



(11) **MX 2014005468 A**

(12)

## SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: **29/10/2015** (51) Int. Cl: **C25D 3/54** (2006.01)  
**C23C 18/16** (2006.01)  
(22) Fecha de presentación: **29/04/2014**  
(21) Número de solicitud: **2014005468** **C23C 18/54** (2006.01)  
**C25D 15/00** (2006.01)

(71) Solicitante:  
**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.  
Parque Tecnológico Querétaro S/N 76703 PEDRO  
ESCOBEDO Queretaro MX**

(72) Inventor(es):  
**JOSE DE JESUS PEREZ BUENO  
Sanfandila PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX  
YUNNY MEAS VONG  
GABRIEL TREJO CORDOVA  
RAÚL MARTÍN ORTEGA BORGES  
FEDERICO MANRIQUEZ GUERRERO  
ALMA MARTINEZ HERNANDEZ**

(74) Representante:  
**CLAUDIA RÍOS ÁLVAREZ  
Camino a los Olvera No.44 Corregidora Queretaro  
76904 MX**

(54) Título: **BAÑO ELECTROLÍTICO PARA ELECTRODEPOSITAR UN COMPOSITO NÍQUEL-FÓSFORO-CARBURO DE SILICIO (NI-P-SIC) Y METODO PARA SU USO.**

(54) Title: **ELECTROLYTIC BATH FOR DEPOSITING A NICKEL-PHOSPHORUS-SILICON CARBIDE COMPOSITE (NI-P-SIC) AND METHOD FOR USING SAME.**

(57) Resumen

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para obtener recubrimientos de compuesto Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC), en combinación con un tratamiento térmico; como posible sustituto de los recubrimientos de Cromo duro conocidos. El método para obtener recubrimientos duros Ni-P-SiC contempla los siguientes pasos: a) adicionar iones Fósforo ( $P^{3+}$ ) a un baño electrolítico que contenga sales de Níquel (Ni) disueltas, b) adicionar al baño electrolítico nanopartículas de SiC suspendidas en un compuesto polietoxilado, c) Llevar a cabo la electrodeposición del recubrimiento compuesto metálico Ni-P-SiC aplicando densidad de corriente directa, d) Efectuar un post-tratamiento térmico al recubrimiento que incrementa la dureza hasta aproximadamente 1000 HV. El tratamiento térmico permite la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel (Ni3P) y elimina el Hidrógeno absorbido en el recubrimiento.

(57) Abstract

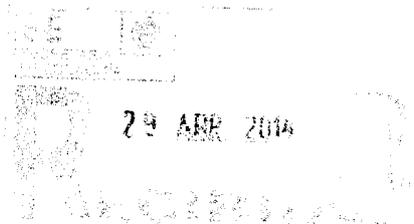
The invention relates to the use of an electrolytic bath for obtaining composite coatings containing nickel, phosphorus and silicon carbide (Ni-P-SiC), along with a thermal treatment, as a possible substitute of current hard Chromium coatings. The method for producing hard Ni-P-SiC comprises the following steps: a) adding  $P^{3+}$  ions to an electrolytic bath containing dissolved Ni salts, b) adding to the electrolytic bath nanoparticles of SiC suspended in a polyethoxylated compound, c) electrodepositing the metal composite coating containing Ni-P-SiC by applying direct-current density, d) performing a thermal post-treatment to the coating which increases the hardness up to 1000HV, approximately. The thermal treatment allows the intermetallic compound of Ni3P to be formed, also removing the hydrogen absorbed by the coating.

29 MAR 2014

**BAÑO ELECTROLÍTICO PARA  
ELECTRODEPOSITAR UN COMPOSITO  
NÍQUEL-FÓSFORO-CARBURO DE SILICIO  
(Ni-P-SiC) Y MÉTODO PARA SU USO**

**CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN**

10 La presente invención se relaciona con la industria de los  
recubrimientos electrolíticos. Más específicamente se  
relaciona con una composición de un baño electrolítico para  
obtener recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo  
de Silicio (Ni-P-SiC) y en particular al uso de un compuesto  
15 polietoxilado como surfactante para obtener una composición  
homogénea de Carburo de Silicio (SiC) en todo el espesor de  
los recubrimientos, que en combinación con un post-  
tratamiento térmico incrementan la dureza de los  
recubrimientos, medida como Dureza Vickers (HV), entre 900  
20 y 1500 HV.



## OBJETIVOS DE LA INVENCION

El principal objetivo de la presente invención es el de proporcionar un baño electrolítico para obtener, por electrodeposición, recubrimientos de composito de Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) de composición homogénea.

El segundo objetivo de la presente invención es el de proporcionar un baño electrolítico para obtener recubrimientos de composito de Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) que, en combinación con un post-tratamiento térmico, permita formar recubrimientos Ni-P-SiC, que presenten características similares o mejores a las del Cromo duro en relación con su dureza.

15

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los recubrimientos de Cromo duro se utilizan ampliamente en diferentes industrias como la automotriz y aeronáutica debido a que estos recubrimientos tienen alta dureza y resistencia al desgaste, lo que permite incrementar la vida útil de los componentes mecánicos. Sin embargo, los procesos de galvanoplastia para obtener recubrimientos de Cromo duro generan Cromo hexavalente que es bien conocido que es un

20

agente cancerígeno. Esto ha motivado un creciente interés en el desarrollo de recubrimientos que permitan reemplazar a los de cromo duro pero que sean más amigables con el medio ambiente, no cancerígenos y con características similares o mejores a las de Cromo duro.

