

(12)

## SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **17/01/2014** (51) Int. Cl: **C21D 9/00** (2006.01)  
**C22C 19/00** (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: **06/07/2012**  
(21) Número de solicitud: **2012007919** **C22C 38/08** (2006.01)

(71) Solicitante:  
**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO  
TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA S.C.  
PARQUE TECNOLOGICO QUERETARO SANFANDILA  
76703 QUERETARO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):  
**YUNNY MEAS VONG  
El Carmen No. 113 Queretaro 76168 MX  
GUY STREMSDOERFER  
GABRIEL TREJO CORDOVA  
JUAN RAMON LOPEZ LOPEZ**

(74) Representante:  
**CLAUDIA RIOS ALVAREZ  
Camino a Los Olvera No. 44 Corregidora Queretaro  
76904 MX**

(54) Título: **BAÑO ELECTROLÍTICO DE NIQUEL CON ADITIVO DE SAMARIO Y MÉTODO PARA USAR EL MISMO.**

(54) Title: **ELECTROLYTIC BATH OF NICKEL WITH SAMARIUM ADDITIVE AND METHOD FOR USING THE SAME.**

(57) Resumen

La presente invención consiste en la preparación del baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) y Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), que permite depositar electrolíticamente el níquel sobre un sustrato de aceros inoxidable. Las pruebas de evaluación de la resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización, impedancia electroquímica y cámara de niebla salina permiten confirmar que los electrodepositos de Níquel (Ni) obtenidos a partir de este baño electrolítico presentan resistencia a la corrosión de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas, debido que este recubrimiento muestra una microestructura muy compacta y a la presencia de Samario en el recubrimiento incorporado durante el proceso de electrodeposición.

(57) Abstract

The present invention consists in the preparation of an electrolytic bath of nickel sulfamate ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) and Samarium sulfate ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), for electrolytically depositing nickel over a substrate of a stainless steel substrate. The tests for evaluating the corrosion resistance by polarization curves, electrochemical impedance and saline fog camera allow the nickel electrodeposits obtained from said electrochemical bath to confirm the corrosion resistance of 6200 hours, since this coating shows a substantially compact microstructure, against the presence of Samarium in the coating incorporated during the electrodeposition process.

# BAÑO ELECTROLÍTICO DE NÍQUEL CON ADITIVO DE SAMARIO Y MÉTODO PARA USAR EL MISMO

5

## CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el proceso de recubrimiento de níquel sobre sustrato de acero o acero inoxidable; considerando que para la obtención de dicho recubrimiento se utilice una nueva composición de baño electrolítico de Níquel (Ni) que incluya al Samario (Sm) como aditivo.

Asimismo, la presente invención se refiere a la mejora en el acabado superficial en los electrodeósitos de níquel al depositar el níquel en su forma cristalina.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al incremento de la resistencia a la corrosión en las piezas de acero o acero inoxidable con recubrimiento de Níquel (Ni) electro depositado por este método.

## OBJETIVOS DE LA INVENCION

El primer objetivo de la presente invención es proveer un baño electrolítico de níquel que contiene Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) y Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) para facilitar su control y/o aplicación sobre sustratos de acero o acero inoxidable.

El segundo objetivo de la presente invención es proveer un baño electrolítico de níquel para obtener un electrodepósito de níquel con resistencia a la corrosión de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas de exposición a la prueba de Cámara de Niebla Salina.

- 5 El tercer objetivo de la presente invención es proveer un baño electrolítico de níquel para obtener un electrodepósito de níquel que conserve la estructura cristalina, que presente una morfología más compacta y de menor porosidad.

## 10 ANTECEDENTES

Es bien conocido que los recubrimientos electrolíticos, también llamados electrodepósitos, consisten en el depósito de capas finas de algún metal sobre un sustrato o metal base, al sumergirlo en una solución de iones metálicos (electrolito). Existen varios tipos de recubrimientos electrolíticos entre los que podemos  
15 mencionar el cromado, zincado y el niquelado; la aplicación de estos recubrimientos electrolíticos tiene el objetivo de obtener una mejora estética en el sustrato o una protección contra la corrosión por exposición al medio ambiente.

Los recubrimientos de níquel obtenidos por electrodeposición son ampliamente utilizados a nivel industrial debido a que ofrecen una alternativa de protección contra  
20 la corrosión y resistencia al desgaste a partir de un proceso relativamente económico. Las propiedades de estos recubrimientos, como la resistencia a la corrosión, son afectadas por su morfología, microestructura, contenido de impurezas metálicas, tamaño de grano y porosidad, como describe Jack W. Dini (1993) en  
25 "Electrodeposition" The Materials Science of Coatings and Substrates" por en Noyes Publications, New Jersey USA. Las características de los recubrimientos de níquel dependen ampliamente de la composición del baño electrolítico, densidad de corriente, pH, temperatura y aditivos.

De lo ya conocido, el uso de los baños electrolíticos de Níquel (Ni) a los cuales se adiciona Fósforo (P) forman recubrimientos amorfos con contenido de una aleación de Níquel-Fósforo (Ni-P) que presentan una excelente resistencia a la corrosión y al desgaste; por lo que se utiliza ampliamente en los campos de maquinaria, automoción, electrónica, semiconductores y otros; sin embargo, al adicionar Fósforo (P) en estos baños electrolíticos se debe controlar cuidadosamente su contenido, ya que a mayor contenido de Fósforo (P) en el recubrimiento, se torna más quebradizo y con una pobre unión con el sustrato; a menor contenidos de fósforo en el recubrimiento, mejoran las propiedades mecánicas del recubrimiento, pero no se puede formar la estructura amorfa, por lo que muestra una pobre resistencia a la corrosión.

