

**Ciencia Latina**  
Internacional

Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar, Ciudad de México, México.  
ISSN 2707-2207 / ISSN 2707-2215 (en línea), julio-agosto 2024,  
Volumen 8, Número 4.

[https://doi.org/10.37811/cl\\_rcm.v8i4](https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i4)

**RESISTENCIA A LA CORROSION DE UN ACERO API  
X70 RECUBIERTO CON UNA ALEACIÓN DEL TIPO  
NI-P EN SOLUCIÓN-NS4 Y NS4-NA2S**

**CORROSION RESISTANCE OF APIX70 STEEL WITH NI-P  
AND NIP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ALLOYS IN NS4 AND NS4-NA<sub>2</sub>S SOLUTIONS**

**Josefina García Guerra**  
UMSNH, México

**Nubia de León-Amaya**  
Facultad de Metalurgia UAdeC, México

**Yadira Rangel-Hernández**  
Facultad de Metalurgia UAdeC, México

**Isabel Facundo Arzola**  
Facultad de Metalurgia UAdeC, México

**Gloria Guadalupe Treviño Vera**  
Facultad de Metalurgia UAdeC, México

DOI: [https://doi.org/10.37811/cl\\_rcm.v8i4.13594](https://doi.org/10.37811/cl_rcm.v8i4.13594)

## Resistencia a la Corrosion de un Acero API X70 Recubierto con una Aleación del Tipo Ni-P en Solución-NS4 y NS4-Na<sub>2</sub>S

**Josefina García Guerra**<sup>1</sup>[Josefina.garcia@umich.mx](mailto:Josefina.garcia@umich.mx)<http://orcid.org/0000-0001-5441-301X>

UMSNH

México

**Nubia de León-Amaya**[nudeleona@uadec.edu.mx](mailto:nudeleona@uadec.edu.mx)<http://orcid.org/0009-0000-2728-040X>

Facultad de Metalurgia UAdeC

México

**Yadira Rangel-Hernández**[yarangelh@uadec.edu.mx](mailto:yarangelh@uadec.edu.mx)<http://orcid.org/0009-0008-2777-116X>

Facultad de Metalurgia UAdeC

México

**Isabel Facundo Arzola**[Isabelfacundo@uadec.edu.mx](mailto:Isabelfacundo@uadec.edu.mx)<http://orcid.org/0000-0002-1392-198X>

Facultad de Metalurgia UAdeC

México

**Gloria Guadalupe Treviño Vera**[gloriatrevinivera@uadec.edu.mx](mailto:gloriatrevinivera@uadec.edu.mx)<http://orcid.org/0000-0002-8768-0680>

Facultad de metalurgia UAdeC

México

### RESUMEN

A pesar del constante mantenimiento de los metales, la corrosión y el desgaste son los principales problemas que se presentan hoy en día ya que las pérdidas económicas debidas al mantenimiento y reemplazo de piezas incrementan los costos de operación. Tomando en consideración que los ductos y/o tuberías empleadas en el proceso de transporte de hidrocarburos son aceros al carbono que operan en condiciones severas, es de vital importancia evaluar y sobre todo buscar alternativas para mitigar estos procesos ya que son factores críticos para considerar en el diseño de las líneas del transporte de hidrocarburos vía terrestre (Agarwala & Agarwala, 2003). En este contexto la técnica de depositación autocatalítica de níquel es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación metaestable de espesor homogéneo del tipo Ni-P sin ninguna fuente exterior de corriente, ofreciendo soluciones técnicas excepcionales por sus inmejorables cualidades de dureza, resistencia al desgaste, al rozamiento, a la abrasión y a la corrosión. En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis de recubrimientos Ni-P a partir de la técnica de depositación autocatalítica. El efecto de la temperatura de tratamiento térmico sobre la microestructura y la resistencia a la corrosión en un medio corrosivo de solución neutra NS4 y NS4-Na<sub>2</sub>S fue evaluado empleando las técnicas potencio dinámicas de polarización.

**Palabras clave:** tratamiento térmico, Ni-P, solución-NS4, corrosión

---

<sup>1</sup> Autor principal.

