



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS DE Ni-P”**

TESIS PRESENTADA POR:

I. Q. en M Diego Uriel Nava Hernández

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

OCTUBRE, 2013

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Ing. Quim. en Mat. Diego Uriel Nava Hernández

DIRIGIDA POR

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

SINODALES

Dr. Raúl Ortega Borges

Cetro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica

Presidente

Dra. Julieta Torres González

Cetro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica

Secretario

Dr. José Santos Cruz

Universidad Autónoma de Querétaro

Vocal

Ing. Federico Manríquez Guerrero

Cetro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
en Electroquímica

Invitado



**Este trabajo fue realizado en el Centro de
Investigación y Desarrollo Tecnológico en
Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección
del Dr. Gabriel Trejo Córdoba**

DEDICADO A:

Dios.

Mi esposa **Paola** Te amo.

Mi hija **Paolita**, gracias por estar en nuestras vidas.

AGRADECIMIENTOS

A **CONACYT** por la beca que me brindo estos años.

Al **CIDETEQ** por la oportunidad que me brindaron para realizar mis estudios

Un especial agradecimiento al **Dr. Gabriel Trejo Córdova** por sus enseñanzas y sabiduría, gracias por instruirme en este gran mundo de la electroquímica.

Agradezco también al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, al M en C. Federico Manríquez, al M. en C. Germán Flores por su apoyo en la realización del proyecto.

A mis compañeros y amigos de generación del CIDETEQ, Adrian, Paty, Polet, Euth, Gerardo, Dulce, a mis compañeros de laboratorio, Celina, Alma, Ramón, Héctor Celeste, Lupita, Flor, las personas que conocí, Anahí, Maribel, Bertha, Blanca, Celeste, Héctor, Arely, Perla, en resumen a todas las personas que conocí durante este tiempo que hicieron de mí una mejor persona.

ÍNDICE

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
INTRODUCCIÓN GENERAL	12
HIPÓTESIS	15
OBJETIVOS	15
METODOLOGÍA.....	16
Capítulo I.....	18
ANTECEDENTES	18
1. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTRODEPOSICIÓN	19
1.1. TECNICA DE ELECTRODEPOSICIÓN	19
1.1.1. Conceptos Fundamentales de electrodeposición	19
1.1.2. Cinética y mecanismo de electrodeposición.....	20
1.1.3. Variables del proceso de electrodeposición de recubrimientos metálicos.	24
1.2. ASPECTOS GENERALES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL	27
1.2.1. Historia de los recubrimientos de níquel.....	27
1.2.2. Tipos de baño para depósito de níquel.....	28
1.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALEACIÓN Ni-P.....	32
1.3.1. Historia	32
1.3.2. Tipos de baño para depósito de níquel-fósforo	33
1.4. GENERALIDADES DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE	33
1.4.1. Desgaste adhesivo	34
1.4.2. Desgaste abrasivo	34
1.4.3. Desgaste erosivo.....	34
1.5. BIBLIOGRAFÍA	35

Capítulo II.....	37
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE LA ALEACIÓN Ni-P	37
2.1. ASPECTOS GENERALES.....	38
2.2. ANTECEDENTES	39
2.3. METODOLOGÍA	39
2.4. ESTUDIO PRELIMINAR DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN DEL ÁCIDO FÓSFOROSO.....	40
2.4.1. Influencia del pH en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P	40
2.4.2. Influencia del ácido bórico en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P.....	44
2.4.3. Influencia del ácido fósforoso en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P.....	45
2.4.4. Estudio de la influencia de la concentración de ácido fósforoso.....	48
2.5. CONCLUSIONES	53
2.6. BIBLIOGRAFÍA	54
Capítulo III	55
INFLUENCIA DEL H_3PO_3 EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DEL RECUBRIMIENTO	55
3.1. INTRODUCCIÓN	56
3.2. ANTECEDENTES	57
3.3. METODOLOGÍA	58
Preparación del baño	58
Preparación del sustrato	58
Electrodepósito del recubrimiento	58
Caracterización del recubrimiento.....	59
3.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3PO_3 EN SOLUCIÓN SOBRE EL CONTENIDO DE FÓSFORO EN EL RECUBRIMIENTO	60
Caracterización de los recubrimientos por XRD.....	62

Caracterización de los recubrimientos por SEM	63
3.5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE SU RESISTENCIA AL DESGASTE	64
3.6. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE SU COEFICIENTE DE FRICCIÓN	67
3.7. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LA MICRODUREZA.....	68
3.8. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	70
3.9. CONCLUSIONES	72
3.10. BIBLIOGRAFÍA.....	73
Capítulo IV	76
INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS Ni-P	76
4.1. INTRODUCCIÓN	77
4.2. ANTECEDENTES	78
4.3. METODOLOGÍA	79
Preparación del baño	79
Preparación del sustrato	79
Electrodepósito del recubrimiento	79
Tratamiento térmico	79
Caracterización del recubrimiento.....	80
4.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN NIP	81
4.4.1. Estabilidad térmica de los recubrimientos de Ni-P	82
4.4.2. Caracterización de los electrodepósitos de Ni-P tratados térmicamente...	85
Microdureza de los electrodepósitos de Ni-P tratados termicamente	85
Resistencia al desgaste	86

Coeficiente de fricción.....	88
Pruebas de resistencia a la corrosión	90
4.5. INFLUENCIA DE UNA CONDICIÓN DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN RECUBRIMIENTOS CON DIFERENTE CONTENIDO DE FÓSFORO.....	93
Resistencia al desgaste	94
4.6. CONCLUSIONES	99
4.7. BIBLIOGRAFÍA	101
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	103
CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS	104
ANEXOS	107

RESUMEN

Este proyecto de investigación tiene como objetivo estudiar la influencia del ácido fósfórico (H_3PO_3) en un baño ácido de níquel tipo Watts sobre la morfología y propiedades mecánicas de los recubrimientos de níquel y de aleación níquel-fósforo (Ni-P). La tesis ha sido dividida en cuatro partes, la primera parte contempla los antecedentes referentes a los electrodepósitos de níquel y de la aleación de Ni-P. En la segunda parte se realiza un estudio electroquímico de la formación de la aleación Ni-P. La tercera parte es el estudio sobre las propiedades mecánicas y electroquímicas de los recubrimientos de níquel y Ni-P variando la concentración de ácido fósfórico. La cuarta parte se estudió el efecto del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas y electroquímicas del recubrimiento de Ni-P variando la temperatura de tratamiento térmico.

El estudio electroquímico de la formación de la aleación de Ni-P, fue realizado sobre un electrodo de platino. Se realizaron estudios electroquímicos a partir de la técnica de Voltamperometría Cíclica, en soluciones con y sin níquel con diferente contenido de ácido fósfórico. Este estudio mostró que la aleación se genera por la presencia de la fosfina que es un intermediario (PH_3) que reacciona con los iones Ni^{2+} , este intermediario se genera por la reducción electroquímica del H_3PO_2 .

Se realizó el estudio de los recubrimientos de níquel y de la aleación Ni-P variando la concentración del ácido fósfórico en cinco concentraciones. Se caracterizaron mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Microdureza, Resistencia al desgaste y Polarización Lineal. Los resultados obtenidos por las técnicas de caracterización muestran que la aleación de Ni-P presenta mejores propiedades mecánicas y electroquímicas que los recubrimientos de níquel puro, así también el recubrimiento con mayor dureza y menor pérdida de volumen fue el obtenido con una concentración de 0.10M de H_3PO_3 .

Por último se realizó un estudio del efecto de la temperatura de tratamiento térmico con cinco diferentes temperaturas. Se realizaron las mismas pruebas de caracterización que en el apartado anterior incluyendo Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los resultados obtenidos muestran que al incrementar la temperatura de tratamiento a 500 °C precipita una fase intermetálica Ni_3P de elevada dureza, con lo que los recubrimientos alcanzan una dureza cercana a los 1000 HV

En conclusión la solución para obtener recubrimientos de níquel-fósforo con mayor dureza, menor pérdida de volumen y mayor resistencia a la corrosión es la siguiente: 2.0M de cloruro de sodio, 0.75M de cloruro de níquel, 0.65M de sulfato de níquel, 0.15M de ácido bórico y 0.1M de ácido fósfórico con una temperatura de tratamiento térmico de 500 °C por una hora.

ABSTRACT

This research project aims to study the influence of phosphorous acid (H_3PO_3) in an acid Watts bath on the morphology and mechanical properties of the coatings of nickel and nickel-phosphorus alloy (Ni-P). The thesis is divided into four parts, the first part provides the background concerning the electrodeposits of nickel and Ni-P alloy. The second part is a study of the electrochemical formation of the Ni-P alloy. The third part is the study of mechanical and electrochemical properties of the coatings of nickel and Ni-P varying the concentration of phosphorous acid. The fourth studied the effect of heat treatment on the mechanical and electrochemical properties of the Ni-P coating of changing the heat treatment temperature.

The electrochemical study of the formation of the Ni-P alloy was carried out on a platinum electrode. Electrochemical studies were conducted following the technique of cyclic voltammetry, in solution with and without nickel with different content of phosphorous acid. This study showed that the alloy formed by the presence of which is an intermediate phosphine (PH_3) which reacts with Ni^{2+} ions, this intermediate is generated by the electrochemical reduction of H_3PO_2 .

Study was performed nickel coatings and Ni-P alloy varying the concentration of phosphorous acid in five concentrations. The electrodeposits were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), microhardness, wear resistance and linear polarization. Results obtained by the characterization techniques indicate that the Ni-P alloy has better mechanical and electrochemical properties than the pure nickel coatings and also coating with higher hardness and reduced volume loss was obtained with a concentration of 0.10M of H_3PO_3 .

Finally, an study of the effect of heat treatment temperature with five different temperatures. The same tests were performed to characterize that in the previous section including Atomic Force Microscopy (AFM). The results show that increasing the annealing temperature to 500 ° C precipitates a high hardness intermetallic phase Ni_3P , also that the coatings reach a hardness of around HV 1000.

In conclusion the solution for nickel-phosphorous coatings with higher hardness, lower volume loss and enhanced corrosion resistance are as follows: 2.0M sodium chloride, 0.75M nickel chloride, 0.65M nickel sulfate, 0.15M boric acid and 0.1M phosphorous acid with a heat treatment temperature of 500 ° C for one hour.

INTRODUCCIÓN GENERAL

A medida que la tecnología avanza, el sector industrial encuentra la necesidad de emplear materiales que se ajusten adecuadamente a las funciones requeridas dentro de un determinado proceso. Los adelantos tecnológicos en el sector de los nuevos materiales apuntan a que estos sean más resistentes, duraderos y de bajo costo. Dentro de estos adelantos se encuentran los recubrimientos metálicos, los cuales representan una buena alternativa, cuando el material se somete a condiciones extremas de corrosión, desgaste y alta temperatura. Por ejemplo, los sistemas para generación de energía eléctrica y energía nuclear, turbinas a gas y a diesel, pistones y cilindros en máquinas diversas, sufren problemas de corrosión y desgaste, los cuales pueden ser controlados cuando se aplica un recubrimiento adecuado [1,2]. Las herramientas para operaciones de maquinado en seco, tales como perforación, molienda, doblado, extrusión, etc., también requieren recubrimientos metálicos duros, resistentes y estables tanto térmica como químicamente. Los recubrimientos de Níquel se utilizan con excelentes resultados en numerosos sectores industriales: electrónica, componentes eléctricos, petroquímica, automotriz, etc. [3].

