluados.

Medida de espesores

La medida de los espesores, mediante microscopia de barrido electrónico, se ubican en el rango de espesor de recubrimiento correspondiente a la clasificación SC3 (25-75 μ m) [5], cuyo uso está destinado a unas condiciones de servicio moderadas tales como: sales alcalinas a elevadas temperaturas y condiciones moderadas de desgaste (Fig. 2). El espesor de la probeta denominada EN (95) fue de 93,9 μ m, por lo que se ubica en el rango de espesor de recubrimiento correspondiente a la clasificación SC4 (>75 μ m) [5] cuyo uso está destinado a una condición de servicio severo en ambientes muy agresivos tales como: disoluciones ácidas, alta temperatura y presión, crudo con alto contenido de sulfuro de hidrógeno y bióxido de carbono. En el perfil transversal del depósito de níquel no se pudo observar la existencia de agrietamiento ni separación en la región de la interfase sustrato - recubrimiento.

Dureza

Los valores de dureza obtenidos se ubican entre 549 - 559 HV, los cuales se encuentran dentro del rango especificado para depósitos de EN de alto contenido de fósforo (entre 500 - 600 HV) [10]. Los bajos valores de dureza obtenidos evidenciaron que la temperatura de tratamiento térmico aplicada a los recubrimientos no afectó esta propiedad. A la temperatura de 200 °C a la que se efectuó el tratamiento térmico, la dureza permanece invariable [10].Un incremento de la dureza por encima de estos valores esperados hubiese evidenciado una exposición a mayores temperaturas de tratamiento (330 °C), las cuales favorecen el endurecimiento por la precipitación de compuestos intermetálicos. Cabe señalar que la finalidad del tratamiento térmico aplicado fue la de mejorar la adherencia, así como liberar cualquier presencia de hidrógeno retenido en el recubrimiento.



Figura 2. Espesor del recubrimiento para las probetas de ENP evaluadas (500x).

Porosidad en el recubrimiento

La prueba de Ferroxil para sustratos en base hierro, arrojó resultados satisfactorios; los recubrimientos se observaron muy compactos, libres de porosidades y de cualquier discontinuidad volumétrica. No se observaron manchas azules localizadas, las cuales habrían indicado la existencia de macroporos (Piholes) [11].

Adhesión del recubrimiento

La adhesión del recubrimiento fue evaluada mediante la prueba de choque térmico descrita en la norma ASTM B571. Los resultados obtenidos por inspección visual y a través del uso del microscopio óptico (a una magnificación de 7x) fueron satisfactorios, en virtud de que no se encontró evidencias de agrietamiento, ampollamiento o exfoliación de los depósitos de níquel.

Análisis electroquímicos

En la Fig. 3 se señala el procedimiento para determinar la resistencia a la polarización en una de las probetas de acero revestidas con níquel, sumergida en disolución de NaOH al 32% y 25 °C. En la Fig. 4 se muestra el comportamiento de la polarización cíclica (probetas 1 y 2 a 60 μ m) en la disolución NaOH al 32% y 25 °C; las curvas representan los casos típicos, en los que se han superpuesto las condiciones correspondientes a los diferentes espesores ensayados. Del análisis de estas curvas se puede observar, en primer lugar, que existen ciertas inestabilidades en la señal y, en algunos casos, líneas con curso irregular, lo cual es atribuible a los contaminantes existentes en la sosa cáustica proveniente del Cloro-Soda, tales como hierro (Fe), clorato de sodio (NaClO₃) y cloruro de Sodio

(NaCl), así como también a la posible existencia de heterogeneidades en la superficie metálica [8]. De acuerdo con la forma geométrica de las curvas de polarización, se establece que el material presenta un comportamiento activopasivo al estar en contacto con el medio.



Figura 3. Resistencia a la polarización en una de las probetas de acero revestidas con níquel sumergida en disolución de NaOH al 32% y 25 °C.