Correspondencia: [josefina.garcia@umich.mx](mailto:josefina.garcia@umich.mx)

## Corrosion Resistance of APIX70 Steel with Ni-P and NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alloys in NS4 and NS4-Na<sub>2</sub>S Solutions

### ABSTRACT

In order to avoid the surface degradation, metals always have been in a constant maintenance, however corrosion and wear process usually occur. It leads to a reduction in material surface consequently the failure can occur without clear warning and economic losses. At this context, oil and gas industry usually used for ducts and/or pipes in the hydrocarbon transportation process are carbon steel that operate in severe conditions, for this reason is vitally important to evaluate other alternatives to mitigate these processes since they are critical factors to consider in the design of hydrocarbon transportation lines by land (Agarwala & Agarwala, 2003). In this context, the autocatalytic nickel deposition technique is an industrial procedure by which a metastable alloy of homogeneous thickness of the Ni-P type is deposited without any external source of current, offering exceptional technical solutions due to its unbeatable qualities of hardness, resistance to wear, friction, abrasion and corrosion. In the present work, the synthesis of Ni-P coatings was carried out using the autocatalytic deposition technique. The effect of heat treatment temperature on the microstructure and corrosion resistance in a corrosive medium of neutral solution NS4 and NS4-Na<sub>2</sub>S was evaluated using potentiodynamic techniques of polarization.

**Keywords:** heat treatment, Ni-P, NS4 solution, corrosion

*Artículo recibido 15 agosto 2024*

*Aceptado para publicación: 10 setiembre 2024*



## INTRODUCCIÓN

La corrosión en suelos es un tema de gran interés, específicamente en materiales empleados en el transporte de hidrocarburos como son los aceros al carbono. Considerando que los ductos y/o tuberías empleadas en el proceso de transporte operan en condiciones severas, es de vital importancia evaluar y sobre todo buscar alternativas para mitigar los procesos de corrosión ya que son factores críticos a considerar en el diseño de las líneas del transporte de hidrocarburos vía terrestre (Anık & Körpe, 2007; Mimani & Mayanna, 1996). La técnica de depositación autocatalítica de níquel es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación metaestable de espesor homogéneo del tipo Ni-P sin ninguna fuente exterior de corriente, ofreciendo soluciones técnicas excepcionales por sus inmejorables cualidades de dureza, resistencia al desgaste, al rozamiento, a la abrasión y a la corrosión (Anık & Körpe, 2007; Lelevic & Walsh, 2019). Los recubrimientos Ni-P ( $\geq 9$  % en peso) son empleados en la protección de superficies metálicas como una medida para combatir la corrosión ya que actúan como una barrera protectora que protege al sustrato de ambientes corrosivos tales como ácidos, alcalinos y salmueras. Sin embargo, existe muy poca información de su aplicación en aceros al carbono en condiciones de suelo por lo que motiva el análisis del comportamiento electroquímico de estos recubrimientos, empleando una solución sintética neutra NS4 y NS4-Na<sub>2</sub>S.

## METODOLOGÍA

El proceso de depositación química de recubrimientos Ni-P se llevó a cabo sobre especímenes metálicos de acero API X70 de dimensiones 3 x 3 x 0.3 cm, preparados metalográficamente con papel abrasivo de SiC. La composición química del baño electrolítico consistió en 30 g/L de NiCl<sub>2</sub>; 10 g/L Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O; 10 g/L H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH; 83 g/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; 2ppm PbNO<sub>3</sub>. La resistencia a la corrosión de los depósitos fue evaluada empleando la técnica de curvas de polarización, en un rango de  $\pm 250$ mV, a condiciones de potencial de corrosión. Se utilizó una celda electrolítica equipada con tres electrodos. Como electrodos de trabajo se utilizaron los sustratos de acero API X70 con y sin recubrir con un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>; como electrodo auxiliar grafito y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (+0.241V vs SHE). La solución empleada como medio corrosivo fue solución sintética NS4-Na<sub>2</sub>S (Królikowski, Karbownicka, & Jaklewicz, 2006).



El cambio microestructural, la morfología y el aspecto superficial de los depósitos fue evaluado por microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-840A). Con el objetivo de observar cambios en la microestructura los depósitos Ni-P y NiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, éstos fueron sometidos a diversos tratamientos térmicos a diferentes temperaturas de 200 y 400°C durante 1hr, empleando un horno eléctrico LINDBERG BLUE (Modelo CC58114 A/C), en atmósfera controlada de Argón.