El electrodeposición de níquel metálico sobre una superficie que puede ser metálica o no metálica, se hace con el fin de proteger las piezas frente a la corrosión, los recubrimientos de níquel brillante producen un ahorro, al poder prescindir de la operación de pulido. Los recubrimientos de níquel no porosos presentan una buena resistencia a la corrosión y aportan: resistencia al desgaste, aumento de dureza y mejora de aspecto [4-7]. El níquel tiene buenas propiedades anticorrosivas y buena resistencia al desgaste. El consumo de níquel para este fin excede el consumo de algún otro metal para electrodeposición.

Una de las aplicaciones más comunes del níquel es como una barrera para prevenir el contacto entre el acero recubierto y el ambiente, es decir, el níquel es más anódico que el acero ya que su potencial de reducción es $-0.44V$ ENH y el del níquel es de $-0.257 V$ ENH, por esta razón actúa como un recubrimiento protector. El electrodeposición de níquel es un típico recubrimiento de los metales. Es comercialmente importante y versátil en procesos de acabado de superficies [8]. Una variante de los recubrimientos

de níquel son los recubrimientos de la aleación de níquel-fósforo, esta aleación provee una mayor dureza y resistencia a la corrosión que los recubrimientos de níquel puro.

Los recubrimientos de níquel-fósforo son materiales realmente importantes debido a sus propiedades como son la capacidad de evolución de hidrogeno en la superficie [9-13] que los hacen buenos candidatos para la sustitución de materiales costosos como el Pt y el Pd en los procesos de catálisis para la generación de hidrógeno, una elevada resistencia a la corrosión en diferentes medios tanto ácidos, básicos y salinos [14-18], su elevada microdureza (>600 HV) [19-23] y resistencia al desgaste lo que los hace candidatos para el uso en el sector aeronáutico en piezas como los alabes de las turbinas de los aviones que se encuentran en constante fricción, dentro de la industria automotriz en piezas que sufren deterioro y están en contacto con ambientes corrosivos, también es usado en piezas que requieran brillo decorativo como defensas y rines, además se emplea la aleación metálica de Ni-P en la fabricación de moldes para extrusión mediante electroformado metálico.

Existen diferentes métodos para poder obtener este tipo de recubrimientos como son deposición física en fase vapor (PVD), enfriamiento rápido, deposición en alto vacío, torneado en estado fundido, reducción auto-catalítica (electroless) y electrodeposición, los dos últimos métodos son los más utilizados debido a sus bajos costos de operación en comparación con los métodos físicos.

Uno de los métodos más utilizados actualmente para el co-depósito de la aleación Ni-P es el método electroless. Sin embargo, este método tiene grandes desventajas como son un tiempo de vida reducido del baño debido a que precipita Ni en la solución y en el contenedor del baño, por lo que se generan grandes cantidades de lodos que requieren costos de almacenamiento y desecho. El mantenimiento de la solución es bastante complicado debido a que se utilizan reactivos complejantes, estabilizantes y al uso de reactivos de costo elevado como el hipofosfito ácido de sodio, que se usa como agente reductor y fuente de fósforo, siendo así complicado controlar el contenido de fósforo en el depósito. Otra desventaja más es la velocidad de depósito, que en promedio son de $10 \mu\text{m/h}$ a temperaturas de 80°C , elevando su costo de producción.

Otra alternativa para obtener recubrimientos Ni-P a bajo costo es la electrodeposición. Brenner [24] fue el pionero en la elaboración de baños de Ni-P por medio de la

aplicación de corriente directa, teniendo más ventajas que el baño autocatalítico, como son: costos reducidos en reactivos, posibilidad de depositar a menores temperaturas con eficiencias comparables, control en los parámetros de operación, velocidades de depósitos de hasta 150 $\mu\text{m/h}$ [25], 15 veces mayor que el electroless.

Debido a la importancia e influencia de los compuestos en el baño electrolítico para electrodepositar la aleación de Ni-P, en este trabajo se realizó el estudio de la influencia del ácido fósfórico en un baño tipo Watts a temperatura ambiente, así como la concentración de dicho componente, sobre la morfología y características físicas de los recubrimientos, con la finalidad de obtener depósitos con mayor dureza y resistencia al desgaste.

El proyecto de tesis está conformado de la siguiente manera; en el capítulo I se presenta la base teórica de los electrodepositos de níquel y de la aleación Ni-P.

En el capítulo II se presenta el estudio electroquímico de la formación de la aleación de Ni-P en un baño electrolítico ácido de níquel, en presencia y ausencia de iones níquel, para observar el efecto que tiene el ácido fósfórico en el mecanismo de formación de la aleación, el estudio se realizó a partir de las técnicas de Voltamperometría Cíclica y Voltamperometría Lineal.

En el capítulo III se presenta el estudio de un baño electrolítico ácido de níquel y de níquel fósforo en presencia de ácido fósfórico, para estudiar la influencia que tiene en la morfología de los depósitos, se caracterizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), microdureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión.

En el capítulo IV se presenta el estudio del efecto de diferentes temperaturas de tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas y electroquímicas del recubrimiento, se caracterizaron con las mismas técnicas que se observaron en el capítulo III incluyendo la microscopía de fuerza atómica (AFM).

HIPÓTESIS

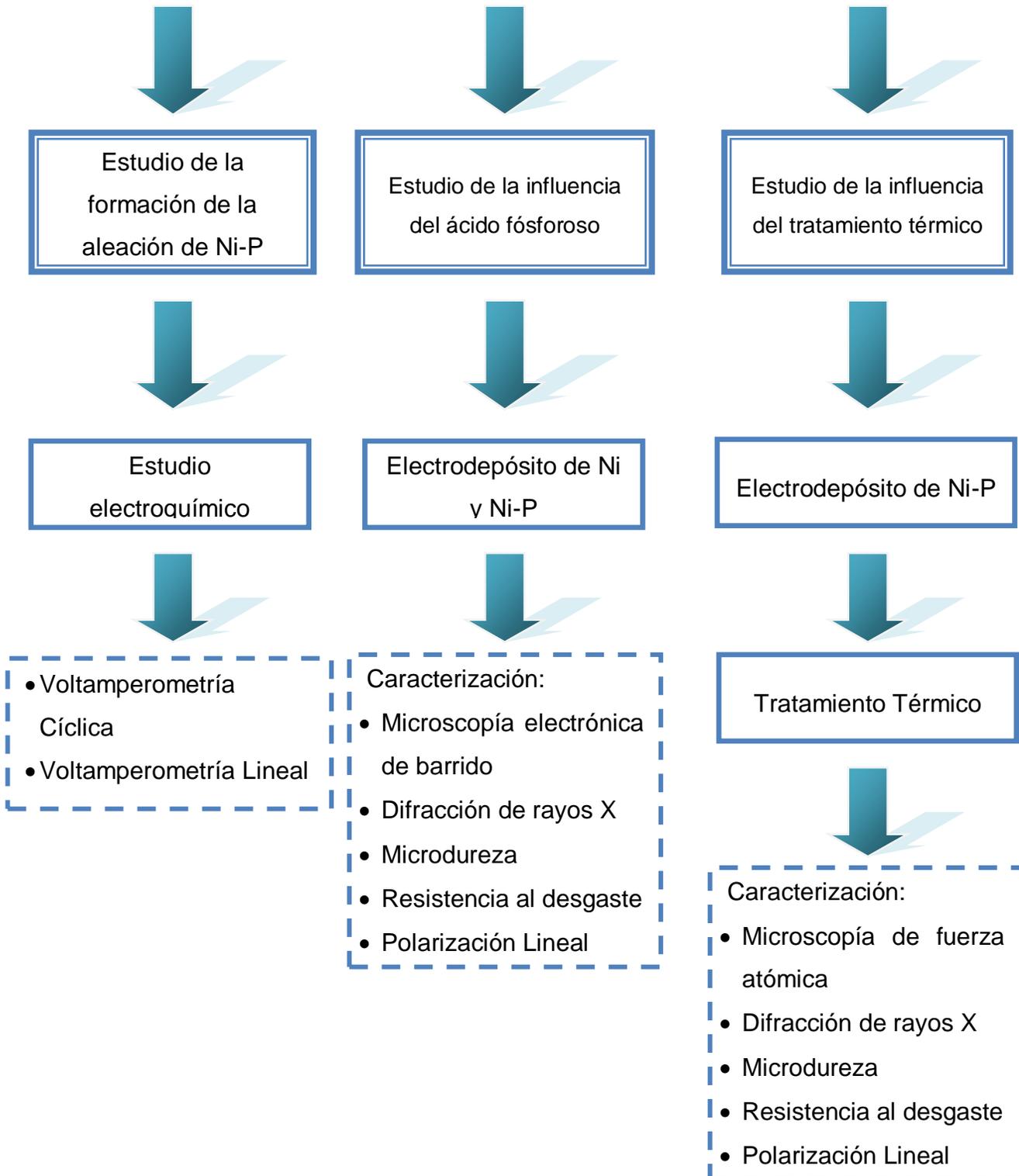
Se puede controlar la composición química del depósito mediante la concentración de iones fósforo en la solución. Las propiedades mecánicas de la aleación Ni-P se pueden mejorar controlando la composición química de la aleación.

OBJETIVOS

Obtener depósitos de Ni-P mediante la aplicación de corriente directa con contenidos de fósforo controlados.

- Determinar la influencia de la concentración de iones P (III) en el baño electrolítico sobre la composición de la aleación Ni-P y sobre sus características morfológicas (cristalino o amorfo).
- Determinar la influencia del contenido de fósforo en el depósito (% at P) de la aleación Ni-P sobre sus propiedades de resistencia al desgaste, dureza, resistencia a la corrosión y morfología.
- Determinar la influencia del tratamiento térmico de la aleación Ni-P sobre sus propiedades de resistencia al desgaste, dureza, resistencia a la corrosión y características morfológicas.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. I. García, J. Fransaer, et al., *Surface Coatings and Technology*. **148** (2001), 171.
2. I. García, A. Conde, et al., *Corrosion Science*. **45** (2003), 1173.
3. M. Srivastava, V. Grip, et al., *Applied Surface Science*. **253** (2007), 3814.
4. F. Hu, K. Chan, *Applied Surface Science*. **243** (2005), 251.
5. C. Malfatti, et al., *Corrosion Science*. **47** (2005), 567.
6. S. Yao, L. Zhang, *Surface Review and Letters*. **13** (2006), 489.
7. M. Vaezi, L. Nikzad, *Colloids and Surfaces*. **315** (208), 176.
8. G. DiBari, *Plating Surf. Finish*. **83** (1996), 10.
9. I. Paseka, *Electrochim. Acta*. **44** (1999), 4551.
10. G. Hovestad, J. Jansen, *Moderns Aspects of Electrochemistry*. **38** (2005), 475.
11. Q. Zhou, J. Li, W. Chu, *Int. J. of Minerals, Metallurgy and Materials*. **17** (2010), 241.
12. C. Chang, A. Bai, *Materials Chemistry and Physics*. **77** (2002), 215.
13. D. Gierlotka, E. Lagiewka, *Journal of Applied Electrochemistry*. **27** (1997), 1349.
14. J. Kang, Y. Yang, H. Shao, *Corrosion Science*. **51** (2009), 1907.
15. R. Mafi, C. Dehghanian, *Applied Surface Science*. **257** (2011), 8653.
16. I. Petukhov, M. Shcherban, N. Skryabina, *Protection of Metals*. **4** (2002), 370.
17. A. Sharma, K. Singh, *Cent. Eur. J. Eng.* **10** (2011), 2478.
18. S. Narayanan, K. Krishnaveni, J. Mater, *Chem & Phy*. **82** (2003), 771.
19. A. Kanta, V. Vitry, F. Delaunois, *J. Alloy Comp.* **486** (2009), 21.
20. R. Taheri, S. Yannacopoulos; *Wear*. **249** (2001), 389.
21. K. Huo, M. Jeng, M. Ger, *Wear*. **262** (2007), 833.
22. M. Chang, Y. Kim, *Current Applied Physics*. **11** (2011), 128.
23. Z. Tian, D. Wang, Y. Huang, *Trans. Nonferrus Met. Soc.* **20** (2010), 1037.
24. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practices*, Academic Press, USA, 1963.
25. M. Pillai, A. K. Sharma, *J. Coat. Technol. Res.* **12** (2012), 411.