Figura 4. Comportamiento a la polarización cíclica (probetas 1 y 2 a 60 μ m) en la disolución NaOH al 32% y 25 °C.

En todos los casos se apreció que el potencial de corrosión se ubicó en la zona activa; sin embargo, las velocidades de corrosión medidas fueron bajas ($\leq 1,17$ μ A/cm²), lo cual evidencia que el recubrimiento de EN es un material ingenieril con un desempeño satisfactorio de resistencia a la corrosión ante la sosa caústica. Al incrementar los valores del potencial por encima del potencial de corrosión, se apreció que las curvas de polarización siguieron el comportamiento de un material pasivable, encontrándose que la mayor intensidad crítica de pasivación se presentó en las curvas correspondientes a los ensayos a alta temperatura,

alcanzando valores cercanos a 1×10^{-4} A/cm². De igual manera, pudo observarse que las curvas correspondientes a los ensayos a 85 °C presentaron regiones de activación más amplios que las de las pruebas a 25 °C (Fig. 4), alcanzando valores de intensidad de corriente entre 1×10^{-6} y 1×10^{-4} A/cm². Sin embargo, una vez alcanzada la pasivación, los valores de corriente (inclusive los de retorno) se encontraron por debajo del valor antes mencionado.

En las Tablas 1 y 2 se presentan los valores de los diferentes parámetros electroquímicos correspondientes a las pruebas electroquímicas que se efectuaron a 25 °C y 85 °C.

Material	Espesor (µm)	Conc. (P/P)	Ensayo	E _{CORR} ECS (V)	βa (V/dec)	βc (V/dec)	B (V)	$R_{\rm P} (k \Omega. cm^2)$	i_{CORR} (μ A/cm ²)
EN	40	32%	40B1	-0,9340	0,1604	0,0560	0,0180	15,37	1,17
			40B2	-0,9400	0,1143	0,0544	0,0160	12,74	1,26
	60		60B1	-0,8910	0,0676	0,0729	0,0152	13,30	1,15
			60B2	-0,8870	0,0530	0,0142	0,0144	12,40	1,15
	95		95B1	-0,8740	0,0975	0,0535	0,0150	14,20	1,06
			95B2	-0,8130	0,0463	0,0157	0,0142	11,97	1,11
	40	50%	40B3	-0,9860	0,0793	0,0527	0,0137	12,79	1,08
			40B4	-0,9330	0,0897	0,0697	0,0170	16,13	1,06
	60		60B3	-0,9780	0,1130	0,0690	0,0186	19,63	0,95
			60B4	-0,9720	0,0963	0,0171	0,0179	10,24	0,95
	95		95B3	-0,8560	0,0903	0,0887	0,0194	20,80	0,93
			95B4	-0,8360	0,0878	0,0195	0,0208	10,13	0,94
Ni 200	_	32%	D1	-0,6320	0,1390	0,0670	0,0196	40,84	0,48
			D2	-0,5665	0,0790	0,1210	0,0208	41,10	0,50
		50%	D3	-0,9155	0,0882	0,0793	0,0181	41,73	0,43
			D4	-0,9495	0,0748	0,1139	0,0196	41,79	0,47

Tabla 1. Parámetros electroquímicos a 25 °C.

Por otro lado, se debe señalar que los potenciales de corrosión son fuertemente negativos, existiendo la tendencia a hacerse más positivos a medida que se incrementa el espesor. En virtud de que en los tres espesores de recubrimiento el material posee la misma composición química, esta variación en los potenciales de corrosión puede ser atribuible a la disminución de microporosidades presentes en el recubrimiento [4].