## RESULTADOS

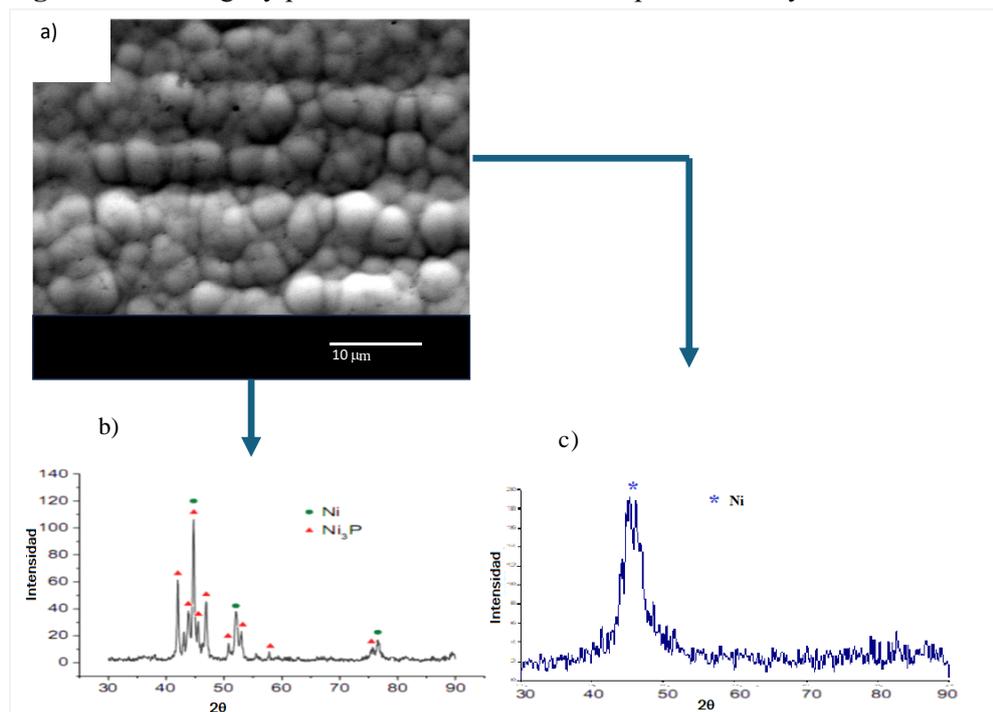
La depositación autocatalítica se llevó a cabo sobre sustratos de acero APIX 70, empleando hipofosfito de sodio como agente reductor. Con el objeto de obtener depósitos Ni-P. El contenido de fósforo obtenido fue de 9.3% peso para el recubrimiento binario Ni-P. La figura 1a muestra una imagen del sustrato de acero APIX 70 recién depositado con Ni-9.3P. Se observa que la morfología de los depósitos metálicos consiste en finos precipitados o nódulos esféricos físicamente adheridos a la superficie; los nódulos de diferentes tamaños están distribuidos al azar, formando un recubrimiento metálico multicapa con estructura globular (Chang & Wang, 2005; Cui, Li, Li, Zheng, & Wu, 2006).

La figura 1b muestra el difractograma de rayos x obtenido en los depósitos Ni-P en donde se observa la presencia de una línea base ruidosa característica de estructuras amorfas y con cresta pronunciada en la región  $2\theta$  de 40° a 50° correspondiente a la zona de las reflexiones de Ni (111).

La poca cristalinidad de los depósitos Ni-P se debe a un limitado ordenamiento y movimiento de átomos de tal manera que en la estructura cristalina FCC del níquel los átomos de fósforo quedan atrapados perdiendo la capacidad de distribuirse uniforme y estequiométricamente, haciendo imposible que este arreglo cristalino tenga largo alcance y por lo tanto se consideran depósitos amorfos inestables (Tian, Jian, Chang, & Hai, 2023).

Mientras que en la figura 1d se observa la cristalización de fases de Ni y Ni<sub>3</sub>P debido al aporte térmico que provee el tratamiento térmico.