En este sentido los recubrimientos de Níquel (Ni) y sus aleaciones Níquel-Manganeso (Ni-Mn), Níquel-Tungsteno (Ni-W) y Níquel-Carburo de Silicio (Ni-SiC) se han presentado como una alternativa real. Recubrimientos Ni-SiC pueden ser obtenidos a partir de baños electrolíticos a base de sulfamatos, como se describe en los documentos de patente CN101302643A, DE19748926A1, GB1452780A y US7468122B2; o a partir de baños electrolíticos a base de sulfatos, como se señala en los documentos de patente CN101392400A, CN101358374A, CN1435514A y CN1683600A. Es bien conocido que la dureza observada en los recubrimientos de cromo duro es de aproximadamente 1000 HV, por lo que la dureza de los recubrimientos desarrollados en los documentos referidos, que es alrededor de 600 HV, aún no logra igualar a la del cromo duro.

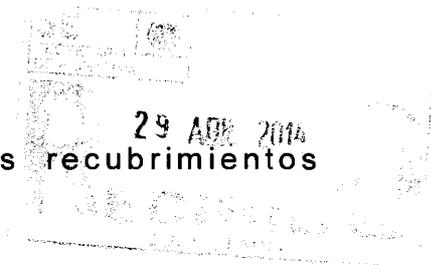
Otras alternativas se han enfocado en el desarrollo de los compositos de Níquel-Boro (Ni-B) obtenidos por el método de *electroless* referido en los documentos de patente US5124007A y US6319308B1; así como el de los compositos

Níquel-Fósforo (Ni-P), los cuales pueden ser obtenidos por el método de electrodeposición, como se refiere en el documento JPB56-18080, así como por el método de *electroless* como se señala en el documento de patente CN1644763A. De estos desarrollos se ha encontrado que el Boro (B), Fósforo (P) o tungsteno (W) incrementan la dureza de los recubrimientos por formación de compuestos intermetálicos.

Recientemente se han desarrollado los compositos ternarios Ni-P-nanopartícula inerte; donde la nanopartícula inerte puede ser algún Carburo como el Carburo de Tungsteno (WC) referido en el documento de patente US6699379B1 o el Carburo de Silicio (SiC).

Para el caso del Carburo de Silicio (SiC), los compositos Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) son formados principalmente por el método *electroless* como se ha descrito en los documentos de patente CN101050525A, CN101665930B, CN101302614A, CN1136089A, EP2507406A2, CN1332270A. Estos recubrimientos alcanzan durezas hasta de 1000 HV; sin embargo, debido a que la deposición por el método *electroless* es básicamente una reacción oxidoreducción (redox), los resultados mostrados en los documentos citados muestran que la composición de los recubrimientos compositos no es homogénea, por lo que sus

propiedades en diferentes puntos de dichos recubrimientos tampoco lo son.



En el documento de patente US6699379B1 se describe la formación del composito Níquel-Fósforo-Carburo de Tungsteno (Ni-P-WC) por el método de electrodeposición, donde la partícula de Carburo de Tungsteno (WC) es mantenida en suspensión por agitación de la solución. La dureza de este composito es cercana a los 1000 HV, que es similar a la de cromo duro, pero presenta el inconveniente en que la concentración de la partícula WC no es uniforme en todo el espesor del recubrimiento, por lo que sus propiedades no son homogéneas en todo el recubrimiento.

Por otra parte, en el documento de patente CN1022426C se propone la formación por el método de electrodeposición del composito cuaternario Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio-Grafito (Ni-P-SiC-grafito). Este recubrimiento tiene una dureza de 800 HV, el grafito es adicionado con la finalidad de disminuir la tensión interna (stress) del recubrimiento. A diferencia de la presente invención, este recubrimiento no es homogéneo en su espesor, además de que no logra igualar las características de dureza de un recubrimiento de Cromo duro.

29 JUN 2014

**PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER**

Considerando estos antecedentes, se observa que aún existe la necesidad de contar con un recubrimiento que permitan reemplazar a aquellos que emplean Cromo y que presente características similares o mejores a las de Cromo duro.

Adicionalmente, la presente invención resuelve el problema que han presentado los recubrimientos actualmente desarrollados para sustituir al cromo duro, en relación a la homogeneidad de su composición y, por consecuencia, a sus propiedades de dureza.

**BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION**

La presente invención consiste en un baño electrolítico para obtener recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC), comprendiendo sales (cloruros y sulfatos) del ion a depositar, una sal conductora, un agente amortiguador del Potencial de Hidrógeno (pH), un ácido que contiene Fósforo y que permite la formación de la aleación Níquel-Fósforo (Ni-P) e incrementa la concentración de Fósforo en el composito metálico, además contiene nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) con tamaño promedio de 100 nanómetros (nm), el Carburo de Silicio (SiC)

tiene una dureza similar al diamante por lo que su oclusión en la matriz metálica del recubrimiento incrementa la dureza, y un surfactante que además de permitir mantener estables a las nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) en la suspensión, facilita su oclusión en la red metálica del composito durante la electrodeposición del níquel. Los recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) obtenidos a partir de la suspensión, posteriormente son tratados térmicamente. El proceso se emplea para obtener recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) con dureza entre 900 y 1500 HV sobre sustratos ferrosos como acero al carbón.

La presente invención fue desarrollada sobre la base de las siguientes consideraciones: Los iones cloruros presentes tienen la principal función de reaccionar con los iones de Níquel para formar complejos muy estables y los mantiene solubilizados; los iones sulfato se adsorben sobre la superficie del sustrato; el ácido a base de Fósforo tiene la función principal de formar la aleación Ni-P e incrementar la concentración de Fósforo en la composición del recubrimiento composito metálico Ni-P-SiC. Asimismo, la oclusión de las nanopartículas de SiC en la matriz metálica del recubrimiento incrementa la dureza. Un punto importante es que se utiliza un agente surfactante que estabiliza a las nanopartículas de SiC en la suspensión y les confiere una carga positiva, lo que

favorece la oclusión de las nanopartículas durante el proceso de electrodeposición, produciendo recubrimientos homogéneos en composición además de que este surfactante actúa como un aditivo nivelador.