De los procesos conocidos para obtener electrodepositos de Níquel (Ni), también se utiliza en gran escala el conocido como baño Watts de níquel modificado, las sales utilizadas con más frecuencia son el Sulfato de Níquel ( $\text{NiSO}_4$ ), como la principal fuente de iones, y el Cloruro de Níquel ( $\text{NiCl}_2$ ) por su efecto despasivizante que hace activa la superficie de depósito de los iones de cloro sobre los ánodos de níquel. Los recubrimientos formados a partir de soluciones tradicionales a base de sulfatos, presentan mayor tensión en su estructura lo que provoca una falta de adherencia a los sustratos. A estos baños electrolíticos se puede adicionar Ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) ya que tiene la función de amortiguador (sustancia buffer) y reduce la formación de defectos como los depósitos no homogéneos o presencia de zonas oscuras en la superficie, generados por la acidificación de dicha solución debida al exceso de iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ).

Derivado de la complejidad en el control de los baños electrolíticos de Níquel conocidos, se han buscado alternativas que puedan simplificar su control y aplicación sin afectar las propiedades de los electrodepositos obtenidos e inclusive, tratando de mejorarlas.

Como resultado de búsqueda de documentos, se encuentran referencias sobre desarrollos que incorporan al Níquel (Ni) otros elementos, creando aleaciones entre ellos con la finalidad de incrementar la resistencia a la corrosión, como refiere la Patente Española ES 2 359 994 T3; o bien especifican diversas composiciones de aleaciones que incluyen en Níquel (Ni) y algún elemento del grupo de las tierras raras como el Lantano (La) (WO-A-2003/018856, EP-A-1368504, ES 2 342 277 T3), lo cual difiere de la presente invención ya que en ésta no se consideran cambios en la composición del sustrato de acero o acero inoxidable.

Existen también referencias sobre invenciones que proponen la mejora de los baños electrolíticos utilizados para obtener electrodepositos de Níquel (Ni) y sus aleaciones; mediante la utilización de metal alcalino, metal alcalinotérreo, amonio y sales de amonio sustituido de alquilo y alcanol ácido sulfónico, señalado en la Patente US 6 248 228, diferenciándose de la presente invención al no incorporar aditivos del grupo de tierras raras, específicamente Samario (Sm).

De la revisión bibliográfica se han encontrado referencias sobre el uso de estas tierras raras en los recubrimientos cuyas aplicaciones están enfocadas a la mejora en las propiedades magnéticas de las mismas, como se describe en las Patentes US 2009/0212893, US 2007/0160863, EP 1 734 539, KR 10-2007-0030745.

Aquellas aplicaciones enfocadas a los electrodepositos de Níquel que consideran la incorporación de partículas de compuestos de tierras raras, incluyen el desarrollo de un procedimiento para obtener un compuesto de Níquel y Óxido de cerio (Ni-CeO<sub>2</sub>) que consiste en electrodepositar simultáneamente el metal y el óxido a partir de un baño electrolítico conteniendo iones de níquel y de cerio sin la adición de partículas de Óxido de Cerio (CeO<sub>2</sub>) como señala H. Hasannejad y otros (2011) en "EIS study of nano crystalline Ni-cerium oxide coating electrodeposition mechanism", Journal of Alloys and Compounds 509. Págs. 1924–1930; el electrodeposito obtenido mejora propiedades como resistencia al desgaste y a la corrosión, como describe S.T. Arun y otros (2006) en "Synthesis and properties of electrodeposited Ni/ceria nanocomposite coatings", Surface & Coatings Technology 200 Págs. 6871–6880 y

Baolei Han y otros (2008) en "Tribological and anti-corrosion properties of Ni–W–CeO<sub>2</sub> coatings against molten glass", *Surface & Coatings Technology* 202 Págs. 3251–3256; sin embargo, la posibilidad de obtener un codepósito homogéneo en la matriz principal de Níquel es muy complicada, debido a que depende de factores  
5 como tamaño de partícula y la distribución uniforme en el electrolito empleado.

La patente coreana CN102041492 especifica un método para obtener un recubrimiento con una aleación de Níquel-Cobalto-Fierro-Fósforo y utilizando además una sal de tierras raras como el Cerio (Ce), el Lantano (La), el Ytrio (Y). Además de que la citada patente no especifica el uso de sales de Samario (Sm), en  
10 la presente invención el baño electrolítico no considera la adición de otros metales diferentes al Níquel y al Samario.

En la patente coreana CN1876897 se especifica el uso de sales de las tierras raras sales con la finalidad de trabajar a mayores densidades de corriente que permita una mayor velocidad en la obtención del recubrimiento de níquel sobre sustratos porosos;  
15 mientras que uno de los objetivos de la presente invención es proveer un baño electrolítico de níquel para obtener un electrodepósito de níquel que conserve la estructura cristalina, que presente una morfología más compacta y de menor porosidad.

Asimismo, se refiere el efecto del uso de Óxido de Lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en combinación  
20 con la aleación Níquel-Cromo-Boro-Silicio (NiCrBSi) comercialmente disponible (EWAC 1004EN) como recubrimiento en sustratos de acero, como señala S.P. Sharma y otros (2009) en "Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure, hardness and abrasive wear behavior of flame sprayed Ni base coatings en *Journal of Wear* 267. Págs. 853-859; en el cual el método de aplicación de recubrimiento es diferente ya  
25 que se utiliza un método de aspersion conocido como recubrimiento por aspersion térmica (flame spray coating).