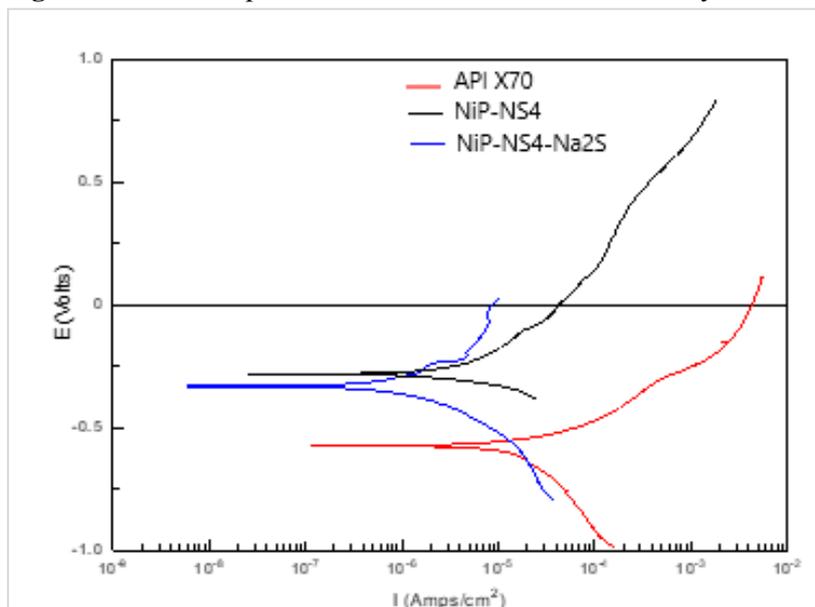
**Figura 1** Morfología y patrón de difracción de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



El efecto de la presencia del depósito Ni-9.3P sobre la resistencia a la corrosión se muestra en la Figura 2 en donde se presentan las curvas de polarización Tafel (PC) del acero base con y sin la presencia del recubrimiento binario. Claramente se observa un desplazamiento de  $E_{\text{corr}}$  a valores más positivos con respecto del acero base; la curva obtenida para el sustrato de acero sin recubrir muestra un potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) más activo (alrededor de  $-574$  mV), así como mayor densidad de corriente anódica y catódica. Mientras que los sustratos con depósitos Ni-9.3P presentan un potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) que alcanza a ser hasta 300 mV más positivo que el sustrato de acero. En conjunto podemos observar que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico aplicado en los sustratos recubiertos con el depósito Ni-9.3P, los valores de  $E_{\text{corr}}$  se incrementan y disminuye la densidad de corriente. Básicamente las curvas muestran que el proceso de corrosión de los recubrimientos consiste básicamente en la disolución anódica de la película, además las curvas son características de un proceso controlado por activación y transporte de masa a través del electrolito, predominado y controlando la velocidad de corrosión la reacción de reducción del oxígeno, específicamente a elevados sobre potenciales; se observa que la región anódica no presenta pasivación, sin embargo al final de la curva se muestra un incremento significativo de pendiente en la curva lo que promueve a sugerir que se debe a la absorción superficial de productos de corrosión. Sin embargo, la cantidad de alúmina presente en

la matriz metálica juega un papel importante, pues los valores de la densidad de corrosión ( $I_o$ ) se desplaza a valores más negativos respecto de los depósitos binarios, debido a la presencia de superficies heterogéneas que incrementan la presencia de microceldas activas, reduciendo así la capacidad de protección a la corrosión de los depósitos. Los datos electroquímicos obtenidos de la evaluación de las curvas de polarización (PC's) se muestran en la tabla 1, confirmando que la presencia de los recubrimientos disminuye la densidad de corriente  $I_o$  y consecuentemente la velocidad de corrosión (MPY). Así mismo se observa que los valores de  $I_o$  y de  $E_o$  están en función de la homogeneidad del material puesto que con la presencia de partículas cerámicas estos valores se modifican generando la disminución del potencial  $E_o$  pero incrementando el valor de densidad de corriente ( $I_o$ ), este fenómeno se debe principalmente a que se induce la formación de microceldas activas que incrementan la cantidad de corriente que fluye en la superficie, reduciendo así la capacidad de protección ante la corrosión de estos depósitos.