- 5 Otro punto importante es que después de un tratamiento térmico entre 300 y 500°C hecho a los recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) obtenidos, la dureza de los recubrimientos se incrementa hasta valores entre 900 y 1500 HV, este resultado es debido  
10 al efecto sinérgico de las partículas duras de SiC y la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel (Ni<sub>3</sub>P).

Los recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) obtenidos a partir de la suspensión, tienen  
15 un contenido de SiC entre 0.2 y 0.6% en la matriz metálica, un contenido de Fósforo entre 9 y 18% y un contenido de Níquel entre 72 y 85%, dependiendo de las condiciones de electrodeposición. Al realizar la evaluación de dureza, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E384-11,  
20 de los recubrimientos obtenidos y tratados térmicamente a diferentes temperaturas entre 300 y 500°C, los valores de dureza obtenidos fueron entre 900 y 1500 HV.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

- **Figura 1:** Caracterización del recubrimiento obtenido utilizando 0.015 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.0215 Amperes por centímetro cuadrado ( $A/cm^2$ ), de acuerdo al Ejemplo 1. El eje X muestra el Porcentaje en peso de cada uno de elementos en el recubrimiento Ni-P-SiC y el eje Y muestra la profundidad del recubrimiento en micrómetros ( $\mu m$ ).

– La Figura 1a (— •• —) muestra el porcentaje en peso de Níquel en función de la profundidad.

– La Figura 1b (— —) muestra el porcentaje en peso de Fósforo en función de la profundidad.

– La Figura 1c (••••) muestra el porcentaje en peso de Carburo de Silicio, multiplicado por 20, en función de la profundidad.

– La Figura 1d (— • —) muestra el porcentaje en peso de Oxígeno, en función de la profundidad.

– La Figura 1e (— — —) muestra el porcentaje en peso de Hierro, en función de la profundidad.

- **Figura 2:** Difractogramas de rayos X, del recubrimiento obtenido utilizando 0.015 g/mL de nanopartículas de SiC y

aplicando densidad de corriente de  $0.0215 \text{ A/cm}^2$ , de acuerdo al Ejemplo 1. Se señala el pico que demuestra la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) después de tratar térmicamente las muestras durante 60 minutos a diferentes temperaturas

– Figura 2a, Difractograma del recubrimiento obtenido sin tratamiento térmico.

– Figura 2b, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$ .

– Figura 2c, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ .

– Figura 2d, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ .

• **Figura 3:** Caracterización del recubrimiento obtenido utilizando  $0.015 \text{ g/mL}$  de nanoparticulas de SiC y aplicando densidad de corriente de  $0.038 \text{ A/cm}^2$ , de acuerdo al Ejemplo 2. El eje X muestra el Porcentaje en peso de cada uno de elementos en el recubrimiento Ni-P-SiC y el eje Y muestra la profundidad del recubrimiento en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

– La Figura 3a (— •• —) muestra el porcentaje en peso de Níquel en función de la profundidad.

- La Figura 3b (— —) muestra el porcentaje en peso de Fósforo en función de la profundidad.
  - La Figura 3c (••••) muestra el porcentaje en peso de Carburo de Silicio, multiplicado por 20, en función de la profundidad.
  - La Figura 3d (— • —) muestra el porcentaje en peso de Oxígeno, en función de la profundidad.
  - La Figura 3e (— — —) muestra el porcentaje en peso de Hierro, en función de la profundidad.
- 10 • **Figura 4:** Difractogramas de rayos X, del recubrimiento obtenido utilizando 0.015 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.038 A/cm<sup>2</sup>, de acuerdo al Ejemplo 2. Se señala el pico que demuestra la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel (Ni<sub>3</sub>P) después de tratar térmicamente las muestras durante 60 minutos a diferentes temperaturas
- Figura 4a, Difractograma del recubrimiento obtenido sin tratamiento térmico.
  - Figura 4b, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 300°C.
  - Figura 4c, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 400°C.

– Figura 4d, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 500°C.

• **Figura 5:** Caracterización del recubrimiento obtenido utilizando 0.020 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.0215 A/cm<sup>2</sup>, de acuerdo al Ejemplo 3. El eje X muestra el Porcentaje en peso de cada uno de elementos en el recubrimiento Ni-P-SiC y el eje Y muestra la profundidad del recubrimiento en micrómetros (µm).

10 – La Figura 5a (— •• —) muestra el porcentaje en peso de Níquel en función de la profundidad

– La Figura 5b (— —) muestra el porcentaje en peso de Fósforo en función de la profundidad.

15 – La Figura 5c (••••) muestra el porcentaje en peso de Carburo de Silicio, multiplicado por 10, en función de la profundidad.

– La Figura 5d (— • —) muestra el porcentaje en peso de Oxígeno, en función de la profundidad.

20 – La Figura 5e (— — —) muestra el porcentaje en peso de Hierro, en función de la profundidad.

• **Figura 6:** Difractogramas de rayos X, del recubrimiento obtenido utilizando 0.020 g/mL de nanopartículas de SiC y

aplicando densidad de corriente de  $0.0215 \text{ A/cm}^2$ , de acuerdo al Ejemplo 3. Se señala el pico que demuestra la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) después de tratar térmicamente las muestras durante 60 minutos a diferentes temperaturas

– Figura 6a, Difractograma del recubrimiento obtenido sin tratamiento térmico.

– Figura 6b, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$ .

– Figura 6c, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ .

– Figura 6d, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$ .

- **Figura 7:** Caracterización del recubrimiento obtenido utilizando  $0.020 \text{ g/mL}$  de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de  $0.01 \text{ A/cm}^2$ , de acuerdo al Ejemplo 4. El eje X muestra el Porcentaje en peso de cada uno de elementos en el recubrimiento Ni-P-SiC y el eje Y muestra la profundidad del recubrimiento en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

– La Figura 7a (— •• —) muestra el porcentaje en peso de Níquel en función de la profundidad

29 ABR 2014

– La Figura 7b (— —) muestra el porcentaje en peso de Fósforo en función de la profundidad.