Además, existen referencias de Edgar J. Ruiz, y otros (2006) en "Mechanism of the electrochemical deposition of samarium-based coatings", *Electrochimica Acta* 52 Págs. 914–920, acerca del mecanismo de deposición del Samario sobre sustratos de

acero o aluminio, demostrando la formación de películas de Samario sobre las superficies metálicas o no metálicas. Adicionalmente, como señala I.Mercado y otros (April-June 2006) en "Samarium pretreatment approach for improved organic coating performance of steel and copper substrates" en Journal of Applied Surface Finishing, Vol. 1, No. 2, Págs.174-181, el pretratamiento de sustratos de cobre y acero con soluciones samario antes de aplicar revestimientos de pintura o laca mejora la resistencia a la corrosión en el recubrimiento final. En la Patente Mexicana MX 210992 se describe el Procedimiento para el Uso del Samario como protector del acero o aceros inoxidables contra la corrosión; en el cual la forma de depositar el Samario en la superficie de un metal, consiste en poner en contacto directamente al metal con una solución conteniendo sales de Samario, por el método de inmersión o de aspersión.

Como se ha descrito, existen diversas la composiciones de los baños electrolíticos para obtener electrodepositos de níquel, que consideran la presencia de compuestos como el Fósforo (P) en su composición con la finalidad de obtener recubrimientos amorfos; o bien el uso de tierras raras como pretratamiento del electrodepositos de Níquel, para incrementar la resistencia a la corrosión.

La presente invención consiste en una nueva composición del baño electrolítico utilizando como fuente principal de iones de níquel al Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) e incorporando Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). De esta manera esta nueva composición permite que el método para la obtención del electrodeposito de Níquel integre en una sola etapa al Samario (Sm) para que actúe como inhibidor de la corrosión, reduce el número de etapas necesarias para obtener el electrodeposito, conserva la estructura cristalina del Níquel (Ni) y logra una protección contra la corrosión de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas de exposición en la prueba de Cámara de Niebla Salina.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

A diferencia de lo descrito en el estado de la técnica, la presente invención consiste en la composición un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), al que se le añade un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico) comercialmente disponible, Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) y Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y el método para la obtención de los electrodepuestos de níquel a partir de este baño electrolítico.

El electrodeposito obtenido conserva la estructura cristalina del níquel tal como se muestra en los análisis realizados por medio de microscopía electrónica (y Difracción de Rayos X).

Con la presente invención se demuestra además que los electrodepuestos de níquel obtenidos muestran un incremento en la resistencia a la corrosión la cual fue evaluada mediante las técnicas de curvas de polarización e impedancia electroquímica. Los resultados indican que el recubrimiento obtenido a partir de un baño electrolítico con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), equivalente a  $12.28 \times 10^{-3}$  M de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) presenta un tamaño de grano de 24.4 Nanómetros (nm), es decir, depósito a nivel de nanopartículas.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las figuras que se anexan se explican de la siguiente manera:

- La Figura 1a (— —), muestra la Curva de polarización obtenida en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % para el sustrato de acero o acero inoxidable. El eje X muestra el Potencial del electrodo (V vs SCE) y el eje Y muestra la intensidad de corriente como el  $\text{Log } j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).



- La Figura 1b (— •• —), muestra la Curva de polarización obtenida en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % para el electrodeposición de Níquel (Ni) preparado a partir de un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) sin adición de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). El eje X muestra el Potencial del electrodo (V vs SCE) y el eje Y muestra la intensidad de corriente como el  $\text{Log } j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).  
5
- La Figura 1c (••••) muestra la Curva de polarización obtenida en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % para el electrodeposición de Níquel (Ni) preparado a partir de un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) con adición de 3 g/L de, equivalente a  $4.09 \times 10^{-3}$  M de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). El eje X muestra el Potencial del electrodo (V vs SCE) y el eje Y muestra la intensidad de corriente como el  $\text{Log } j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).  
10
- La Figura 1d (— • —) muestra la Curva de polarización obtenida en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % para el electrodeposición de Níquel (Ni) preparado a partir de un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) con adición de 3 g/L de, equivalente a  $4.09 \times 10^{-3}$  M de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). El eje X muestra el Potencial del electrodo (V vs SCE) y el eje Y muestra la intensidad de corriente como el  $\text{Log } j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).  
15  
20
- La Figura 1e (————) muestra la Curva de polarización obtenida en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % para el electrodeposición de Níquel (Ni) preparado a partir de un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) con adición de 9 g/L de, equivalente a  $12.28 \times 10^{-3}$  M de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). El eje X muestra el Potencial del electrodo (V vs SCE) y el eje Y muestra la intensidad de corriente como el  $\text{Log } j$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ).  
25
- En la figura 2 se muestran los resultados obtenidos por exposición en cámara de niebla salina para el recubrimiento de Níquel (Ni) en ausencia y presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en diferentes concentraciones.  
30
- La Figura 3a muestra el Espectro de difracción de rayos X para electrodeposiciones de Níquel (Ni) sin adición de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