Capítulo I

ANTECEDENTES

1. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTRODEPOSICIÓN

1.1. TÉCNICA DE ELECTRODEPOSICIÓN

Los recubrimientos de matriz metálica han sido producidos por diversas técnicas, como: deposición física de vapor, deposición química, deposición térmica y electrodeposición con corriente directa o pulsante [3, 4, 5, 6]. La ventaja de la técnica de electrodeposición respecto a las otras mencionadas, es que puede ser usada para revestir piezas de grandes dimensiones y con bajos costos de operación. Esta técnica es interesante debido al bajo costo de producción y a la posibilidad de cambiar las propiedades mecánicas al recubrirlas metálicamente [1, 4, 7-9].

La selección de un sustrato y el metal de recubrimiento dan lugar a una gran cantidad de combinaciones posibles metal-recubrimiento; inclusive se puede emplear un polímero, un cerámico o material compuesto como sustrato. El recubrimiento puede ser un metal solamente, una aleación o recubrimientos compuestos metal-polímero o metal-cerámico. Generalmente se emplean como recubrimientos delgadas capas de metales más o menos económicos. Por ejemplo el Níquel se emplea como sustrato o como recubrimiento. Adicionalmente la técnica también permite cambiar la composición del baño electrolítico para obtener depósitos con diferentes propiedades físicas y químicas [10] así también permite controlar la velocidad del depósito y el espesor final, como también un control en la composición química en el caso de electrodeposición de aleaciones p.e. Ni-P, Ni-Fe, Cu-Ni, Cu-P etc.

El objetivo de un proceso de electrodeposición es preparar un recubrimiento metálico que sea adherente y que tenga excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas. Por ejemplo, los recubrimientos de Cobre/Níquel/Cromo y Níquel/Cromo, se aplican generalmente sobre acero, cobre y sus aleaciones para brindarles un efecto protector y decorativo. También se aplican sobre plásticos laminados para darles resistencia al uso, conductividad eléctrica y térmica [11, 12].

1.1.1. Conceptos Fundamentales de electrodeposición

La electrodeposición es un proceso por el cual un recubrimiento metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua. Los

principales componentes del proceso de electrodeposición se listan a continuación y su representación esquemática se puede ver en la figura 1.

- Electrolito: solución que contiene los iones del metal que se desea depositar.
- Cátodo: superficie donde se presenta la reacción de reducción también conocido como electrodo de trabajo. $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$.
- Ánodo: superficie donde se produce la reacción de oxidación. El ánodo puede ser activo o inerte. Cuando el ánodo es activo, generalmente es del mismo metal que se desea depositar. Cuando es inerte, este no sufre ningún cambio químico durante el proceso [9, 13, 14, 15].
- Corriente eléctrica: puede ser directa o pulsante [16, 3, 6].

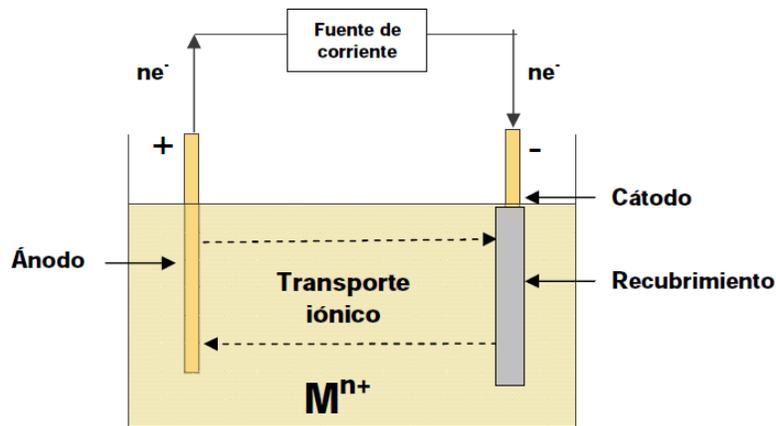


Figura 1. Principio de proceso de electrodeposición

1.1.2. Cinética y mecanismo de electrodeposición

Relación entre la corriente y el potencial: cuando un electrodo hace parte de una celda electroquímica a través de la cual fluye una corriente, su potencial difiere del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio del electrodo (potencial en ausencia de corriente) es E y el potencial del mismo electrodo como resultado de un flujo de corriente es $E(I)$; entonces la diferencia entre estos dos potenciales es el sobrepotencial η

$$\eta = E(I) - E \quad (1)$$

Para valores negativos grandes de sobrepotencial ($\eta \geq 100$ mV) la densidad de corriente incrementa exponencialmente con el sobrepotencial de acuerdo a la ecuación (2); donde α es el coeficiente de transferencia, n el número de electrones involucrados en la reacción y F la constante de Faraday [13].

$$i = i_0 e^{-\alpha n F \eta} \quad (2)$$

Influencia del transporte de masa sobre la cinética de electrodeposición: la relación entre la corriente y el sobrepotencial (ecuación 2) es válida para el caso donde la transferencia de carga es un proceso lento. Este tipo de relación tiene un límite donde la velocidad de la reacción de deposición está limitada por el transporte de los iones M^{n+} .

La región de corriente límite está dada por:

$$I_L = \frac{nFAD}{\delta} C_{M^{n+}}^* \quad (3)$$

Donde:

D: coeficiente de difusión de la especie M^{n+}

$C_{M^{n+}}^*$: Concentración de iones M^{n+} en el seno de la solución.

δ : Espesor de la capa de difusión

F: Constante de Faraday

A: Área del electrodo

El espesor de la capa de difusión está definido por el modelo de capa-difusión de Nerst como se muestra en la figura 2. Este modelo asume que los iones M^{n+} tienen una concentración en el seno de la solución a una distancia mayor que δ desde la superficie del electrodo y luego esta concentración cae linealmente hasta $C_{x=0}$ en la superficie del electrodo. En este modelo se asume que el espesor de la capa líquida δ es prácticamente estacionaria. A una distancia mayor que δ de la superficie, la concentración de los iones M^{n+} se asume que es igual a la concentración de estos, en el seno de la solución.

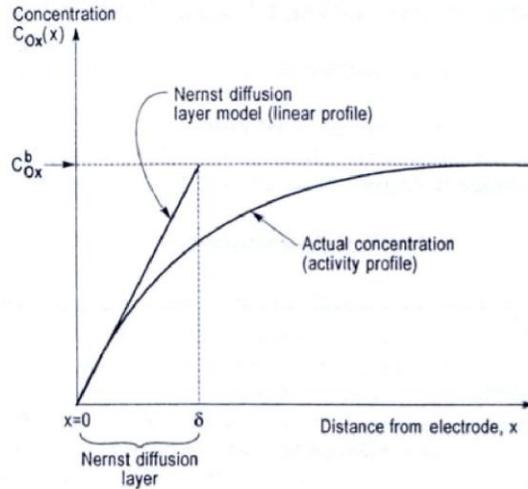


Figura 2: Perfil de concentración del reactivo durante el proceso de electrodeposición.

En la zona de corriente límite, las especies M^{n+} se reducen tan rápido como llegan a la superficie del electrodo. Bajo esta condición, la concentración de iones M^{n+} es nula en la superficie del electrodo y la velocidad de deposición está controlada por la velocidad de transporte de iones M^{n+} hacia la superficie del electrodo.

Cuando un proceso está limitado por el transporte de los iones hacia el electrodo se le conoce como proceso controlado por difusión y se rige bajo la ecuación de Randless-Servcik [17].

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (4)$$

Eficiencia de la corriente: cuando dos o más reacciones ocurren simultáneamente sobre la superficie de un electrodo, el número de Culombios de electricidad que pasan corresponden a la suma del número de equivalentes de cada reacción. Por ejemplo, durante la deposición de cobre desde una solución de nitrato de cobre diluido en ácido nítrico, ocurren tres reacciones catódicas: la deposición de cobre (reacción de reducción de iones cobre) y la reducción del nitrato y de los iones hidrogeno.

La eficiencia de la corriente (EC), se define como el número de culombios requeridos por cada reacción Q_j , dividida el número total de Culombios que pasan Q_{total} .

$$EC = \frac{Q_j}{Q_{Total}} \quad (5)$$

En general una eficiencia de la corriente por debajo del 100%, significa que el resto de la corriente fue empleada para procesos como p.e. el de reducción de hidrogeno.

Espesor del depósito: el espesor del depósito se puede calcular considerando el volumen del depósito. El volumen del depósito es el producto del área por el espesor del recubrimiento. El volumen del depósito relaciona el peso y la densidad del depósito.

Entonces la densidad del depósito está dada por $d = \frac{M}{V}$ y el espesor del recubrimiento por:

$$h = \frac{V}{A} = \frac{M}{Ad} \quad (6)$$

Donde:

h: Espesor del recubrimiento

V: Volumen del depósito

A: Área que se desea recubrir

M: Masa depositada

d: Densidad del recubrimiento

Para el caso donde se requiera saber el tiempo requerido para obtener un recubrimiento con un determinado espesor a partir de una densidad de corriente fija, se puede introducir la ley de Faraday en la ecuación (6) para obtener la siguiente expresión:

$$t = \frac{nFdh}{iPM} \quad (7)$$

Donde i es la densidad de corriente y PM el peso molecular de la especie depositada [13].

Mecanismo de crecimiento: existen dos mecanismos básicos para la formación coherente de un depósito: crecimiento por capas y crecimiento tridimensional de cristales.

En el mecanismo de crecimiento por capas, los cristales van cubriendo la superficie paso a paso, uno después del otro en forma de cristales contiguos a lo largo de la superficie como se muestra en la figura 3a y 3b. Estas estructuras constituyen una

variedad de formas de crecimiento en la electrodeposición del metal (por ejemplo: columnas, bigotes y fibras).

En el mecanismo de crecimiento de cristales en tres dimensiones (3D), un depósito coherente se construye como resultado de la unión de los cristales (ver figura 3c). La secuencia de crecimiento durante la electrodeposición en tres dimensiones consiste de cuatro etapas [9, 13, 15]:

1. Formación de núcleos aislados y crecimiento en 3D
2. Unión de los cristales 3D
3. Formación de una red
4. Formación de un depósito continuo

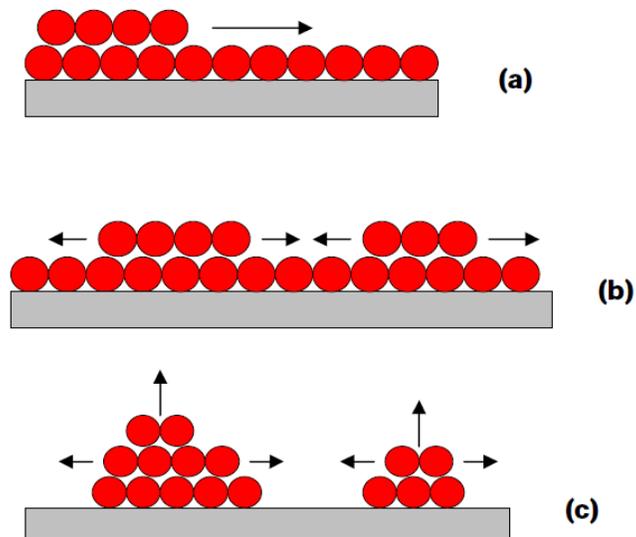


Figura 3. Representación esquemática del crecimiento por capas (a,b) y el mecanismo de crecimiento tridimensional (c)

Todas las condiciones que tiendan a incrementar la velocidad de formación de núcleos tienden a incrementar el número de cristales. El número de núcleos se incrementa aumentando la densidad de corriente, disminuyendo la concentración de iones metálicos y disminuyendo la temperatura [18].