– La Figura 7c (••••) muestra el porcentaje en peso de Carburo de Silicio, multiplicado por 10, en función de la profundidad.

– La Figura 7d (— • —) muestra el porcentaje en peso de Oxígeno, multiplicado por 2, en función de la profundidad.

– La Figura 4e (— — —) muestra el porcentaje en peso de Hierro, en función de la profundidad.

• **Figura 8:** Difractogramas de rayos X, del recubrimiento obtenido utilizando 0.020 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.01 A/cm<sup>2</sup>, de acuerdo al Ejemplo 4. Se señala el pico que demuestra la formación del compuesto intermetálico de Fosfuro de Níquel (Ni<sub>3</sub>P) después de tratar térmicamente las muestras durante 60 minutos a diferentes temperaturas

– Figura 8a, Difractograma del recubrimiento obtenido sin tratamiento térmico.

– Figura 8b, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 300°C.

29 APR 2014

- Figura 8c, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 400°C.
- Figura 8d, Difractograma del recubrimiento obtenido sometido a tratamiento térmico a 500°C.

5

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

En la presente invención se utiliza un baño electrolítico que contiene:

- 10 • Una sal soluble de Cloruro de Níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comercialmente disponible, esta sal tiene como función proveer de iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en el baño electrolítico. La concentración de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el baño electrolítico es del orden de 60.0 y 180.0 g/L, siendo 180.0  
15 g/L la concentración preferente.
- Una sal soluble de Sulfato de Níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) comercialmente disponible, esta sal tiene como función proveer de iones Níquel ( $\text{Ni}^{2+}$ ) en el baño electrolítico. La concentración de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el baño  
20 electrolítico es del orden de 170.0 y 305.0 g/L, siendo 170.0 g/L la concentración preferente.

- Una sal conductora, obtenida a partir de un metal alcalino como Cloruro de Sodio (NaCl). Su concentración en el baño electrolítico es del orden de 110 a 150g/L, preferentemente de 117.0 g/L.
- 5 • Un agente amortiguador con el propósito de controlar el pH de la solución. Este agente amortiguador es el Ácido Bórico ( $H_3BO_3$ ) y su concentración es del orden de 8.5 a 40.18 g/L, siendo 9.5 g/L la concentración preferente.
- 10 • Un ácido que contenga Fósforo, este ácido tiene como función proveer de iones Fósforo ( $P^{3+}$ ), para que durante la reacción de reducción el Fósforo reaccione con iones  $Ni^{2+}$  y se codepositen formando la aleación amorfa Níquel-Fósforo (Ni-P). Su concentración es del orden de 7.20 a 17.00 g/L, siendo 8.20 g/L la concentración preferente.
- 15 • Nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC), con tamaño promedio de 100nm, a una concentración entre 0.015 y 0.030 g/mL, siendo 0.020 g/mL la concentración preferente. Las nanopartículas de SiC son duras, por lo que su oclusión en la matriz metálica incrementa la dureza del  
20 recubrimiento. Las nanopartículas de SiC son comercialmente disponibles.
- El baño electrolítico también contiene como agente surfactante al Polietilenglicol de peso molecular promedio

20000 (PEG20000), cuya concentración se encuentra entre 0.0023 y 0.26 g/L, siendo 0.024 g/L la concentración preferente. El surfactante PEG20000 tiene como función formar una suspensión estable con nanopartículas de SiC. Además al ser un surfactante catiónico, le confiere una carga positiva a las nanopartículas de SiC, lo que facilita que éstas sean atraídas electrostáticamente a la superficie del cátodo durante el proceso de electrodeposición y favorece la oclusión de las nanopartículas SiC en la matriz metálica, produciendo recubrimientos homogéneos en composición. Este surfactante también se utiliza como aditivo nivelador que promueve la formación de recubrimientos suaves y con brillo.

- El pH final es ajustado a 3.0, preferentemente empleando soluciones acuosas de Ácido Clorhídrico (HCl) o Hidróxido de Sodio (NaOH), según sea el caso.
- El baño electrolítico es controlado a una temperatura entre 21 y 30°C; resultados particularmente satisfactorios son obtenidos a 25°C.
- El baño electrolítico puede ser operado en un intervalo de densidades de corriente de 0.01 a 0.04 A/cm<sup>2</sup>. La densidad de corriente óptima para la operación del baño depende de la concentración empleada de SiC.

29 APR 2014

La duración de la electrodeposición puede variar dependiendo de la composición del baño, de la densidad de corriente empleada y del espesor deseado del recubrimiento. La pieza a ser recubierta puede ser electrificada catódicamente empleando un ánodo soluble de Níquel.

Los recubrimientos obtenidos por este proceso presentan una composición homogénea en todo su espesor, como se muestra en las Figuras 1, 3, 5 y 7.

Para promover el incremento de la dureza en los recubrimientos obtenidos, se realiza un tratamiento térmico en el intervalo de temperaturas entre 300 y 500°C por un periodo mínimo de 60 minutos en una mufla, la rampa de incremento de temperatura fue de 5°C/segundo hasta obtener la temperatura deseada.

El tratamiento térmico tiene principalmente dos funciones: La primera, provoca la formación del compuesto duro intermetálico Fosfuro de Níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ), como se muestra en las Figuras 2, 4, 6 y 8; y que junto con las nanopartículas de SiC ocluidas en los recubrimientos, incrementan la dureza de los mismos. Y la segunda es que elimina el hidrógeno absorbido en los recubrimientos, lo que disminuye la tensión interna (stress) de los mismos.

El baño y método de la presente invención se caracteriza por su versatilidad, control simple y estabilidad y es particularmente adaptable para la obtención de recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) en colgado sin importar la geometría de las piezas a recubrir.