- La Figura 3b muestra el Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos de Níquel (Ni) con adición de 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).
- 5 – La Figura 4a muestra el Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos de Níquel (Ni), obtenido a partir de una disolución con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), sin exposición a la prueba de cámara de niebla salina.
- La Figura 4b muestra el Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos  
10 de Níquel (Ni), obtenido a partir de una disolución con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), después de la exposición a la prueba de cámara de niebla salina por un periodo de 96 horas.
- La Figura 4c muestra el Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos  
15 de Níquel (Ni), obtenido a partir de una disolución con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), después de la exposición a la prueba de cámara de niebla salina por un periodo de 240 horas.
- La figura 5a muestra la morfología de la superficie del electrodepósito de Níquel  
20 (Ni) en ausencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).
- La figura 5b muestra la morfología de la superficie del electrodepósito de Níquel (Ni) en presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).
- 25 – La figura 5c muestra la imagen obtenida por Microscopia de barrido electrónico (SEM) del corte transversal para el electrodepósito de Níquel (Ni) en ausencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).
- La figura 5d muestra la imagen obtenida por Microscopia de barrido electrónico  
30 (SEM) del corte transversal para el electrodepósito de Níquel (Ni) en presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En la presente invención consiste en la composición un baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), con concentración de 400 a 410 g/L, al que se le añaden de 3 a 6 mL/L de un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico), que es  
5 comercialmente disponible con la finalidad de liberar las burbujas de Hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), y de 0.06 a 0.08 g/L de Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) para evitar la formación de picaduras o cavernas en el depósito. Posteriormente se le agrega el Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y se ajusta el Potencial de hidrógeno ( $\text{pH}$ ) =  $2.5 \pm 0.5$ , con Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) y Carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$ ).

10 El método para obtener el electrodeposición de níquel consiste en:

1. Tratar las placas de acero por inmersión en una disolución alcalina de 60 a 70 g/L de Hidróxido de Sodio ( $\text{NaOH}$ ) a  $80^\circ\text{C}$  durante 10 minutos
2. Llevar a cabo un ataque ácido a las placas de acero por inmersión en una disolución de Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) en concentración de 30 g/L durante 10  
15 segundos.
3. Realizar el electrodeposición de Níquel a las placas de acero por inmersión en el baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) materia de la presente invención, a una temperatura de  $55^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ , un tiempo de aproximadamente 20 minutos y una densidad de corriente de  $30 \text{ mA/cm}^2$ , empleando como ánodo  
20 níquel electrolítico de alta pureza y como cátodo las placas de acero.
4. Enjuagar con agua desionizada y secar al aire a temperatura ambiente
5. Llevar a cabo las pruebas de caracterización de los electrodepositos de níquel obtenidos.

Las pruebas de caracterización de los electrodepositos de níquel, incluyeron Curvas  
25 de polarización, Microscopia de barrido electrónico (SEM) de la superficie y del corte transversal, Difracción de rayos X y Prueba de exposición a la cámara de niebla salina; obteniendo los siguientes resultados:

### Curvas de Polarización:

Se caracterizó el electrodeposición obtenido mediante las curvas de polarización realizadas en régimen potenciodinámico empleando un potenciostato marca PAR® 263<sup>a</sup> y una celda de tres electrodos marca PAR® K0235 usando como electrodo auxiliar una malla de platino y un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia. Las mediciones de resistencia a la corrosión se efectuaron en una disolución de Cloruro de Sodio (NaCl) al 5 % a una temperatura de 25°C y una velocidad de barrido de 0.17 mV/s. Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron a potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz y una amplitud de 10 mV empleando un potenciostato marca PARSTAT® 2273.

Con base en las curvas de polarización para el recubrimiento obtenido a diferentes concentraciones de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) mostradas en las Figuras 1c (1 g/L de Sulfato de Samario), 1d (3 g/L de Sulfato de Samario) y 1e (9 g/L de Sulfato de Samario), se observó que el recubrimiento de Níquel (Ni) con presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) presentó un potencial de corrosión más positivo que el valor que presentó un recubrimiento de Níquel (Ni) obtenido en ausencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Figura 1b). El potencial de corrosión presentó variaciones menores a 20 mV a diferentes valores de concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), en el rango de 1 a 9 g/L.

En la tabla 1 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización. La densidad de corriente de corrosión ( $j_{\text{corr}}$ ) fue calculada del intercepto, al potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), de la pendiente de Tafel para la reacción anódica y el potencial de picadura fue estimado a partir de la curva de polarización. Se observó una disminución considerable de la densidad de corriente de corrosión con el incremento de la concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en el baño electrolítico. A partir de una concentración de 3 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), la densidad de corriente de corrosión es menor a  $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (microamperios por centímetro cuadrado) y un valor de  $0.074 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para una

concentración de 9 g/L. Estos valores son dos órdenes de magnitud menor que el valor estimado para un recubrimiento de Níquel (Ni) obtenido a partir de un baño electrolítico sin Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), que es de  $8.146 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Estos resultados demostraron que la adición del Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) permitió obtener electrodepositos de níquel cuyo potencial crítico de picadura se incrementó con el aumento de la concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), ya que se observó un valor de 0.052 V (volts) y un valor de 0.25 V (volts) para el recubrimiento obtenido en ausencia y en presencia 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) respectivamente.

10

Tabla 1.

Concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )	$E_{\text{corr}}$ (Vvs SCE)	$j_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$E_p$ (Vvs SCE)
Sustrato	-0.698	11.690	--
0 g/L	-0.314	8.146	0.052
1 g/L	-0.156	0.123	0.142
3 g/L	-0.172	0.061	0.210
9 g/L	-0.158	0.074	0.250

#### Microscopia de barrido electrónico (SEM) de la superficie

Se caracterizó el electrodeposito obtenido con un Microscopio de barrido electrónico marca JEOL®-5400LV, en donde se obtuvieron imágenes de la morfología de la superficie del electrodeposito obtenido en presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), como se muestra en la Figura 5b, y se comparó con la morfología del electrodeposito obtenido en ausencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); ambos recubrimientos mostraron granos finos en forma piramidal, se puede apreciar que el recubrimiento obtenido en presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) tiene una superficie ligeramente más homogénea y con menos imperfecciones que el recubrimiento obtenido en ausencia de aditivo.