1.1.3. Variables del proceso de electrodeposición de recubrimientos metálicos

Las variables del proceso de electrodeposición influyen sobre la naturaleza, la calidad y las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. La presencia de aditivos o partículas en la solución electrolítica, intervienen en el proceso de cristalización del metal dependiendo de su concentración y naturaleza química.

La función de cada una de las variables que intervienen en el proceso de electrodeposición se presenta a continuación.

Temperatura: los aumentos de temperatura hacen crecer normalmente la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado un descenso en la densidad de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. El desprendimiento de hidrogeno y la precipitación de óxidos disminuye al reducirse la polarización y disminuye también su influencia sobre el depósito. Los metales con elevada sobretensión de hidrogeno, como el zinc, actúan de un modo opuesto. El aumento de temperatura aumenta el desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de sales contaminadoras. Ambos factores afectan de manera nociva la naturaleza del depósito [18].

Densidad de corriente: el aumento de la densidad de corriente de la celda (aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo), eleva su capacidad de producción de recubrimientos. En casi todas las operaciones galvanostáticas, la densidad de corriente tiene un límite determinado, debido a que densidades de corriente muy altas generan depósitos quebradizos, disminuyendo la calidad del recubrimiento. Las bajas densidades de corriente producen depósitos con alto contenido de impurezas.

Para cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores, tales como: costo del electrolito, gastos de fabricación, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto obtenido. Cuando se trata de materiales tan valiosos, como el oro, sometido a electrorefinación, se emplean grandes densidades de corriente para acelerar el proceso, aunque den menores rendimientos [13, 18].

pH: el pH de la solución electrolítica, influye notablemente en la naturaleza y aspecto del depósito, así como en el rendimiento de la corriente [19]. La disminución del pH, influye favorablemente en la conductividad. Con esto se evita la precipitación de sales, pero se favorece el desprendimiento de hidrogeno.

En algunos procesos industriales como el niquelado, se añade ácido bórico, el cual actúa como un buffer débil y ayuda a mantener el pH al nivel deseado. En la deposición de hierro, la acidez del baño puede ser tal que la disolución química del depósito se produzca a una velocidad mayor que la de deposición.

Concentraciones de iones del metal: la concentración de iones metálicos, en un electrolito, está determinada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización (que a su vez dependerá de dicha concentración molar), por la temperatura, por la presencia de o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos. La adición de iones comunes produce sólo un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones de metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente [18].

Aditivos: para mejorar la calidad del depósito se añaden a las soluciones electrolíticas una gran variedad de sustancias químicas. Existe una serie de productos orgánicos de elevado peso molecular, que dan depósitos más lisos y de grano más fino en determinados casos. Las sustancias que son adsorbidas, tienden a reducir el tamaño de los cristales.

Los aditivos utilizados con mayor frecuencia en la industria de galvanoplastia son: abrillantadores, endurecedores, modificadores de estructura y niveladores.

- **Abrillantadores:** otorgan brillantez al depósito. Los abrillantadores se emplean comúnmente en altas concentraciones y generalmente producen depósitos con un grano más fino, debido a que modifican el proceso de nucleación. Para la deposición de Níquel a partir de un baño Watts, se emplean dos tipos de abrillantadores: sulfonatos y sulfonas aromáticas. La sacarina que es una sulfona además de dar brillo a los depósitos de Níquel, reduce la incorporación de hidrogeno durante la electrodeposición y mejora la dureza [9, 20, 21].

- Niveladores: este produce un nivel regular sobre el depósito a una escala microscópica; actuando sobre los puntos donde se presenta mayor deposición del metal. La adsorción del aditivo ocurre preferencialmente en las dislocaciones y los picos de la superficie [9, 13, 15].
- Modificadores de estructura: estos aditivos cambian la estructura del depósito. Son utilizados para optimizar propiedades particulares de un depósito, como por ejemplo el estrés interno [9].

1.2. ASPECTOS GENERALES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL

1.2.1. Historia de los recubrimientos de níquel

Los electrodepositos de níquel fueron descritos por primera vez por G. Bird en 1837 [22], él electrolizó una solución con cloruro de níquel y sulfato de níquel por varias horas en un electrodo de platino y obtuvo un depósito de cristales de níquel. En 1840, la primera patente sobre un baño comercial de níquel fue publicada por J. Shore [23] que proponía una solución de nitrato de níquel, en 1843 el alemán Bottger publicó una solución basada en sales de sulfato ácido de amonio [24], que fue ampliamente usada durante 70 años.

El Dr. I. Adams de los E.E.U.U. patentó un baño de níquel a base de sulfato de amonio en 1869. Su mayor contribución al proceso fue establecer un valor de pH al proponer un baño neutral, libre de sosa, potasa, alúmina, ácido nítrico, o de cualquier reacción alcalina o ácida (a diferencia del baño ácido propuesto por Bottger), un baño que fue ampliamente aceptado y usado en Europa y EEUU. Este tipo de baño neutral ha sido siempre asociado con Adams y es a partir del momento de su introducción por él, que el niquelado por primera vez fue una operación comercialmente viable.

En 1873, Adams patentó un proceso de recubrimiento sobre la base de sulfato de níquel [25]. En 1878 Weston patentó la adición de ácido bórico, mientras que en 1879, Powell había patentado la adición de ácido cítrico o benzoico como aditivos [26].

En 1916 O.P. Watts publicó una fórmula en EEUU para un baño el cual sigue en uso con pequeñas modificaciones [11d]. El baño consistía en lo siguiente

Sulfato de Níquel	240 g/l
Cloruro de níquel	20 g/l
Ácido bórico	20 g/l

La temperatura de operación y agitación variaban dependiendo de cada industria, hasta la incorporación de las normas internacionales en 1930, donde se incluyeron estándares para calentar la solución a una temperatura de 40°C e introducir agitación mediante aire. El uso de las mediciones de pH para controlar los baños de níquel fue sugerido en 1921 y por el fin de esta década fue una práctica industrial común.

La fórmula del baño Watts fue modificada para introducirle al recubrimiento diferentes características como lo son obtener un recubrimiento brillante, posteriormente Brenner propuso un baño para eliminar la corriente eléctrica el cual fue conocido como níquel electroless basado en la reducción química debido al hipofosfito ácido de sodio.

1.2.2. Tipos de baño para depósito de níquel

Existen diferentes tipos de baños para obtener depósitos con características particulares como dureza, brillo, eficiencia energética, velocidad de depósito, etc.

- **Baños tipo Watts**

Los baños tipo Watts son los generados mediante pequeñas modificaciones a la fórmula propuesta por Watts. Dentro de estos se encuentran: el baño Watts, baño todo cloruro, baño todo sulfato, baño sulfato-cloruro. A continuación una breve descripción de cada uno.

Baño tipo Watts: El baño fue propuesto por Oliver P. Watts en 1916. Actualmente es la solución más popular para la electrodeposición de níquel, debido a los bajos costos de los reactivos y los parámetros de operación.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfato de níquel	240-300 g/l
Cloruro de níquel	30-90 g/l
Acido bórico	30-40 g/l
Temperatura	40-65 °C
Densidad de corriente	2-10 A/dm ²

pH 3.0-4.5

Existen diversos abrillantadores para este baño que generarán depósitos con diferente apariencia, brillante, semi-brillante y mate.

Baño todo cloruros: En el baño todo cloruros como su nombre lo indica, la sal utilizada es cloruro de níquel, este baño opera a bajo voltaje y permite la deposición de recubrimientos delgados [27]. Los depósitos resultantes de este electrolito son suaves, grano-fino, duros y más resistentes que los que se obtienen desde los baños Watts, y sometidos a grandes esfuerzos.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Cloruro de níquel	225-300 g/l
Ácido bórico	30-35 g/l
Temperatura	43-65 °C
Densidad de corriente	2.5-10 A/dm ²
pH	1-3

Baño todo sulfato: Esta solución ha sido aplicada para electrodepositos de níquel donde el ánodo principal o auxiliar son insolubles [28]. Por ejemplo, el ánodo auxiliar insoluble o ánodos conformados pueden ser requeridos en los depósitos dentro de los tubos de acero. El oxígeno evoluciona en los ánodos insolubles, y como resultado la concentración de níquel y el pH decrecen durante el depósito. El pH es controlado y la concentración del ion de níquel se mantiene por la adición de carbonato de níquel.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfato de níquel	225-400 g/l
Ácido bórico	30-35 g/l
Temperatura	38-70 °C
Densidad de corriente	1-10 A/dm ²
pH	1.5-4

Baño sulfato-cloruro: La solución de sulfato-cloruro tiene aproximadamente la cantidad equivalente del sulfato de níquel y cloruro de níquel, y fue desarrollado para mejorar algunas desventajas de la solución todo-cloruro [29]. Esta solución tiene alta

conductividad y puede ser operada con altas densidades de corriente por lo que permite una velocidad de depósito mayor que la de tipo Watts.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfato de níquel	150-225 g/l
Cloruro de níquel	150-225 g/l
Acido bórico	30-45 g/l
Temperatura	43-52 °C
Densidad de corriente	2.5-15 A/dm ²
pH	1.5-2.5

- **Baño de Sulfamato**

Este baño es usado para los procesos de electroformado y producción de níquel funcional. Los recubrimientos depositados por este baño poseen bajo estrés interno, una alta concentración de electrolitos de sulfamato de níquel permiten una velocidad elevada de depósito.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfamato de níquel	300-450 g/l
Cloruro de níquel	0-30 g/l
Acido bórico	30-45 g/l
Temperatura	40-60 °C
Densidad de corriente	2-25 A/dm ²
pH	3.5-4.5

- **Baños de fluoroboratos**

La solución fluoborato puede ser operada en un amplio rango de concentraciones de níquel, así como la temperatura y la densidad de corriente, y es relativamente fácil de controlar [30]. El anión fluoborato es corrosivo, y en algunos materiales que están en contacto con la solución son atacados químicamente. La mayor ventaja es que la electrodeposición a partir de esta solución puede ser llevada a cabo a altas densidades de corriente [31]. El baño de fluoroboratos es usado para procesos de electroformado.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Fluoroborato de níquel	225-300 g/l
Cloruro de níquel	0-15 g/l
Acido bórico	15-30 g/l
Temperatura	38-70 °C
Densidad de corriente	3-25 A/dm ²
pH	2.5-4.0

- **Baños de níquel duro**

Los baños de níquel duro son usados en aplicaciones que requieran alta dureza y elevado estrés interno. Se debe de tener un control del pH, temperatura y la densidad de corriente para que estos baños sean reproducibles. Comúnmente se trabaja con bajas densidades de corriente.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfato de níquel	180 g/l
Cloruro de amonio	25 g/l
Acido bórico	30 g/l
Temperatura	43-60 °C
Densidad de corriente	2.5-5 A/dm ²
pH	5.6-5.9

- **Níquel electroless**

Este baño tiene la facilidad de depositarse sin necesidad de aplicar corriente eléctrica, se basa en la reducción química del níquel por la acción de un agente reductor fuerte, la principal ventaja es la ausencia de corriente eléctrica y mayor dureza que el Watts, su principal desventaja es el costo de reactivos, ya que se necesita cloruro de paladio para activar la superficie y la inestabilidad del baño por lo que en aplicaciones industriales debe ser remplazado constantemente, la velocidad de depósito es reducida y la temperatura de trabajo elevada.