**Figura 2** Curvas de polarización de sustratos de acero con y sin recubrimientos Ni-P en solución NS4.

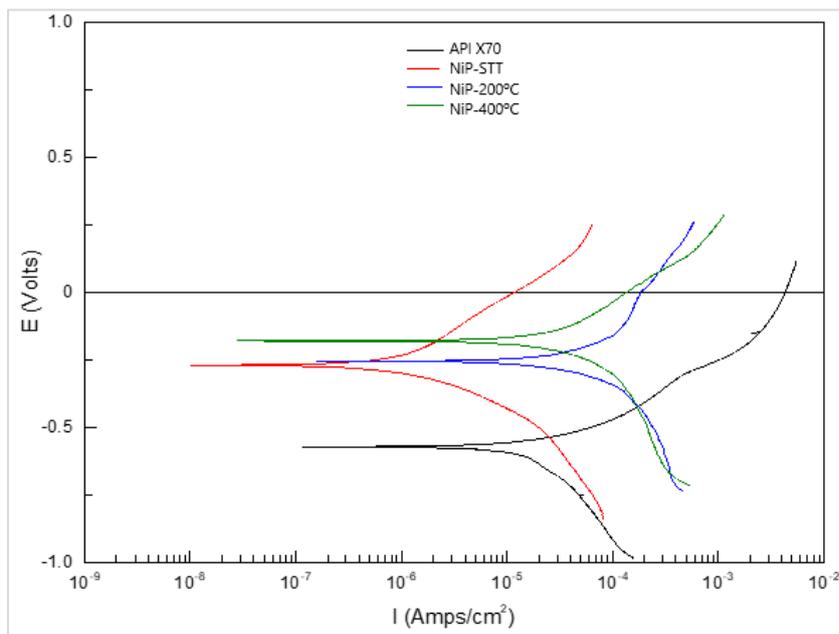


**Tabla 1** Datos Tafel de las curvas de la figura 2

Muestra	Ba (mV)	Bc (mV)	$I_o(A/cm^2)$	$E_o$ (V)	MPY
APIX70	198.64	7.00E+06	4.38E-05	-0.57406	0.24824
Ni-P-NS4	232.18	183.7	1.19E-06	-0.33191	0.0067557
Ni-P-NS4-Na <sub>2</sub> S	334.11	132.46	5.43E-06	-0.28123	0.030752

Las curvas a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico del acero base y de los sustratos recubiertos con los depósitos binarios y ternarios, exhiben en general un comportamiento similar ante la corrosión, es decir la cinética de las reacciones anódicas y catódicas consiste en un proceso de activación, controlado por la disolución y el transporte de masa, así como por la reacción de reducción del oxígeno disuelto en la solución electrolito empleado (NS4) hacia la superficie metálica que controla el fenómeno corrosivo así mismo no se observa indicios de pasivación en la región anódica. Similarmente el comportamiento electroquímico de los depósitos Ni-P es fuertemente influenciado por la aplicación de tratamientos térmicos como se observa en la Figura 3 en donde la mayor resistencia a la corrosión se observa en la curva PC del recubrimiento tratado térmicamente a 400°C. Es decir, los valores de  $E_{corr}$  tienden a ser más positivos y la densidad de corriente  $I_{o_r}$  disminuye conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, sin embargo, en este caso la reacción de disolución es controlada únicamente por activación. En general las curvas de polarización en ambos depósitos exhiben un incremento en el potencial de corrosión  $E_o$ , en los depósitos tratados térmicamente, en relación con el depósito Ni-P en la condición de recién depositado, obteniendo los valores de densidad de corriente anódica de un orden de magnitud menor en los sustratos tratados a 400°C, en comparación con los valores obtenidos en las muestras tratadas a menor temperatura (200°C).

**Figura 3** Curvas de polarización de sustratos de acero con y sin recubrimientos Ni-P tratados térmicamente en una solución NS4.



**Tabla 2** Datos Tafel de las curvas de la figura 2

Muestra	Ba (mV)	Bc (mV)	Io(A/cm <sup>2</sup> )	Eo (V)	MPY
API X70	198.64	7.00E+06	4.38E-05	-0.57406	0.24824
NiP-STT	232.18	183.7	1.19E-06	-0.33191	0.0067557
NiP-200°C	626.9	494.72	1.23E-05	-0.25728	0.69732
NiP-400°C	685.62	470-47	8.88E-05	-0.18165	0.50327