### Microscopia de barrido electrónico (SEM) del corte transversal

Las imágenes mostradas del corte transversal del electrodepósito mostraron un electrodepósito de níquel más compacto obtenido a partir de un baño electrolítico con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), como se observa en la Figura 5d, en comparación con el electrodepósito de níquel obtenido a partir de un baño electrolítico al que no se agregó Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), como se observa en la Figura 5c.

Asimismo, se verificó que con la incorporación del Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en el baño electrolítico se obtuvo un recubrimiento con un tamaño de grano de aproximadamente 24 nanómetros (nm) y se reveló la microestructura del electrodepósito mediante un ataque ácido con una mezcla de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) 50/50 v/v en base información reportada en bibliografía por J. K. Dennis and T. E. Such (1993) en "Nickel and Chromium plating", Third Edition, Woodhead Publishing Ltd and ASM international. Dicha microestructura mostró un crecimiento columnar característico para electrodepósitos de Níquel (Ni) a partir de un baño electrolítico de sulfamatos, según describe J. J. Kelly y N. Y. C. Yang (2001) en "Electrodeposition of Ni from a Sulfamate electrolyte" Sandia National Laboratories Albuquerque, New Mexico.

### 20 Difracción de rayos X

Se caracterizó el electrodepósito obtenido mediante la técnica de difracción de rayos X empleando un equipo Marca Bruker® AXS D8-Advanced. Se muestran los espectros de difracción de rayos X para los electrodepósitos de Níquel (Ni) en presencia y ausencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) en la Figuras 3a y 3b respectivamente. Considerando los índices de Miller, se observó un decremento en la intensidad del pico (200) y un ligero incremento en la intensidad del pico (111). Los valores de la orientación preferencial y el tamaño de grano (calculado por la ecuación de Scherrer) son tabulados en la tabla 2.

Estos valores mostraron una disminución en la orientación preferencial (200) y una ligera disminución en el tamaño de grano cuando se agregó Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). La disminución en esta orientación preferencial se debe a una estructura más compacta y que conserva la estructura cristalina en el recubrimiento.

- 5 Ambos electrodepuestos presentaron una estructura cristalina con un crecimiento preferencial en el plano (200) seguida del plano (111), esta característica es reportada para electrodepuestos de Níquel (Ni) obtenidos a partir de baños electrolíticos de sulfamatos por Haijun Zhao y otros (2007) en "Microstructure and corrosion behavior of electrodeposited nickel prepared from a sulphamate bath" en
- 10 *Materials Letters* 61 Págs. 1605–1608 y por E. Pompei y otros (2009) en "Electrodeposition of nickel–BN composite coatings" en *Electrochimica Acta* 54. Págs. 2571–2574. Es importante señalar que la caracterización del electrodeposito por difracción de rayos X no permitió evidenciar la presencia de Samario (Sm) en el electrodeposito; sin embargo los espectros de difracción de rayos X obtenidos en el
- 15 recubrimiento después de haber sido sometido a la prueba de exposición en Cámara de Niebla Salina, mostraron una señal atribuida a óxidos de tierras raras, evidenciando con ello la incorporación del Samario (Sm) en el electrodeposito de Níquel (Ni) como se observa en las Figuras 4a y 4b. El mecanismo de incorporación de estos compuestos puede ser similar al reportado previamente para la formación
- 20 de películas de Cerio y Samario, el cual es basado en la generación de iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), en la interface metal disolución, como resultado de la reducción de un precursor soluble sobre la superficie del sustrato. De acuerdo con este mecanismo en una primera etapa los compuestos de tierras raras se incorporan formando hidróxidos y posteriormente pueden ser transformadas en óxidos según
- 25 referencias de Edgar J. Ruiz y otros (2006) en "Mechanism of the electrochemical deposition of samarium-based coatings", en *Electrochimica Acta* 52. Págs. 914–920 y de V. Lair y otros (2011) en "Synthesis and characterization of electrodeposited samaria and samaria-doped ceria thin films" en *Electrochimica Acta* 56. Págs. 4638–4644.

En la Tabla 2 se muestra la Orientación preferencial determinada por la relación de los Índices de Miller ( $I_{(200)} / I_{(111)}$ ) y el tamaño de grano para electrodepositos de Níquel (Ni) obtenidos en ausencia y presencia de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). En todos los casos podemos observar que se conservó la estructura cristalina del Níquel (Ni) en el electrodeposito, tal como se muestra en la Figuras 3a, 3b, 4a, 4b y 4c.

Tabla 2.

Concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )	$I_{(200)} / I_{(111)}$	Tamaño de grano (nm)
0 g/L	6.55	27.3
9 g/L	1.63	24.4

#### Prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina

Se caracterizó el electrodeposito obtenido mediante la prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina bajo la norma ASTM B117 y la norma ISO 10289 en un equipo marca Q-Panel® Q-FOG CCT-600. El criterio para determinar la falla del electrodeposito de níquel fue la presencia del primer punto de corrosión roja (PCR), que definió el inicio de la corrosión en el sustrato, indicando el tiempo de aparición del PCR en la Figura 2. Se observó que la resistencia a la corrosión se incrementó considerablemente con la concentración de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Los resultados mostraron un tiempo de exposición en cámara de niebla salina de aproximadamente a 2300 (dos mil trescientas) horas para el electrodeposito de Níquel obtenido a partir de un baño electrolítico con 3 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) y un tiempo de exposición de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas para electrodepositos de Níquel obtenido a partir de un baño electrolítico con 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en las pruebas curvas de polarización.