La composición química y parámetros de operación son los siguientes:

Sulfato de níquel	35 g/l
Hipofosfito de sodio	20 g/l
Citrato de sodio	55 g/l
Acetato de sodio	17 g/l
Temperatura	88-90 °C
pH	5.5-5.9

1.3. ASPECTOS GENERALES DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALEACIÓN Ni-P

1.3.1. Historia

La aleación de níquel fósforo fue obtenida por primera vez en 1845 por el químico Francés Adolphe Wurtz [32], sus primeros estudios fueron sobre la reducción del níquel con el ácido hipofósforoso (H_3PO_2). Años después realizó estudios con el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) lo que generaba una reducción de la solución obteniendo únicamente un polvo negro, lo que nunca supo es que en realidad se formaba una aleación de níquel con fósforo, fue hasta 1911 que Breteau obtuvo el primer depósito metálico de níquel-fósforo y en 1916 Roux [33] patentó el baño de níquel electroless, teniendo la desventaja que se depositaba en cualquier superficie que tuviera contacto con la solución.

Fue hasta 1944 cuando Brenner y Riddell [34] “redescubrieron” los depósitos electroless de níquel al observar que cuando se utilizaba hipofosfito de sodio en un baño, se obtenían espesores mayores a los calculados teóricamente lo que les llevó a suponer que parte de la solución se depositaba sin la necesidad de corriente eléctrica. En 1946 publicaron un artículo [35] que describía las condiciones ideales para el depósito de níquel por el método electroless.

Las características peculiares de los depósitos de níquel electroless como lo son su elevada dureza dieron pauta a un mayor estudio sobre su mecanismo de depósito por lo que años más tarde en 1963 Brenner propuso el mecanismo para la formación de la aleación de níquel-fósforo [36] por medio de la reducción directa de los iones. Este mecanismo fue modificado y actualmente sigue en estudio.

1.3.2. Tipos de baño para depósito de níquel-fósforo

Los baños para depositar la aleación de níquel fósforo son basados en pequeñas modificaciones a los utilizados para depositar níquel al agregar un reactivo que servirá como fuente de fósforo, existen dos grandes categorías: los obtenidos mediante la técnica electroless y la técnica de electrodeposición.

Los obtenidos mediante la técnica electroless son los más antiguos, se basa en la reducción química del níquel mediante los efectos del ácido hipofósforoso ó el hipofosfito de sodio reactivo con mayor uso, este reactivo promueve la reducción del níquel junto con el fósforo para la formación de la aleación.

Los obtenidos mediante la técnica del electrodeposición se le conocen como baños tipo Brenner, en honor a su pionero en el desarrollo, se basan en agregar ácido fosfórico (H_3PO_4) o ácido fosforoso (H_3PO_3) en cantidades de 1-30 g/l a un baño de níquel para la incorporación del fósforo, la cantidad de fuente de fósforo a agregar depende de las características finales deseadas.

1.4. GENERALIDADES DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE

Se define desgaste como el proceso de remoción de material debido al movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En dicho proceso el material puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella o romperse y generar productos de erosión que pueden quedar, en parte, atrapado en el contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material, la pérdida de masa neta de la interfase es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas [37]. Los materiales sufren diferente tipo de desgaste dependiendo del par tribológico en el que se encuentran. Existen varios mecanismos de desgaste, de los cuales, los principales son:

1.4.1. Desgaste adhesivo

El desgaste adhesivo ocurre entre dos superficies que se encuentran en contacto, las cuales se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Un deslizamiento producirá un desprendimiento de material de la superficie suave. Si el material es dúctil, la deformación que se produce antes de la separación de la partícula es mucho mayor, la partícula que ha sido separada de la aspereza puede permanecer unida a la otra aspereza como material transferido de una superficie a otra o puede ser liberada como producto de desgaste.

1.4.2. Desgaste abrasivo

En el desgaste abrasivo el material es removido o desplazado de una superficie por partículas duras, de una superficie que está en deslizamiento, existen dos formas básicas de abrasión: abrasión por desgaste de dos cuerpos y abrasión por desgaste de tres cuerpos.

El desgaste por abrasión de dos cuerpos ocurre cuando las protuberancias duras de una superficie son deslizadas contra otra. Un ejemplo es el uso de lijas para pulir.

El desgaste por abrasión de tres cuerpos se presenta en sistemas donde partículas tienen la libertad de deslizarse o girar entre dos superficies en contacto, un ejemplo de este tipo de desgaste son las ralladuras provocadas al usar un lubricante contaminado entre dos cuerpos

1.4.3. Desgaste erosivo

El desgaste efectuado por el mecanismo de erosión genera la pérdida de materia en la superficie, debido a estar expuesta a repetidos impactos de partículas sólidas.

La erosión puede ser definida como la pérdida de material que experimenta una superficie debido al flujo de una mezcla de partículas sólidas dentro de un líquido a altas velocidades, un ejemplo de este tipo de desgaste es el pulido de una pieza con alúmina suspendida en agua.

1.5. BIBLIOGRAFÍA

1. I. García, J. Fransaer, et al., *Surface Coatings and Technology*. **148** (2001), 171.
2. I. García, A. Conde, et al., *Corrosion Science*. **45** (2003), 1173.
3. F. Zimmerman, A. Clark, et al., *Materials letters*. **52** (2002), 85.
4. P. Gyftou, M. Stroumbouli, et al., *Electrochimica Acta*. **50** (2005), 4544.
5. A. Sikder, K. Misra, *Surface and Coatings Technology*. **114** (1999), 230.
6. Y. Li, H. Jiang, et al. *Surface and Coatings Technology*. **201** (2007), 5925.
7. M. Srivastava, V. Grips, et al., *Applied Surface Science*. **253** (2007), 3814.
8. L. Wang, Y. Gao, et al., *Materials Science and Engineering*. **390** (2005), 313.
9. D. PLETCHER, F. WALSH, *Industrial Electrochemistry*. 2da ed, Black Academic & Professionals, London, 1990.
10. M. Ibrahim. *Journal of Applied Electrochemistry*. **36** (2006), 295.
11. U. Erb, *Nano Structured Materials*. **6** (1995), 533.
12. C. L. MANTELL, *Ingeniería Electroquímica*. Reverté. España. 1980.
13. M. SCHELSINGER, M. PAUNOVIC, *Modern electroplating*. 4ta Ed., John Wiley. USA, 2000.
14. A. BARD, L. FAULKNER, *Electrochemical methods*. 2da Ed. John Wiley, USA, 2001.
15. SCHELSINGER, MORDECHAY, PAUNOVIC, *Fundamentals of Electrochemical deposition*. 2da Ed. Wiley- Interscience, USA, 2006.
16. W. Lee, H. Tang, S. Cheng, et al. *Surf. and Coat. Tech.* **120** (1999), 607.
17. J. Randless, *Trans. Faraday Soc*, **44** (1948), 327
18. C.L. MANTELL, *Ingeniería Electroquímica*, Reverté, España, 1980.
19. S. Kim, H. Yoo, *Surface and Coatings Technology*. **108** (1998), 564.
20. D. Mockute, G. Bernotiene, *Surface & Coatings Technology*. **135** (2000), 42.
21. L. Arango, J. Caromona et al., *Dyna*. **150** (2006), 59.
22. G. Bird, *Phil Trans*. **127** (1837), 37
23. SHORE, J. UK pat 8407 (1840)
24. G. Gore. The art of electro-metallurgy, including all know process of electrodeposition (1855) 236
25. ADAMS, I., US Pat. 136634 (1874).
26. WESTON, E., US Pat. 211071 (1878).
27. W. Wesley, J. Carey, *Trans. Electrochem. Soc.* **75** (1939), 209.
28. W. Wesley, D. Carr, E. Roehl, *Plating*. **38** (1951), 1243.
29. W. Pinner, R. Kinnaman, *Am. Electroplaters Soc.* **32** (1942), 227.
30. W. Wesley, E. Roehl, *Plating*, **37** (1950), 142
31. C. Struyk, A. Carlson, *Plating*, **37** (1950) 1242.
32. M. SCHILESINGES, M. PAUNOVIC, *Modern Electroplating*, 4ta. Ed, Jhon Wiley & Sons, Canada, 2000.
33. O. GLENN, B. JUAN, *Electroless Plating Fundamental & Application*, AESF, USA, 1990.

34. ASTM "Symposium of Electroless Plating." ASTM Special Technical Publication 265 (1959)
35. A. Brenner, *Metal Finishing*, **30** (1954) 61
36. A. Brenner, G. Riddell, *AES Proc.* **33** (1946), 23
37. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practices*, Academic Press, USA, 1963.
38. B. BHUSHAN, *Principles and applications of tribology*. Wiley-Interscience, USA, 1999.

Capítulo II

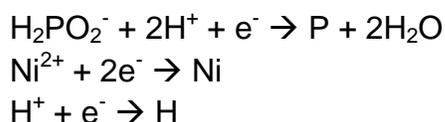
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE LA ALEACIÓN Ni-P

2.1. ASPECTOS GENERALES

En solución acuosa el fósforo no se puede depositar por sí solo, la forma de depositarlo es en presencia de un metal del grupo del hierro como lo es el Ni, a este fenómeno se le conoce como deposición inducida o codeposición [1].

En literatura se encuentran dos posibles mecanismos para la electrodeposición de la aleación Ni-P; el mecanismo directo y el indirecto.

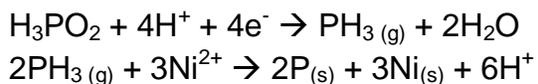
El mecanismo directo inicialmente propuesto por Brenner [2] planteaba que las reacciones de reducción de la fuente de fósforo, de los iones níquel y del ion hidronio ocurrían simultáneamente e independiente una de otra.



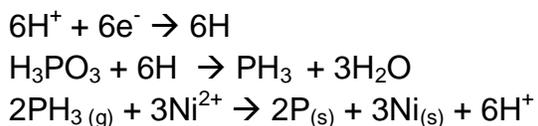
El mecanismo directo, que involucra la reducción del fósforo a su estado elemental, es contradictorio con la imposibilidad de obtener fósforo elemental en solución acuosa por lo que este mecanismo fue descartado posteriormente por el mismo Brenner.

El mecanismo indirecto se basa en la presencia de fosfina (PH_3) como intermediario, el cual reacciona en la solución con el níquel para formar un recubrimiento metálico, este mecanismo es el más aceptado, la discrepancia se genera al momento de proponer la reacción de formación del intermediario

Existen dos mecanismos propuestos para la formación del intermediario, el primero planteado por Harris y Dang [3] se basa en la reducción electroquímica del H_3PO_2 y la reacción química entre los iones níquel y fosfina, según el mecanismo siguiente:



El segundo mecanismo se basa en la generación del intermediario vía reacción química del H_3PO_3 con el H_{ad} propuesto por M. Ratzka et al. [4].



2.2. ANTECEDENTES

La formación del intermediario PH_3 ha sido investigada por diversos grupos, por ejemplo: Zeller y Landau [5] indicaron que la fosfina puede reaccionar con el Ni^{2+} en solución produciendo Ni-P, esto lo lograron burbujeando $\text{PH}_{3(g)}$ a una solución con iones níquel y midieron la diferencia de concentración mediante métodos espectrofotométricos, observando la presencia de polvo metálico en el fondo del recipiente, Harris y Dang [3, 6] cuantificaron mediante voltamperometría cíclica la formación de PH_3 producido mediante la electrodeposición, resultados similares fueron obtenidos por J. Crousier et al. [7, 8].

Zeng y Zhou [9] mediante espectroscopia Raman durante la electrodeposición de Ni-P en un sustrato de Ni-Ag sugieren la formación de un intermediario $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$ que se oxida en presencia de Ni^{2+} para formar la aleación, Ordine et al. [10] estudia la cinética de incorporación del fósforo durante la electrodeposición de la aleación Ni-P mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, determina el pH interfacial y lo relaciona con el efecto buffer del NaH_2PO_2 .