### MEJOR MANERA DE REALIZAR LA INVENCION

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

#### Ejemplo 1.

**Resultados obtenidos con 0.015 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.0215 A/cm<sup>2</sup>.**

Se preparó un baño electrolítico (solución A) conteniendo 180 g/L de Cloruro de Níquel hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 170.0 g/L de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), 117.0 g/L de Cloruro de Sodio (NaCl), 9.5 g/L de Ácido Bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 8.2 g/L Ácido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>), 0.024 g/L de

29 ABR 2014

PEG20000, 0.015 g/mL de nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) con tamaño promedio de 100nm.

El baño electrolítico se operó en las siguientes condiciones: El pH se ajustó a 3.0, se controló a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una pieza de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel. Se aplicó una densidad de corriente de 0.0215 A/cm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de aproximadamente 15µm.

Al final de este proceso, se obtuvo un recubrimiento brillante y de composición homogénea en todo su espesor: Níquel (Ni) 78.8%, Fósforo (P) 18.2%, Silicio (Si) 0.26%, Oxígeno (O) 2.7%, como se muestra en la Figura 1.

Posteriormente, la muestra con el recubrimiento obtenido se dividió en cuatro partes, una de ellas se utilizó como referencia para contrastar los resultados sin tratamiento térmico y las tres partes restantes se sometieron a tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas: 300°C, 400°C y 500°C.

Después del tratamiento térmico se analizó la estructura cristalográfica por Difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 2; así como la caracterización del recubrimiento considerando la Dureza Vickers (HV), volumen removido, medido en micrómetros cúbicos/Newton-metro

29 ABR 2014

( $\mu\text{m}^3/\text{Nm}$ ) y coeficiente de fricción para cada una de las muestras. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 1

Temperatura (°C)	Dureza (HV)	Volumen removido ( $\mu\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Coefficiente de fricción
Sin tratamiento térmico	699.4	72.9	0.15
300	940.3	41.5	0.25
400	879.4	50.3	0.29
500	1056.6	26.2	0.32

### 5 Ejemplo 2.

**Resultados obtenidos con 0.015 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.038 A/cm<sup>2</sup>.**

Se preparó un baño electrolítico (solución A) conteniendo 180 g/L de Cloruro de Níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 170.0 g/L de Sulfato de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 117.0 g/L de Cloruro de Sodio (NaCl), 9.5 g/L de Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), 8.2 g/L Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), 0.024 g/L de PEG20000, 0.015 g/mL de nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) con tamaño promedio de 100nm.

15 El baño electrolítico se operó en las siguientes condiciones: El pH se ajustó a 3.0, se controló a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una pieza de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel. Se aplicó una densidad

de corriente de  $0.038 \text{ A/cm}^2$  hasta obtener un espesor de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$ .

Al final de este proceso, se obtuvo un recubrimiento brillante y de composición homogénea en todo su espesor: Níquel (Ni) 81.2%, Fósforo (P) 16.07%, Silicio (Si) 0.40%, Oxígeno (O) 1.85%, como se muestra en la Figura 3.

Posteriormente, la muestra con el recubrimiento obtenido se dividió en cuatro partes, una de ellas se utilizó como referencia para contrastar los resultados sin tratamiento térmico y las tres partes restantes se sometieron a tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas:  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  y  $500^\circ\text{C}$ .

Después del tratamiento térmico se analizó la estructura cristalográfica por Difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 4; así como la caracterización del recubrimiento considerando la Dureza Vickers (HV), volumen removido y coeficiente de fricción para cada una de las muestras. La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos:

Tabla 2

Temperatura (°C)	Dureza (HV)	Volumen removido ( $\mu\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Coefficiente de fricción
Sin tratamiento térmico	902.7	52.8	0.12
300	1167.6	58.5	0.24
400	1101.2	85.9	0.25
500	1018.7	86.8	0.29

**Ejemplo 3.**

**Resultados obtenidos con 0.020 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.0215 A/cm<sup>2</sup>.**

Se preparó un baño electrolítico (solución A) conteniendo 180 g/L de Cloruro de Níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 170.0 g/L de Sulfato de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 117.0 g/L de Cloruro de Sodio (NaCl), 9.5 g/L de Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), 8.2 g/L de Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), 0.024 g/L de PEG20000, 0.020 g/mL de nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) con tamaño promedio de 100nm.

El baño electrolítico se operó en las siguientes condiciones: El pH se ajustó a 3.0, se controló a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una pieza de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel. Se aplicó una densidad de corriente de 0.0215 A/cm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de aproximadamente 15 $\mu\text{m}$ .

Al final de este proceso, se obtuvo un recubrimiento brillante y de composición homogénea en todo su espesor: Níquel (Ni) 81.7%, Fósforo (P) 16.1%, Silicio (Si) 0.58%, Oxígeno (O) 1.6%, como se muestra en la Figura 5.

- 5 Posteriormente, la muestra con el recubrimiento obtenido se dividió en cuatro partes, una de ellas se utilizó como referencia para contrastar los resultados sin tratamiento térmico y las tres partes restantes se sometieron a tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas:
- 10 300°C, 400°C y 500°C.

Después del tratamiento térmico se analizó la estructura cristalográfica por Difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 6; así como la caracterización del recubrimiento considerando la Dureza Vickers (HV), volumen

15 removido y coeficiente de fricción para cada una de las muestras. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos:

**Tabla 3**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Dureza (HV)</b>	<b>Volumen removido (<math>\mu\text{m}^3/\text{Nm}</math>)</b>	<b>Coefficiente de fricción</b>
Sin tratamiento térmico	707.9	83.8	0.18
300	1053.0	85.6	0.31
400	1057.2	86.0	0.27
500	1453.1	95.2	0.38

**Ejemplo 4.**

**Resultados obtenidos con 0.020 g/mL de nanopartículas de SiC y aplicando densidad de corriente de 0.01 A/cm<sup>2</sup>.**

Se preparó un baño electrolítico (Solución A) conteniendo 180 g/L de Cloruro de Níquel hexahidratado (NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 170.0 g/L de Sulfato de Níquel Hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O), 117.0 g/L de Cloruro de Sodio (NaCl), 9.5 g/L de Ácido Bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 8.2 g/L de Ácido Fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>), 0.024 g/L de PEG20000, 0.020 g/mL de nanopartículas de Carburo de Silicio (SiC) con tamaño promedio de 100nm.