Se requiere destacar que la prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina es ampliamente solicitada en las especificaciones de materiales en el sector automotriz y aeronáutico para determinar la resistencia a la corrosión de los materiales; por lo que se manifiesta la importancia en la aplicación industrial de esta invención.

- 5 Con el propósito de ilustrar la composición y método de la presente invención, se muestran los siguientes ejemplos. Los ejemplos son propuestos para ilustrar el método y no son las condiciones límite de la invención.

### EJEMPLOS:

10

#### Ejemplo 1.

En una de las modalidades de la presente invención, se añadió al baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), con concentración de 400 a 410 g/L, de 3 a 6 mL/L de un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico), que es comercialmente disponible con la finalidad de liberar las burbujas de Hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), y de 0.06 a 0.08 g/L de Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) para evitar la formación de picaduras o cavernas en el depósito. Posteriormente se le agregó 1 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) equivalente a  $1.36 \times 10^{-3}$  M, como se muestra los resultados de las curvas de polarización en la Tabla 1 y se ajustó el Potencial de hidrógeno ( $\text{pH}$ ) =  $2.5 \pm 0.5$ , con Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) y Carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$ ). Se obtuvo el electrodepósito por el método descrito que mostró una resistencia a la corrosión de aproximadamente 750 (setecientas cincuenta) horas en la prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina, como se muestra en la Figura 2.

#### 25 Ejemplo 2.

En una de las modalidades de la presente invención, se añadió al baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), con concentración de 400 a 410 g/L, de 3 a 6 mL/L de un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico), que es comercialmente disponible con la finalidad de liberar las burbujas de Hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), y de 0.06 a 0.08 g/L de Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) para evitar la formación de picaduras o cavernas en el depósito. Posteriormente se le agregó 3 g/L de Sulfato de Samario

30

( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) equivalente a  $4.09 \times 10^{-3}$  M, como se muestra los resultados de las curvas de polarización en la Tabla 1 y se ajustó el Potencial de hidrógeno ( $\text{pH}$ ) =  $2.5 \pm 0.5$ , con Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) y Carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$ ). Se obtuvo el electrodepósito por el método descrito que mostró una resistencia a la corrosión de aproximadamente 2500 (dos mil quinientas) horas en la prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina, como se muestra en la Figura 2.

### Ejemplo 3.

En una de las modalidades de la presente invención, se añadió al baño electrolítico de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), con concentración de 400 a 410 g/L, de 3 a 6 mL/L de un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico), que es comercialmente disponible con la finalidad de liberar las burbujas de Hidrógeno ( $\text{H}^+$ ), y de 0.06 a 0.08 g/L de Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) para evitar la formación de picaduras o cavernas en el depósito. Posteriormente se le agregó 9 g/L de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), equivalente a  $12.28 \times 10^{-3}$  M, como se muestra los resultados de las curvas de polarización en la Tabla 1 y se ajustó el Potencial de hidrógeno ( $\text{pH}$ ) =  $2.5 \pm 0.5$ , con Ácido sulfámico ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) y Carbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3$ ). Se obtuvo el electrodepósito por el método descrito que mostró una resistencia a la corrosión de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas en la prueba de exposición a la Cámara de Niebla Salina, como se muestra en la Figura 2.

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia pueda reproducirlo y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo, cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, no obstante, si para la aplicación de estas modificaciones en composición o proceso de manufactura del mismo, se requiere la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dichas composiciones o procesos deberán ser comprendidos dentro del alcance de la presente invención.

## REINVINDICACIONES

La descripción de la invención se considera como una novedad y por lo tanto se reclaman como propiedad lo contenido en las siguientes cláusulas:

1. Método para el tratamiento de las piezas de acero para la obtención de electrodepósito en una solución de Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), con Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), aplicando una corriente en un intervalo de 20 a 30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y una temperatura de 50 a 60°C, con un pH de aproximadamente 2 a 3.
2. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, del tipo que comúnmente comprende la fuente de iones a depositar y sales para hacer conductor el baño electrolítico, **caracterizada** porque dichas fuentes de iones a depositar es Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), siendo sus únicos aditivos un tensoactivo comercial (tensoactivo iónico), Dodecil Sulfato de Sodio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$ ) y Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), teniendo el baño electrolítico un pH de aproximadamente 2 a 3.
3. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la fuente de iones de níquel, es Sulfamato de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ), en una concentración de 400 a 410 g/L.
4. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizada** porque la fuente de iones níquel, en una concentración de específica de 93 a 96 g/L de iones de níquel ( $\text{Ni}^{+2}$ ), equivalente a 1.58 a 1.63 M de iones de níquel ( $\text{Ni}^{+2}$ ).
5. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, de conformidad con la reivindicación 2, **caracterizada** porque el Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) se encuentra en una concentración de  $1.36 \times 10^{-3}$  M a  $12.28 \times 10^{-3}$  M.

6. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, de conformidad con las reivindicación 5, **caracterizada** porque el Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) se encuentra en una concentración específica de 9 g/L, equivalente a  $12.28 \times 10^{-3}$  M.
- 5 7. La composición del baño electrolítico para electrodepositar níquel, de conformidad con las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizada** porque el pH del baño electrolítico es de aproximadamente 2 a 3 y el rango de temperatura es de aproximadamente 50 a 55°C.
- 10 8. Procedimiento para la preparación de la disolución de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), **caracterizado** porque los contenidos de Sulfato de Samario están comprendidos entre  $1.36 \times 10^{-3}$  a  $12.28 \times 10^{-3}$  M de Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

## RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención consiste en la preparación del baño electrolítico de Sulfamato  
5 de Níquel ( $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ) y Sulfato de Samario ( $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), que permite depositar electrolíticamente el níquel sobre un sustrato de aceros o aceros inoxidables.

Las pruebas de evaluación de la resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización, impedancia electroquímica y cámara de niebla salina permiten  
10 confirmar que los electrodepositos de Níquel (Ni) obtenidos a partir de este baño electrolítico presentan resistencia a la corrosión de aproximadamente 6200 (seis mil doscientas) horas, debido que este recubrimiento muestra una microestructura muy compacta y a la presencia de Samario en el recubrimiento incorporado durante el proceso de electrodeposición.