Con la información anterior el mecanismo indirecto es el más aceptado en lo que se refiere a la formación de la aleación Ni-P, lo ambiguo resulta de la forma de obtener el intermediario, si este es mediante reacción química con H_{ads} como lo propone Ratzka [4] o mediante reducción electroquímica como propone Harris [3].

En este capítulo se elabora el estudio electroquímico de la reducción del fósforo como ácido fosforoso y la influencia que tiene al momento de añadirse al baño tipo Watts para el codepósito de la aleación de NiP.

2.3. METODOLOGÍA

Se realizó el estudio voltamperométrico de los iones en solución (Ni^{2+} , H_3PO_3 , H^+) utilizando un potenciostato/galvanostato (BioLogic SP-150) mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y técnicas de inversión de potenciales, para cada una de las soluciones planteadas se usó platino como electrodo de trabajo ($A_{\text{geo}}=0.103\text{cm}^2$), grafito como contra-electrodo y calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia, el contraelectrodo y el electrodo de referencia se conectaron mediante un capilar de Lugin para evitar la caída óhmica. La solución se burbujeó durante 30 minutos con

nitrógeno (Praxair) de ultra alta pureza y se mantuvo en atmosfera de nitrógeno durante todos los experimentos, se trabajó a 25°C.

El electrodo de trabajo se pulió mecánicamente en alúmina de 50 nm, se enjuagó con agua destilada y se sonicó durante 3 minutos, se volvió a enjuagar con agua destilada y se introdujo en la solución a estudiar.

2.4. ESTUDIO PRELIMINAR DEL MECANISMO DE REDUCCIÓN DEL ÁCIDO FÓSFOROSO

2.4.1. Influencia del pH en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P

Para poder estudiar el mecanismo de reducción del fósforo añadido como ácido fósforoso es necesario identificar los picos de reducción y asignarlos a una reacción electroquímica específica. Se comenzó por estudiar el pico de la reacción electroquímica de reducción del hidrogeno, ya que éste se presenta al momento de reducir Ni y NiP ya que estos baños trabajan en medio ácido.

Inicialmente el estudio voltamperométrico se realizó a partir de una solución, la cual contiene únicamente NaCl 2M, a diferentes valores de pH (1.0, 1.5, 2.0 y 3.0) a la que se le llamó B₀. A esta solución se le fueron agregando diferentes reactivos y se observó el cambio en los voltamperogramas atribuyendo la reducción observada a cada especie electroactiva añadida

En la figura 4 se muestra el voltamperograma cíclico de la solución B₀ a pH 1.5, en éste se observa un pico de reducción en -440 mV vs ECS (-176 mV vs ENH) al que llamaremos I_c, y su respectivo pico de oxidación I_a, cuando se realiza un barrido abriendo el potencial en un sentido catódico se observó otro pico de reducción que comienza en -938 mV vs ECS (-697 mV vs ENH) al que llamaremos II_c, pero desaparece el pico de oxidación I_a, lo que nos indica que la especie que reducimos en I_c ya no se encuentra en la superficie del electrodo. Con los resultados se propone que el pico de reducción I_c es la reducción del ion hidronio, el II_c es la reducción del medio y el I_a es la oxidación del hidrógeno adsorbido.

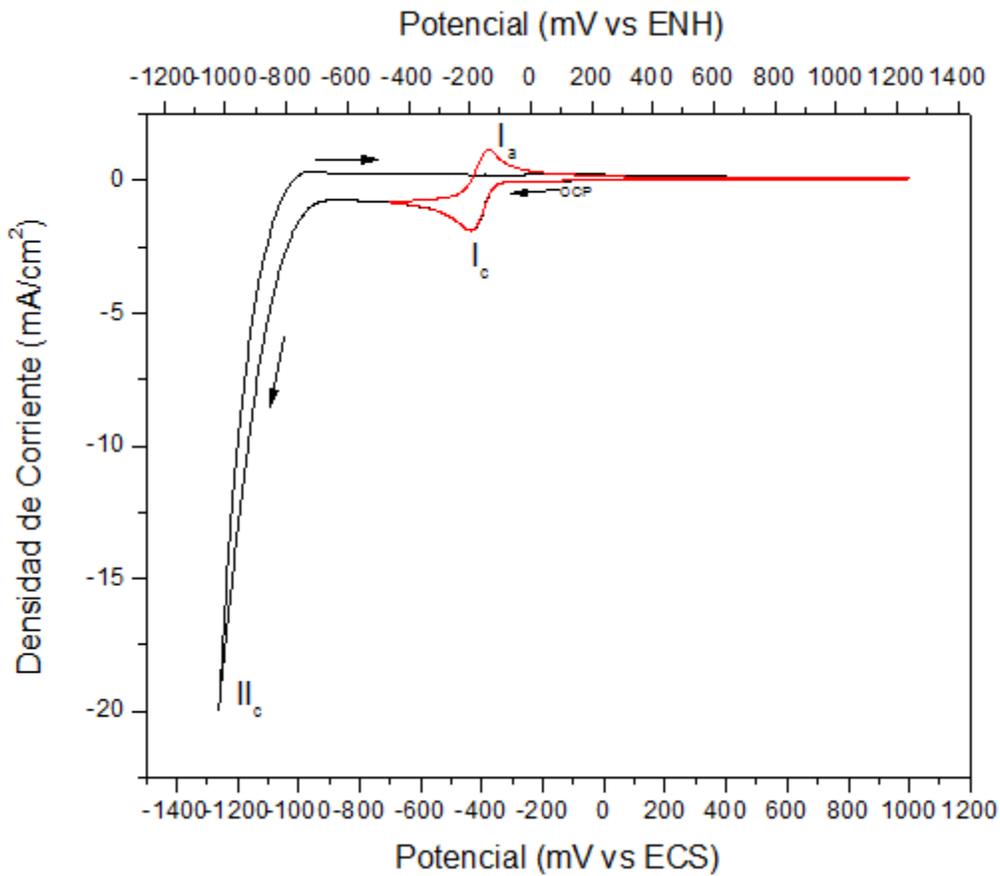


Figura 4. Voltamperograma cíclico de la solución B₀ a pH 1.5 a diferentes potenciales de inversión. Velocidad de barrido 50 mV/s

Para corroborar que el pico I_c corresponde a la reducción del ion hidronio se hizo voltamperometría lineal a diferentes pH, los cuales se muestran en la figura 5 en la que se observa como incrementa de intensidad el pico I_c conforme se reduce el pH en la solución, con lo que se puede atribuir evidentemente el pico I_c a la reducción del ion hidronio.

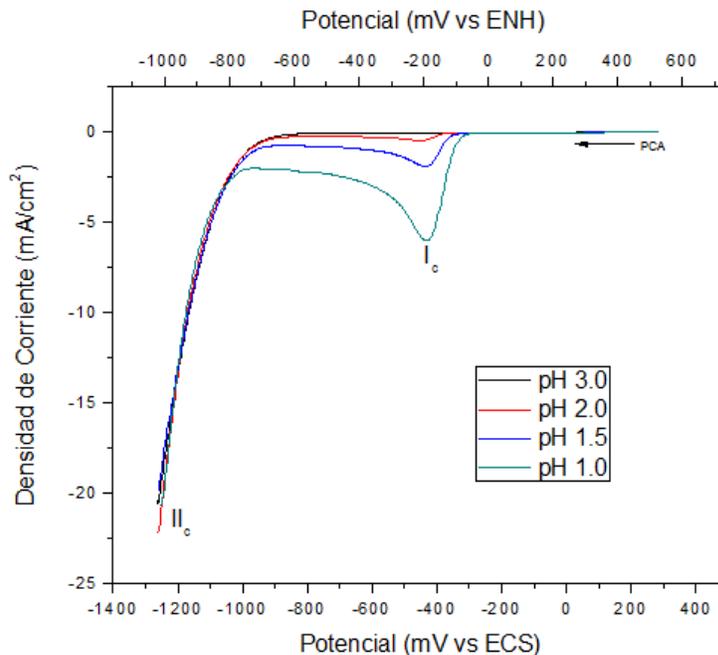
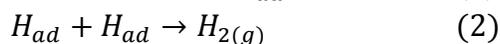
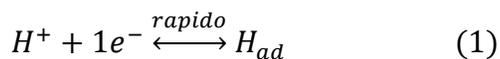


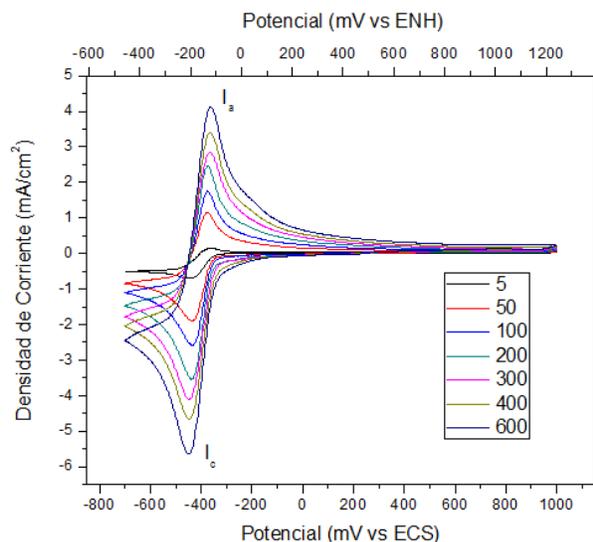
Figura 5. Voltamperograma lineal de la solución B₀ a diferente pH. (---) 3.0, (---) 2.0, (---) 1.5, (---) 1.0. Velocidad de barrido 50 mV/s

El comportamiento de los picos de reducción I_c y el de oxidación I_a se basan en el conocido mecanismo Tafel-Volmer [11] para la reacción de evolución de hidrógeno en medio ácido, en donde se tiene una competencia de la reacción electroquímica de producción de H_{ads} y la reacción química de producción de $H_{2(g)}$



Para corroborar lo anterior se hizo voltamperometría cíclica de la solución B₀ a diferentes velocidades de barrido, a velocidades bajas se promoverá la evolución de hidrógeno gaseoso y la relación entre la carga de oxidación con la carga de reducción (Q_{ox}/Q_{red}) se verá reducida, en cambio a velocidades de barrido elevadas se tendrá un proceso más eficiente y la relación entre la carga de oxidación con la carga de reducción (Q_{ox}/Q_{red}) aumentará, ya que no se promoverá la generación de hidrógeno gaseoso.

En la figura 6 se muestra el voltamperograma de la solución B₀ a pH de 1.5 a diferentes velocidades de barrido y en la tabla I se muestran los valores de Q_{ox}/Q_{red} . Como se estableció anteriormente la relación incrementa conforme se incrementa la velocidad de barrido.



Velocidad de barrido (mV/s)	Relación de cargas (Q_{ox}/Q_{red})
5	0.63669
50	0.90196
100	0.92188
200	0.94744
300	0.97654
400	0.97932
600	0.99951

Tabla I. Relación de cargas Q_{ox}/Q_{red} con la velocidad de barrido

Figura 6. Voltamperograma cíclico de la solución B_0 a pH 1.5 a diferentes velocidades de barrido.

La reacción (1) en sentido de reducción nos indica un proceso controlado por la difusión de la especie en solución. El proceso controlado por difusión se rige bajo la ecuación de Randles-Sevcik [12], en la que relaciona la raíz cuadrada de la velocidad de barrido con la intensidad de pico.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

En cambio para el proceso de oxidación (pico I_a) la ecuación que sigue es la de transferencia de carga de una especie adsorbida en la superficie del electrodo, esta tiene una relación lineal de la velocidad de barrido con la intensidad de pico como se muestra en la siguiente ecuación [13].

$$i_p = \frac{F^2}{4RT} v A \Gamma_{total}$$

En la figura 7 se muestra la relación de la velocidad de barrido con la intensidad de pico (Δ) para la cual se obtiene una regresión lineal de 0.9962 y la relación de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido con la intensidad de pico (\circ) para la cual se obtiene una regresión lineal de 0.9996, con lo que se puede decir que el proceso I_c es controlado por difusión y el I_a es un proceso de transferencia de carga de una especie adsorbida en el electrodo.