El baño electrolítico se operó en las siguientes condiciones: El pH se ajustó a 3.0, se controló a una temperatura de 25°C; como cátodo se utilizó una pieza de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel. Se aplicó una densidad de corriente de 0.01 A/cm<sup>2</sup> hasta obtener un espesor de aproximadamente 15µm.

Al final de este proceso, se obtuvo un recubrimiento brillante y de composición homogénea en todo su espesor: Níquel (Ni) 82.00%, Fósforo (P) 16.30%, Silicio (Si) 0.58%, Oxígeno (O) 1.23%, como se muestra en la Figura 7.

Posteriormente, la muestra con el recubrimiento obtenido se dividió en cuatro partes, una de ellas se utilizó como referencia para contrastar los resultados sin tratamiento

térmico y las tres partes restantes se sometieron a tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas: 300°C, 400°C y 500°C.

Después del tratamiento térmico se analizó la estructura cristalográfica por Difracción de rayos X, cuyos resultados se muestran en la Figura 8; así como la caracterización del recubrimiento considerando la Dureza Vickers (HV), volumen removido y coeficiente de fricción para cada una de las muestras. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos:

10

Tabla 4

Temperatura (°C)	Dureza (HV)	Volumen removido ( $\mu\text{m}^3/\text{Nm}$ )	Coefficiente de fricción
Sin tratamiento térmico	805.8	73.3	0.27
300	1029.4	108.2	0.17
400	1045.8	100.3	0.36
500	1036.9	68.2	0.41

15

Por lo anterior expuesto, la presente invención describe un método para obtener composites Ni-P-SiC de composición homogénea en todo el espesor del recubrimiento y en combinación con un post-tratamiento térmico produce recubrimientos Ni-P-SiC con dureza entre 900 y 1500 HV.

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 ó 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 invención.

**REIVINDICACIONES**

Habiendo descrito el invento se considera como una novedad y se reclama por tanto como propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas.

- 5 1. Composición de un baño electrolítico que contiene Cloruro de Níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Sulfato de Níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), Ácido Bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), Ácido Fosforoso ( $\text{H}_3\text{PO}_3$ ) y Cloruro de sodio ( $\text{NaCl}$ ) caracterizado porque además contiene Polietilenglicol de peso molecular  
10 20000 (PEG20000) y Nanopartículas de Carburo de Silicio ( $\text{SiC}$ ).
2. Composición de un baño electrolítico tal y como se reclama en la reivindicación 1, caracterizado porque el Polietilenglicol de peso molecular 20000 (PEG20000) se  
15 encuentra a una concentración entre 0.0023 y 0.26 g/L, siendo 0.024 g/L la concentración preferente.
3. La composición de un baño electrolítico tal y como se reclama en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las nanopartículas de Carburo de Silicio ( $\text{SiC}$ ), tienen un  
20 tamaño promedio de 100 nanómetros (nm) y se encuentran a una concentración entre 0.015 y 0.030 g/mL. siendo 0.02 g/mL la concentración preferente.

4. Procedimiento para obtener recubrimientos duros de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC) que consiste en:

- Preparación de un baño electrolítico de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3.
- Preparación de la celda electrolítica utilizando como cátodo una pieza de acero al carbón y como ánodo, un ánodo soluble de Níquel.
- Aplicación de una densidad de corriente hasta obtener el espesor deseado.
- Efectuar un tratamiento térmico a temperatura entre 300 y 500°C en una mufla por un periodo mínimo de 60 minutos.

28 ABR 2014

**RESUMEN**

La presente invención propone el uso de un baño electrolítico para obtener recubrimientos de composito Níquel-Fósforo-Carburo de Silicio (Ni-P-SiC), en combinación con un tratamiento térmico; como posible sustituto de los recubrimientos de Cromo duro conocidos. El método para obtener recubrimientos duros Ni-P-SiC contempla los siguientes pasos: a) Adicionar iones Fósforo ( $P^{3+}$ ) a un baño electrolítico que contenga sales de Níquel (Ni) disueltas, b) adicionar al baño electrolítico nanopartículas de SiC suspendidas en un compuesto polietoxilado, c) Llevar a cabo la electrodeposición del recubrimiento composito metálico Ni-P-SiC aplicando densidad de corriente directa, d) Efectuar un post-tratamiento térmico al recubrimiento que incrementa la dureza hasta aproximadamente 1000 HV. El tratamiento térmico permite la formación del compuesto intermetálico de Fosforo de Níquel ( $Ni_3P$ ) y elimina el Hidrógeno absorbido en el recubrimiento.