El efecto del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión de los depósitos se observa claramente ya que la tendencia que siguen los valores de densidad de corriente es aumentar conforme la temperatura de tratamiento térmico se incrementa lo cual indica que el procesamiento térmico induce cambios estructurales en los recubrimientos que los hace menos resistentes a la degradación en ambos medios corrosivos empleados debido a la presencia de mayor cantidad de precipitados activos en la matriz metálica (Bubbico, Celata, D'Annibale, Mazzarotta, & Menale, 2015; Chintada, Koon, & Raju Bahubalendruni, 2021)

Los resultados obtenidos del análisis de las curvas de polarización confirman que la presencia del depósito Ni-P binario mejora significativamente, las propiedades de resistencia a la corrosión en la superficie del acero base, los cuales actúan como una barrera que no permite la difusión del oxígeno hacia el sustrato, así como también por su naturaleza preferencialmente amorfa que se encuentra limitada de zonas de alta energía como lo son los límites de grano. Así mismo se observa que tratamientos térmicos por arriba de los 400°C, induce cambios significativos en el comportamiento electroquímico en ambos depósitos, presentando menor resistencia a la degradación en comparación que sus análogos amorfos. Los sustratos de acero con depósitos binarios NiP presentan zonas dañadas, confirmando de esta manera las lecturas obtenidas de las curvas de polarización. Se observa principalmente el tipo de corrosión en modo por picadura

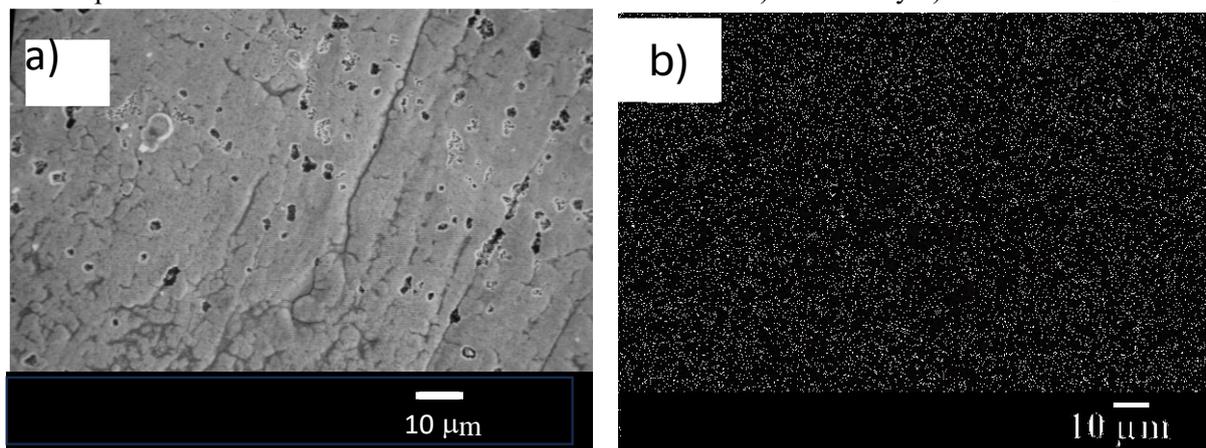
#### **Caracterización de los sustratos sometidos a corrosión.**

En la Figura 4 (a y b) se muestran las probetas después del ensayo corrosivo de los sustratos con recubrimiento Ni-P en ambos medios corrosivos. La figura 4a corresponde a los sustratos con recubrimiento Ni-P evaluados en una solución NS4 en donde se muestra que la degradación de estas superficies se genera principalmente por corrosión por picadura, es decir, el daño no guarda una relación

uniforme en toda la superficie se puede observar picaduras de geometría semiesférica y además picaduras que van más a fondo de la superficie presenta además una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano por el ataque químico sufrido. De igual manera en la figura 4b se muestra el recubrimiento NiP evaluado en un medio NS4-Na<sub>2</sub>S, se tiene evidencia de la formación de una película densa porosa de productos de corrosión, que tomando en consideración lo reportado en la literatura este tipo de película porosa se forma por la presencia de sulfuros en la solución (Pessu, Barker, Chang, Chen, & Neville, 2021). La composición química que se reporta es la siguiente: Fe (88.14%), O (6.05%), C (4.58%), y Mn (%1.23). Dicha capa porosa se caracteriza por tener una forma de esponja. (Królikowski et al., 2006; Li, Zheng, Xiao, Chen, & Zhu, 2023). Debido a las características de la capa que se forma no protege a la superficie del ataque del electrolito, debido a ello se incrementa la densidad de corriente y el potencial de corrosión se desplaza a valores más negativos. En este contexto Shoesmith y Taylor, proponen el siguiente mecanismo para la formación de la película porosa de productos de corrosión.  $H_2S + Fe + H_2O \leftrightarrow FeS_2 + 2H + H_2O$ . (Shoesmith, Taylor, Bailey, & Owen, 1980). Sin embargo, por las características de estabilidad de la sal de sulfuro de hierro II, ya que es metaestable, puede volver a formarse el H<sub>2</sub>S, cuando el sistema se encuentra en medio ácido.