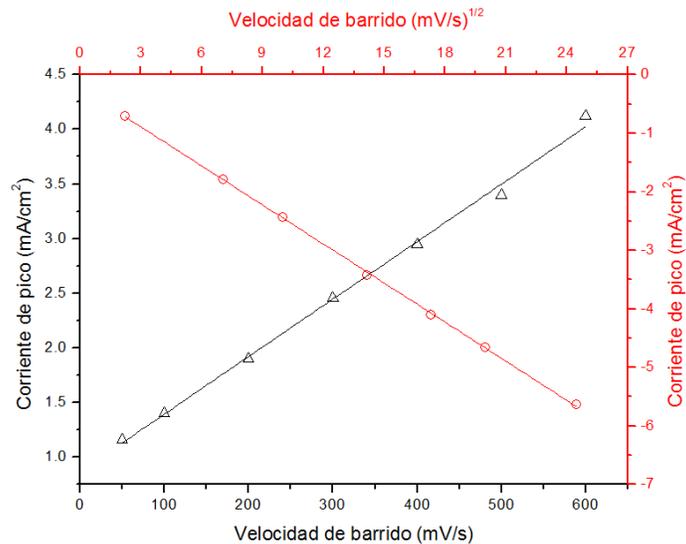


Figura 7. Relación entre velocidad de barrido y corriente de pico para un proceso de transferencia de carga de una especie adsorbida en el electrodo (Δ), en el eje rojo la relación entre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido con la intensidad de pico para un proceso controlado por difusión (\circ).

2.4.2. Influencia del ácido bórico en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P

Una vez identificado el pico I_c se prosiguió al estudio de la solución B_1 ($B_1 = B_0 + 0.15M H_3BO_3$). El ácido bórico actúa como un buffer interfacial en el proceso de reducción del níquel [14]. Otra función del ácido bórico es la capacidad de adsorción sobre la superficie del electrodo, lo que genera el desplazamiento del potencial de reducción del medio en un sentido más catódico [15]. Este comportamiento se observa en la figura 8, en la que se percibe el desplazamiento en el potencial de reducción del pico II_c al agregar el ácido bórico. El incremento en la corriente en un valor cercano a -900 mV vs ECS (-650 vs ENH) puede ser el proceso de adsorción de la especie sobre el electrodo. Para comprobar dicho proceso es necesario hacer uso de otras técnicas, como por ejemplo la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM, por sus siglas en inglés Electrochemical Quartz Crystal Microbalance).

También se observa en la figura 8 una disminución en la evolución del hidrógeno, esto es conocido como el efecto buffer que ofrece el ácido bórico debido a su valor de pKa de disociación ($pK_{a1} = 9.23$) disminuyendo en la interfase la cantidad de H^+ reduciendo así al presencia de hidrogeno en el recubrimiento y manteniendo el pH interfacial

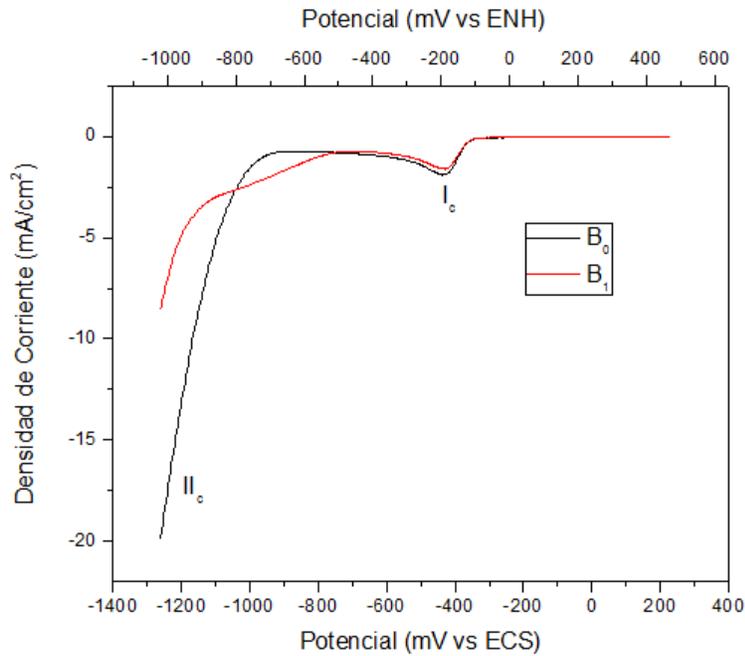


Figura 8. Voltamperograma lineal de la solución (—)B₀ y (—)B₁, se observa el desplazamiento del potencial de reducción del medio.

2.4.3. Influencia del ácido fosforoso en el mecanismo de formación de la aleación Ni-P

Posteriormente se realizó el estudio de la solución B₂ la cual contiene ácido fósforoso (B₂ = B₁ + 0.15M H₃PO₃), reactivo utilizado como fuente de fósforo en la electrodeposición de la aleación de níquel-fósforo. El potencial a circuito abierto que se midió en esta solución fue de 253 mV vs ECS.

El estudio mediante VC es mostrado en la figura 9. A partir de la figura, se puede apreciar la formación de cuatro picos de reducción I_c, II_c, III_c y IV_c como también sus respectivos picos de oxidación I_a, III_a y IV_a. El pico I_c corresponde a la reducción del ion hidronio y el II_c a la reducción del medio, el pico I_a es la oxidación del hidrógeno adsorbido. El pico catódico III_c y el pico IV_c se deben a la reducción de especies de fósforo en solución.

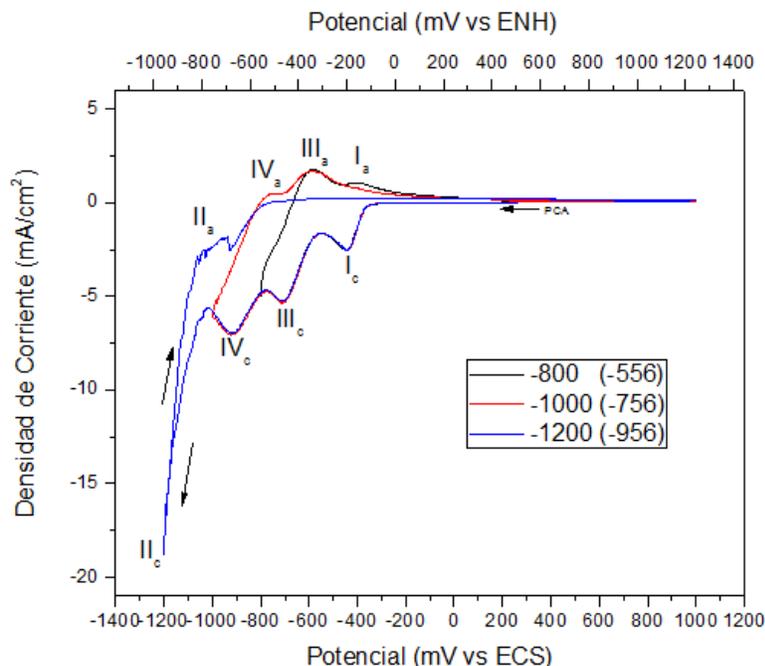


Figura 9. Voltamperograma cíclico de la solución B₂ a diferentes potenciales de inversión (—)-800, (—)-1000 y (—)-1200 mV vs ECS. (—)-556, (—)-756 y (—)-956 mV vs ENH. Velocidad de barrido 50 mV/s

En el atlas de Pourbaix se establece que el fósforo en solución se comporta con cuatro estados de oxidación (+5, +3, +1 y -3) y no se puede reducir a estado elemental en medio acuoso [16], como se observa en la figura 10.

También se puede notar que los potenciales a los que aparecen los picos son similares a los correspondientes a la reducción de la especie H_3PO_3 a H_3PO_2 ($\text{P}^{+3} \rightarrow \text{P}^{+1}$ línea 11') y la zona de reducción de especies presentes H_3PO_2 a PH_3 ($\text{P}^{+1} \rightarrow \text{P}^{-3}$ línea 62, 63 y 64). Donde en potenciales menores a la línea 11' tenemos un equilibrio de la especie H_3PO_2 y PH_3 que es nuestra zona de interés (potenciales menores a -506 mV vs ENH o -750 mV vs ECS) al estar presente el intermediario.

corresponde a la reducción del H_3PO_3 a H_3PO_2 lo que indica evidentemente que el intermediario se genera de forma electroquímica por la reducción de iones fósforo en solución en concordancia con Ordine [10], Mahalingam [1] y Harris [3,6], a potenciales menores a -750 mV vs ECS, zona en la que empieza la formación de la especie reducida de fósforo (PH_3) la cual reaccionará con el níquel en solución [3-10] para generar la aleación de níquel-fósforo.

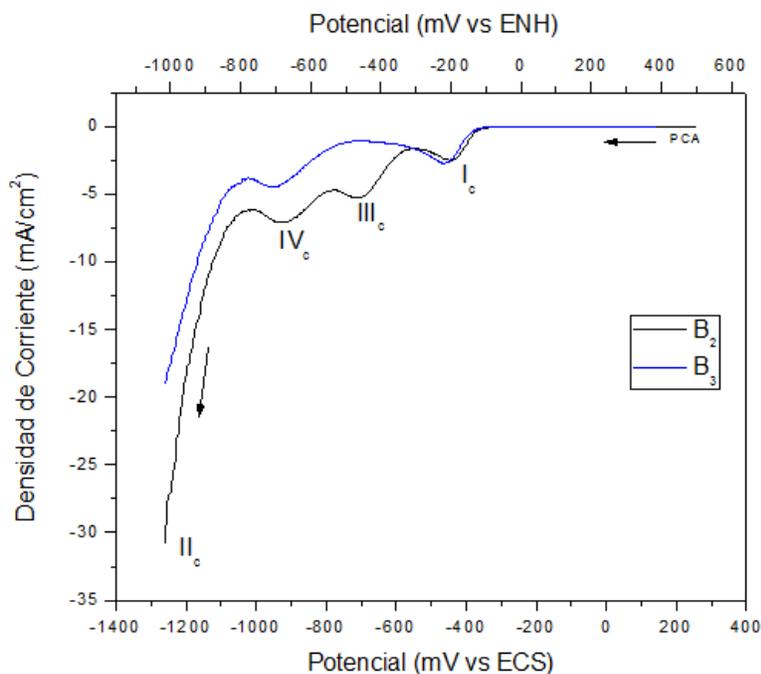


Figura 11. Voltamperograma lineal de la solución (—)B₂ y (—)B₃.
Velocidad de barrido 50 mV/s.

A partir del estudio de las soluciones sin iones níquel se puede conocer un poco más del mecanismo de reacción, en específico de la obtención del intermediario vía electroquímica.