29 APR 2014

Figura 1

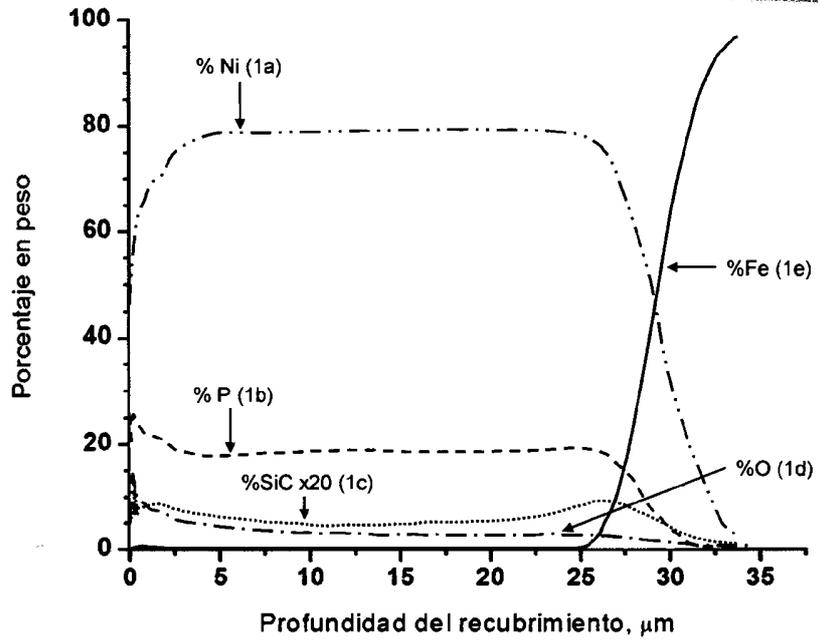


Figura 2

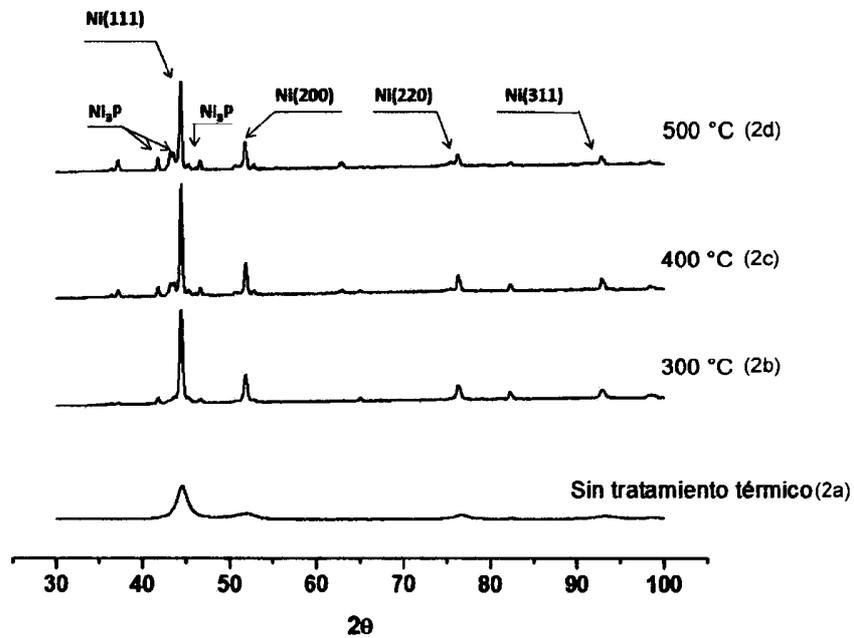


Figura 3

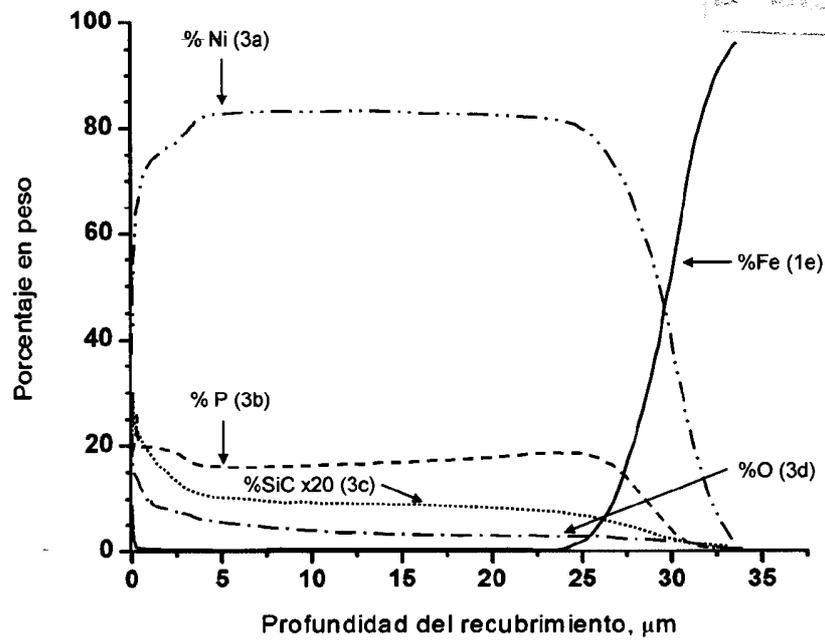
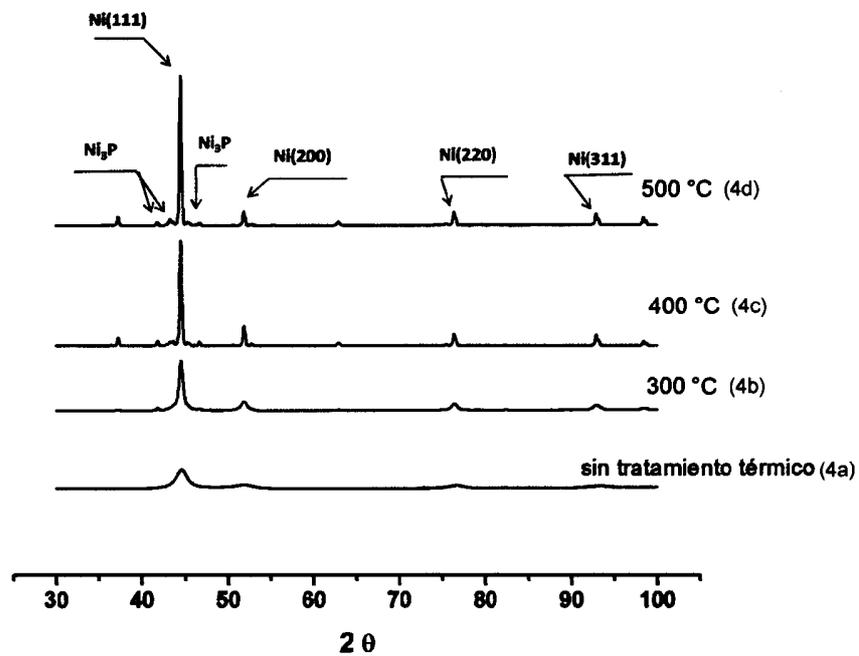