Los valores de i_{corr} se ubican entre 1,26 y 1,06 μ A/cm² para una concentración del 32 %. El mayor valor corresponde al menor espesor de recubrimiento (40 μ m) y el menor valor de densidad de corriente de corrosión es para el recubrimiento de 95 μ m. De manera similar, para la concentración de 50 %, el valor más alto de i_{corr} (1,08 μ A/cm²) correspondió al recubrimiento de menor espesor y el de menor i_{corr} (0,93 μ A/cm²) se observó en las probetas recubiertas con doble capa (95 μ m). En ambos casos se nota que a medida que se incrementa el espesor, la velocidad de corrosión disminuye. Los valores de densidad de

corriente de corrosión para el Niquel 200 se situaron entre 0,45 y 0,90 μ A/cm², los cuales fueron menores a los del recubrimiento de 95 μ m. Probablemente, esto se debe a que los recubrimientos evaluados presentaran alto contenido de fósforo, los cuales al estar en contacto con álcalis fuertes y elevadas temperaturas, puede ocurrir la disolución selectiva de fósforo del recubrimiento por la acción de hidróxidos calientes, resultando una película de óxido superficial más delgada y menos protectora [10].

Material	Espesor (µm)	Conc. (P/P)	Ensayo	E _{corr} ECS (V)	βa (V/dec)	βc (V/dec)	B (V)	R_{P} (k Ω .cm ²)	i _{CORR} (μA/cm ²)
EN	40		40A1	-1,0720	0,0980	0,0892	0,0203	14,81	1,37
			40A2	-0,8925	0,0350	0,2850	0,0135	10,20	1,33
	60	32%	60A1	-0,8818	0,0466	0,1956	0,0163	13,50	1,21
			60A2	-0,8855	0,1500	0,0160	0,0139	12,40	1,15
	95		95A1	-1,0190	0,0630	0,0807	0,0154	13,82	1,11
			95A2	-1,0090	0,0630	0,0158	0,0140	12,17	1,13
	40	50%	40A3	-1,0050	0,0590	0,1020	0,0162	14,62	1,11
			40A4	-1,0140	0,0444	0,2319	0,0162	14,90	1,09
	60		60A3	-1,0160	0,0476	0,1244	0,0149	13,80	1,08
			60A4	-0,9645	0,1094	0,1570	0,0163	10,39	0,96
	95		95A3	-1,1310	0,0554	0,0818	0,0143	15,21	0,94
			95A4	-0,9955	0,1799	0,0165	0,0175	10,17	0,94
Ni 200	_	32%	C1	-0,8345	0,0573	0,0888	0,0151	16,90	0,90
			C2	-0,8345	0,0760	0,0760	0,0165	18,05	0,91
		50%	C3	-0,9695	0,0389	0,1290	0,0130	20,20	0,64
			C4	-1,0120	0,0390	0,1930	0,0141	19,24	0,73

Tabla 2. Parámetros electroquímicos a 85 °C.

En el caso de los recubrimientos con doble capa, se debe mencionar que aún cuando son utilizados para mejorar la resistencia a la corrosión, se recomienda la aplicación de una capa de bajo contenido de fósforo sobre una de alto contenido de fósforo, debido a que se ha encontrado que los depósitos con bajos contenidos de fósforo son más activos que los de alto fósforo, lo que provee una pequeña cantidad de protección por su acción como ánodo de sacrificio [10].

Por otro lado, la presencia de silicio en los recubrimientos evaluados tiene un efecto negativo en la resistencia a la corrosión, ya que la presencia de contaminantes puede disminuir la resistencia a la corrosión hasta el valor de un tercio del total correspondiente a recubrimientos libres de impurezas [10].

Conclusiones

1. Las evaluaciones metalográficas, realizadas a los diferentes recubrimientos de níquel, presentan una composición y propiedades típicas, correspondientes a

los de alto contenido de fósforo, de naturaleza amorfa y por consiguiente, de esperada alta resistencia a la corrosión.