15

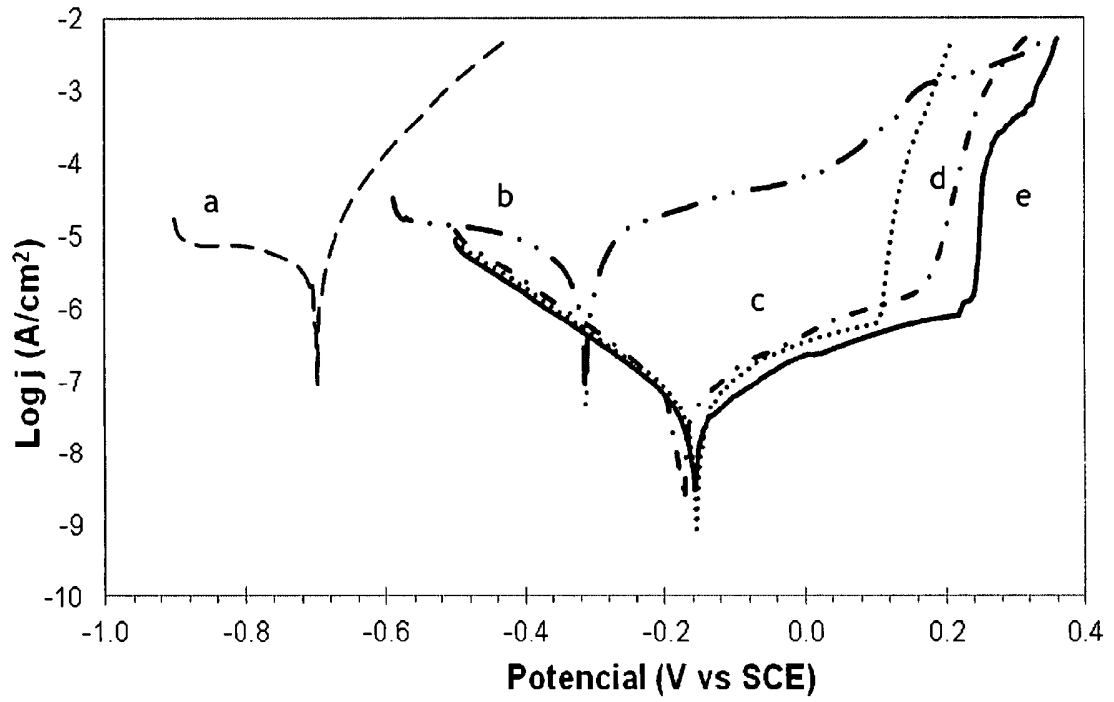


Figura 1

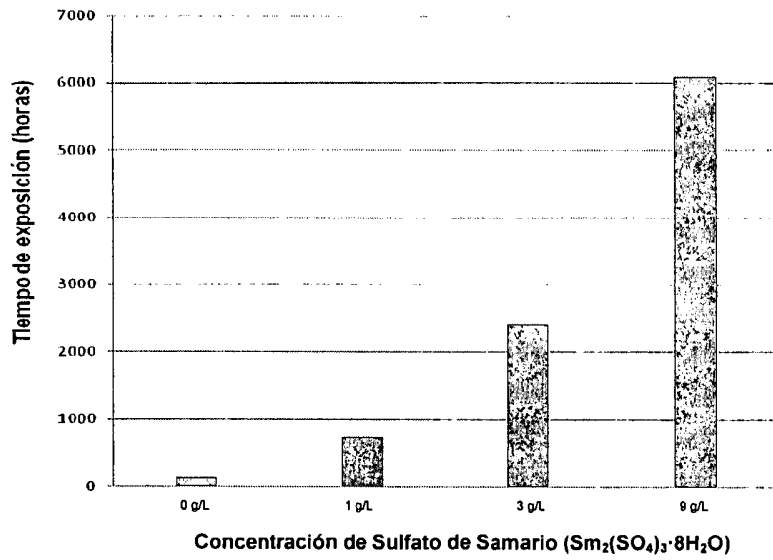


Figura 2

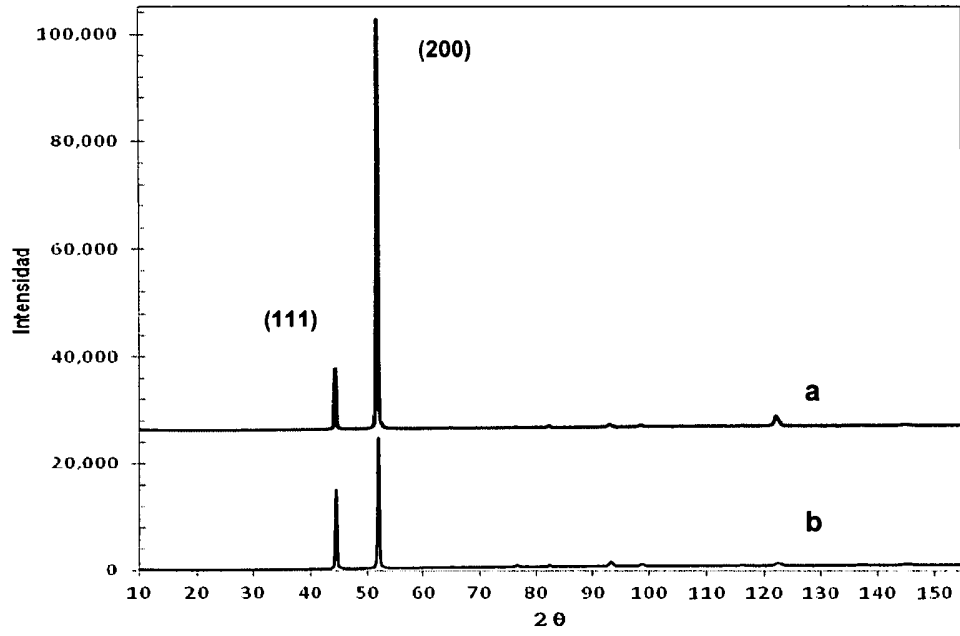


Figura 3

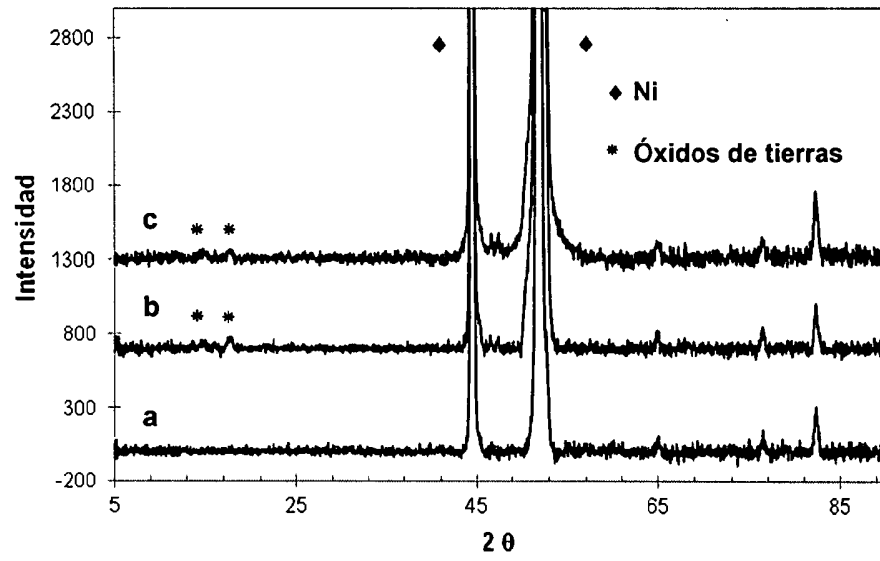
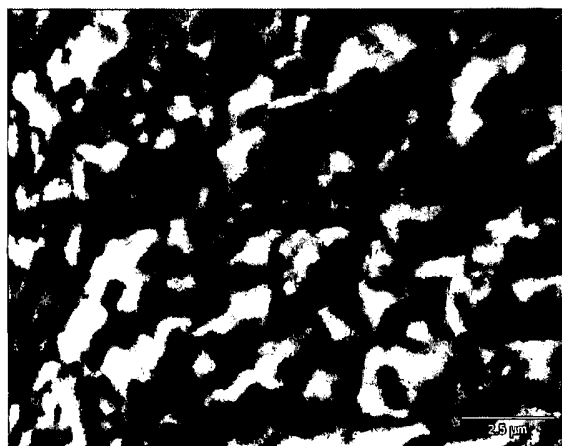
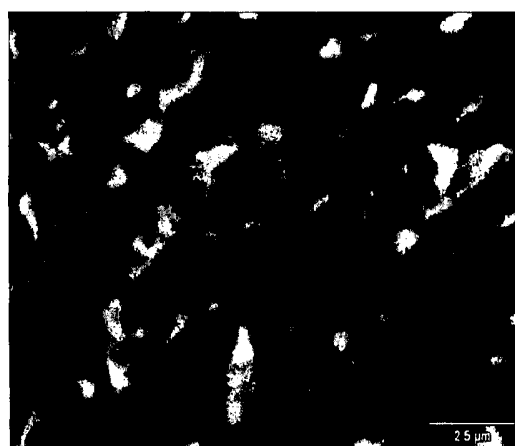


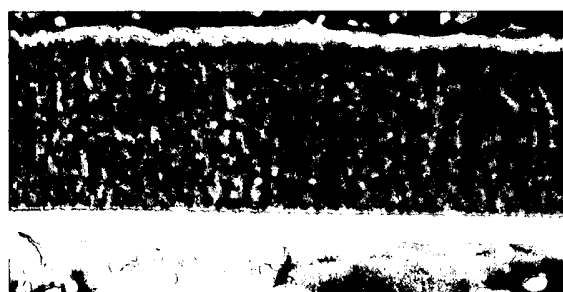
Figura 4



(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 5**