Figura 4



29 ABR 2004

Figura 5

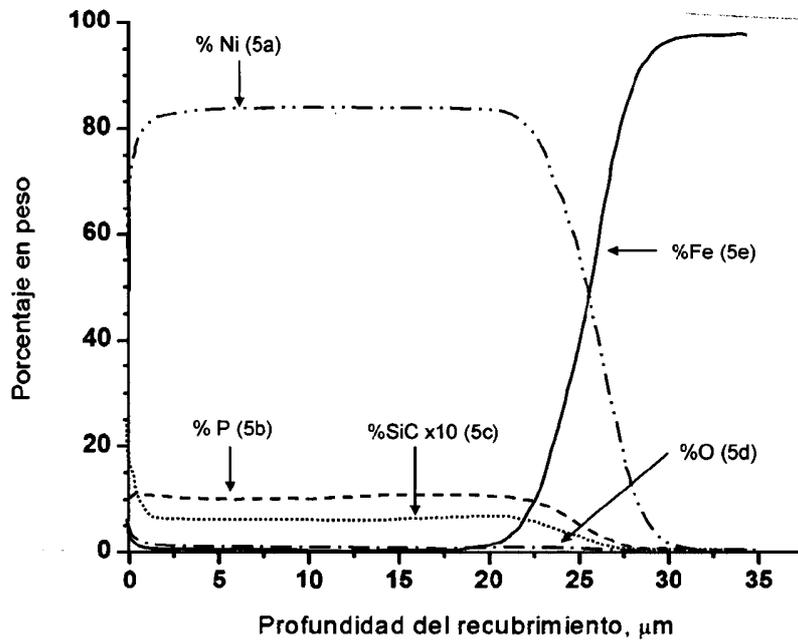


Figura 6

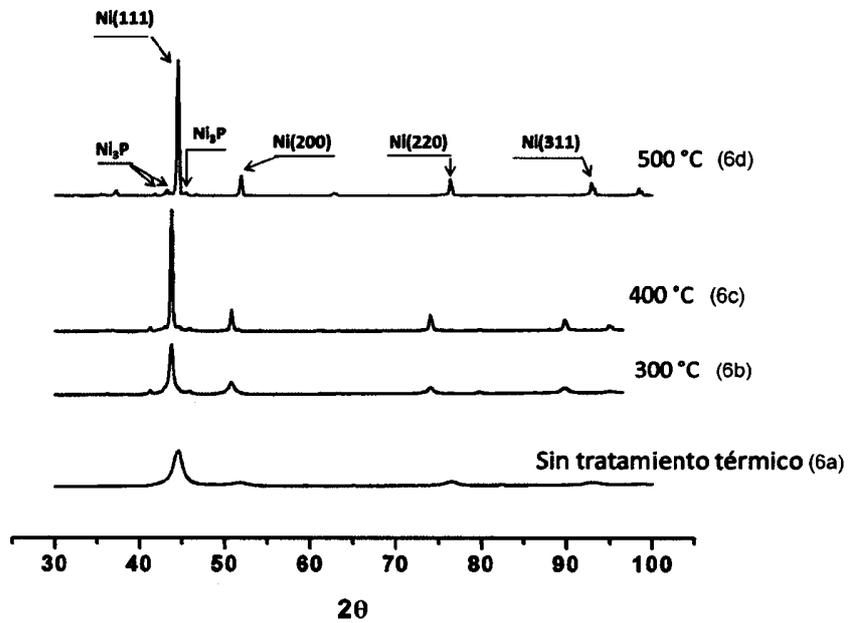
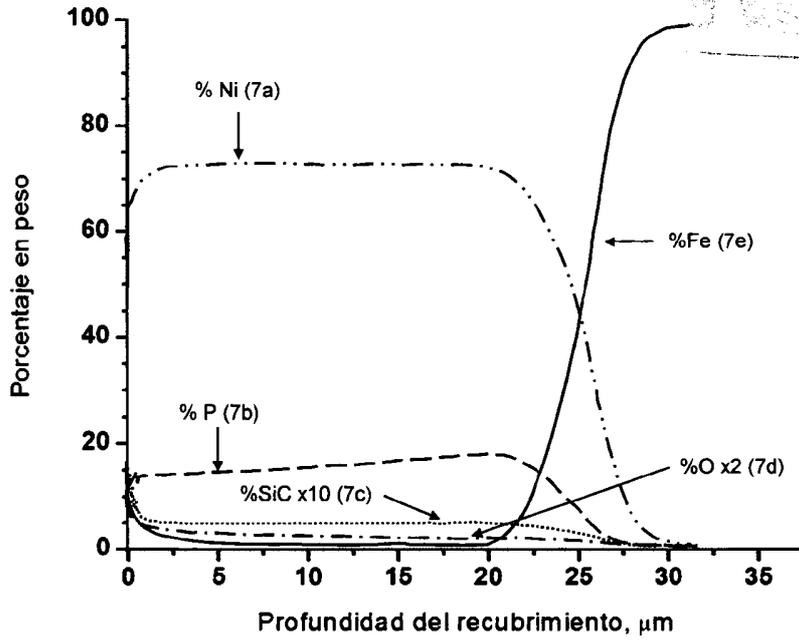


Figura 7



29 APR 2014  
15:50:11  
C:\Users\...  
...

Figura 8