- 2. Las curvas de polarización, correspondientes a los recubrimiento de EN en contacto con el medio, indican un comportamiento activo-pasivo.
- 3. Los recubrimientos de níquel con alto contenido de fósforo presentaron valores de velocidad de corrosión bastante bajos, exhibiendo un comportamiento similar al del níquel 200 en condiciones de estancamiento del fluido.
- 4. El recubrimiento duplex (95 μ m) fue el que presentó mejor comportamiento en las condiciones experimentales.
- 5. La velocidad de corrosión de los recubrimientos de níquel se incrementaron con la concentración
- 6. La resistencia a la polarización de los recubrimientos evaluados se incrementaron a medida que se incrementó el espesor del recubrimiento.
- 7. En los recubrimientos de níquel, la velocidad de corrosión aumentó a medida que se incrementó la temperatura.

Resistencia a la corrosión del acero revestido con Ni autocatalítico en medios alcalinos

Resumen

El níquel 200 es utilizado en la industria petroquímica, en el manejo de disoluciones cáusticas, en una variedad de componentes y equipos fabricados con materiales altamente resistentes a la corrosión. Sin embargo, dado su alto costo y la incidencia de fallas por corrosión, es necesario recurrir a otros materiales alternativos que puedan mitigar este fenómeno. Uno de ellos es el acero revestido mediante níquel fósforo electroless (sin paso de corriente), el cual en algunas situaciones y bajo ciertas condiciones ofrece alta resistencia. El objetivo de este trabajo fue evaluar la resistencia a la corrosión de probetas de acero recubiertas por níquel electroless (EN), en diferentes concentraciones de sosa cáustica y establecer el espesor de recubrimiento óptimo correspondiente a cada concentración de NaOH. Los resultados de los análisis químicos realizados por EDX indicaron que la composición de los revestimientos EN fósforo corresponde a 10,5 % de fósforo y 89,5 % de níquel con durezas promedio de 550 HV. La velocidad de Corrosión para el acero EN estuvo en el orden entre 10,0 y 13,6 μm/año (25 °C) y 10,2 y 14,7 μm/año (85 °C). Mientras que para el níquel 200 estuvo en el orden entre 4,7 y 5,2 µm/año (25 °C) y 7,0 y 9,9 µm/año (85 °C). Comparativamente, el níquel 200 resultó más resistente a la corrosión que el acero revestido mediante EN, pero su costo es más elevado.

Palabras clave: electroless Ni, níquel 200, disoluciones alcalinas, corrosión,

Referencias

1. R.N. Duncan, Performance of Electroless Nickel Coatings in Oil Field Environments, *CORROSION/82 Conference, National Association of Corrosion Engineers*, Houston, March 1982.

- 2. R. Parkinson, Properties and Applications of Electroless Nickel. Nickel Development Institute, *NiDI Technical Series* No. 10081.
- M. Sánchez, J. Zambrano, O. Pérez, J. Podestá, Electroless Ni Coating Used in 4% NaCl Corrosion Control of Mild Steel, *CORROSION 97 NACE International*, New Orleans- Louisiana - USA. 1997, Paper N° 433.
- 4. M. Castro, B. Ana, Evaluación de Revestimientos Metálicos y no Metálicos Resistentes a la Corrosión en servicio de Agua del Lago de Maracaibo, Tesis de Maestría, *LUZ. Facultad de Ingeniería*, Maracaibo, 2002.
- 5. ASTM B-733, Standard Specification for Autocatalitic Electroless Nickel Phosphorus Coating on Metal.
- 6. ASTM B-578, Test Method for Microhardness of Electroplated Coatings.
- 7. ASTM G-59, Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
- 8. ASTM G-61, Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility on Iron, Nickel, or Cobalt based Alloys.
- 9. ASTM G-102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- 10. NACE International Publication GA287, Electroless Nickel Coatings, 1997.
- 11. R.P. Tracy, G.J. Shawhan, Practical Guide to Using Ni-P Electroless Nickel Coatings, *Materials Performance*, July 1990.