#### Figura 4

Daño superficial en los sustratos inmersos en solución NS4 de: a) Ni-P-NS4 y b) Ni-P-NS4-Na<sub>2</sub>S



#### CONCLUSIONES

Del análisis de las curvas de polarización de los experimentos de corrosión efectuados en una solución sintética NS4 se desprende que el orden descendente de reactividad de resistencia a la corrosión se presentó de la siguiente manera: Ni-9.3P-NS4 y Ni-P-NS4-Na<sub>2</sub>S, API X70, donde el contenido de azufre

disminuye la resistencia a la corrosión de los depósitos metálicos. La disminución en la resistencia a la corrosión se debe principalmente al incremento en la formación de celdas activas/pasivas por la presencia de precipitados de Ni, Ni<sub>3</sub>P, las cuales aceleran el ataque agresivo del medio salino

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Agarwala, R. C., & Agarwala, V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana*, 28(3), 475-493. doi:10.1007/BF02706445
- Anık, M., & Körpe, E. (2007). Effect of alloy microstructure on electroless NiP deposition behavior on Alloy AZ91. *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4702-4710. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.10.003>
- Bubbico, R., Celata, G. P., D'Annibale, F., Mazzarotta, B., & Menale, C. (2015). Experimental analysis of corrosion and erosion phenomena on metal surfaces by nanofluids. *Chemical Engineering Research and Design*, 104, 605-614. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.004>
- Chang, Y.-Y., & Wang, D.-Y. (2005). Corrosion behavior of electroless nickel-coated AISI 304 stainless steel enhanced by titanium ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2187-2191. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.118>
- Chintada, V. B., Koon, R., & Raju Bahubalendruni, M. V. A. (2021). State of Art Review on Nickel-Based Electroless Coatings and Materials. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 7(4), 134. doi:10.1007/s40735-021-00568-7
- Cui, G., Li, N., Li, D., Zheng, J., & Wu, Q. (2006). The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel-phosphorus black coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200(24), 6808-6814. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.10.015>
- Królikowski, A., Karbownicka, B., & Jaklewicz, O. (2006). Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*, 51(27), 6120-6127. doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.070>
- Lelevic, A., & Walsh, F. C. (2019). Electrodeposition of NiP alloy coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*, 369, 198-220. doi:<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.055>



- Li, X., Zheng, Z., Xiao, X., Chen, J., & Zhu, C. (2023). Corrosion Behavior of Ni–Mo Coatings Prepared by Different Electrodeposition Methods in Na<sub>2</sub>S Solution. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 97(12), 2846-2854. doi:10.1134/S0036024423120300
- Mimani, T., & Mayanna, S. M. (1996). The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electroless Ni–P alloys in acidic media. *Surface and Coatings Technology*, 79(1), 246-251. doi:[https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02446-8](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02446-8)
- Pessu, F., Barker, R., Chang, F., Chen, T., & Neville, A. (2021). Iron sulphide formation and interaction with corrosion inhibitor in H<sub>2</sub>S-containing environments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109152. doi:<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109152>
- Shoesmith, D. W., Taylor, P., Bailey, M. G., & Owen, D. G. (1980). The Formation of Ferrous Monosulfide Polymorphs during the Corrosion of Iron by Aqueous Hydrogen Sulfide at 21°C. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(5), 1007. doi:10.1149/1.2129808
- Tian, M., Jian, Z., Chang, F., & Hai, R. (2023). Properties of electroless thick nickel–phosphorus coating on SiCp/Al composite surface in acidic conditions. *Journal of Materials Science*, 58(4), 1886-1904. doi:10.1007/s10853-022-08127-2