2.4.4. Estudio de la influencia de la concentración de ácido fósfórico

El estudio de la influencia del ácido fósfórico sobre el mecanismo de electrodeposición de Ni-P, se realizó sobre un electrodo de platino, a partir de las siguientes soluciones:

S₀: B₁ + NiSO₄·6H₂O 0.65M + NiCl₂·6H₂O 0.75 M

S₁: S₀ + 0.01 M H₃PO₃

S₂: S₀ + 0.05 M H₃PO₃

S₃: S₀ + 0.10 M H₃PO₃

Concluido así el análisis de los blancos de reacción se prosiguió a estudiar las soluciones que contienen iones níquel. Para empezar se estudió la S_0 , la cual no contiene especies de fósforo y la solución S_3 que contiene 0.1 M de H_3PO_3 . En la figura 12 se observa el voltamperograma cíclico de la solución S_0 y S_3 y en el recuadro interior se muestra un aumento en la zona de reducción de -300 a -750 mV vs. ECS, como ya se discutió con anterioridad el pico de reducción C_1 corresponde a la reducción del ion hidronio, el C_2 corresponde a la reducción del H_3PO_3 a H_3PO_2 (P^{+3} a P^{+1}) y el C_3 corresponde a la reducción del níquel ($Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$).

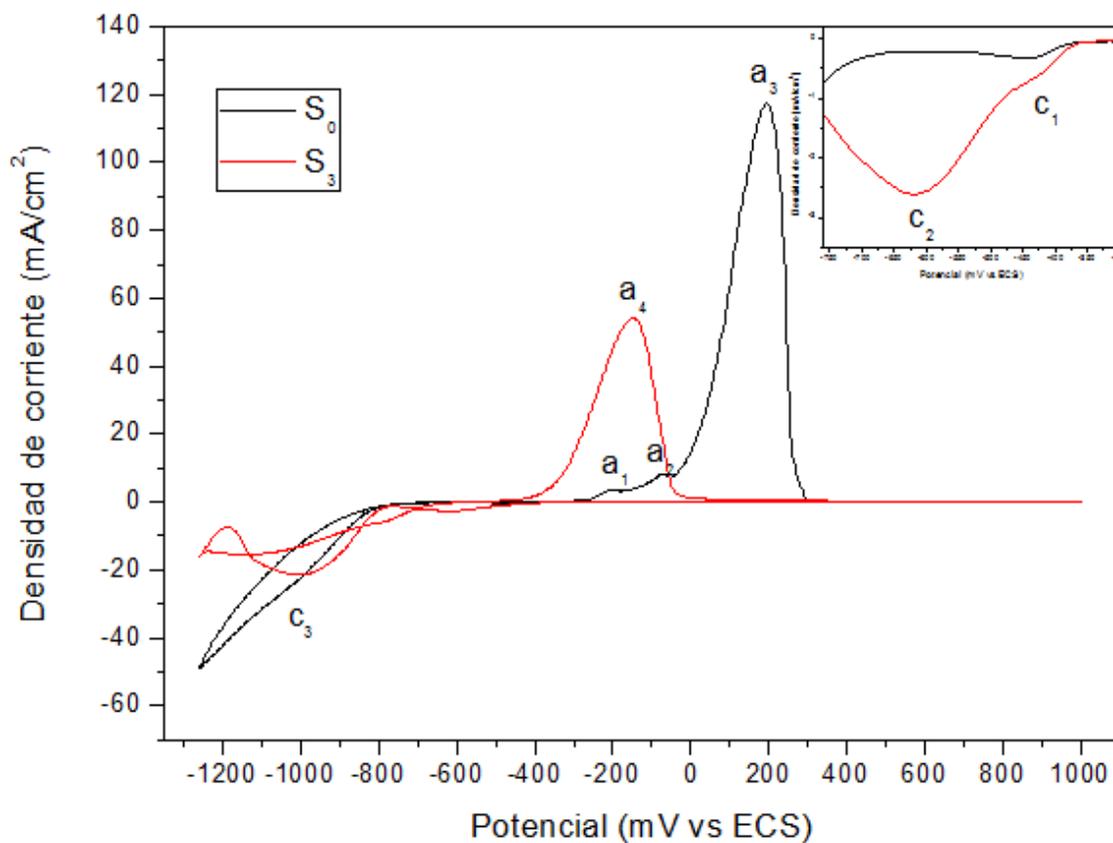


Figura 12. Voltamperograma cíclico de la solución (—) S_0 y (—) S_3 . En el recuadro interior se muestra un aumento en la zona de reducción de -300 a -750 mV vs ECS. Velocidad de barrido 50 mV/s

Al invertir el barrido en sentido anódico se observan en la solución S_0 tres picos de oxidación (a_1 , a_2 y a_3), mediante trabajos anteriores en el grupo de trabajo se les atribuye a la oxidación de diferentes fases cristalinas del níquel. Cuando se invierte el barrido en sentido anódico en la solución S_3 se observó sólo un pico de oxidación el a_4 lo que nos puede llevar a dos posibles suposiciones, la primera es que al agregar

H₃PO₃ al sistema se favorece un arreglo cristalino preferencial en la deposición del níquel ó al agregar H₃PO₃ se está depositando una aleación de Ni-P la cual se oxida en un potencial diferente al níquel puro (195 mV vs ECS).

Para comprobar si se estaba depositando la aleación de Ni-P se realizó un estudio de espectroscopia de descarga de electrones (GDS) que nos presenta un perfil de concentración de diferentes especies con respecto a la profundidad. Este estudio se realizó en los depósitos obtenidos con las soluciones S₀ y S₃ mediante la aplicación de corriente directa de -30 mA/cm² los cuales se muestran en la figura 13. Como se observa en la gráfica en la solución S₃ (fig. 13b) presenta la señal de fósforo con lo que se puede concluir que se está depositando efectivamente la aleación, y el pico que se observa en VC corresponde a la oxidación de la aleación de Ni-P que se esta depositando

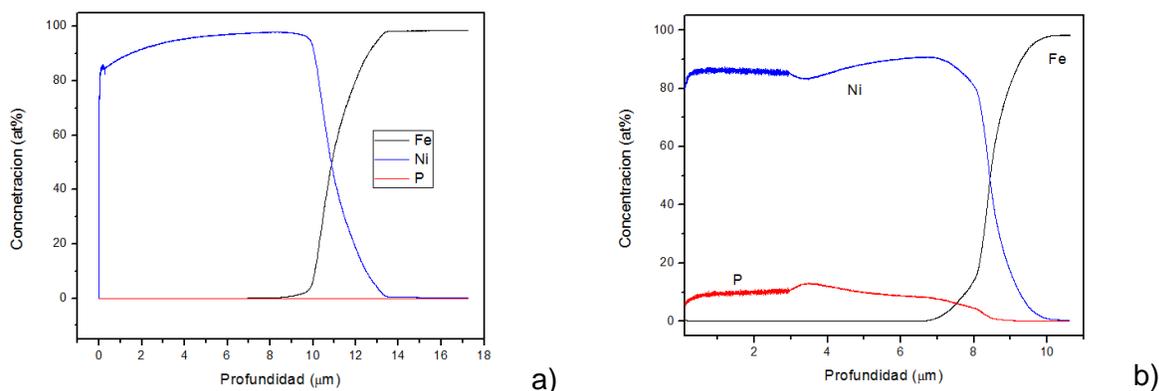


Figura 13. Perfil de concentración de los depósitos obtenidos mediante la (a) S₀ y (b) S₃. Aplicando corriente directa de -30 mA/cm² durante 15 minutos.

Demostrando que se está depositando la aleación de Ni-P se procedió a estudiar por voltamperometría, el efecto de la concentración de fósforo en solución. Para el cual se realizó un estudio de VC de las soluciones S₀, S₁, S₂ y S₃, las cuales tienen un incremento gradual en la concentración de fósforo en solución 0.00M, 0.01M, 0.05M y 0.10M respectivamente. En la figura 14 se muestra el voltamperograma cíclico de las cuatro soluciones juntas en el recuadro interior se muestra un aumento en la zona de reducción de -460 a -760 mV vs ECS, en esta figura destaca el comportamiento de los picos de reducción C₂ y C₃.

El pico de reducción C_2 , el cual es atribuido a la reducción de iones fósforo, incrementa en intensidad al incrementar la concentración de ácido fósfórico en la solución y el pico de reducción C_3 disminuye en intensidad al incrementar la concentración de H_3PO_3 en solución.

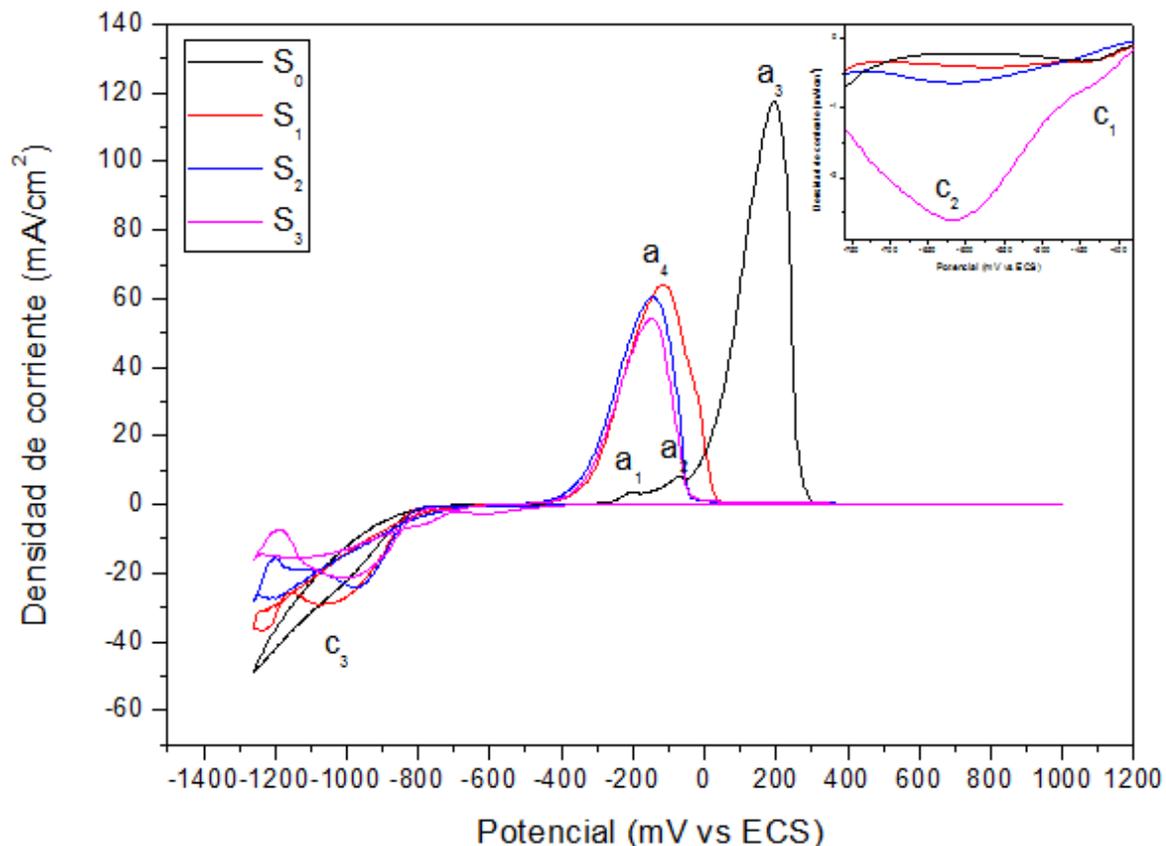


Figura 14. Voltamperograma cíclico de las soluciones (—)S₀, (—)S₁, (—)S₂ y (—)S₃.

El comportamiento contrario de los picos C_2 y C_3 se puede explicar mediante el mecanismo propuesto, en el cual se genera un intermediario que reacciona con el níquel en solución para formar la aleación de Ni-P. Cuando se incrementa la concentración de H_3PO_3 en la solución se incrementa también la producción de PH_3 en la superficie del electrodo, al incrementarse la concentración de PH_3 en la interfase se promoverá la reacción química con los iones níquel en solución y disminuirá la señal en la zona en la que el níquel se reduce electroquímicamente (potenciales menores a -760 mV vs ECS).

En la figura 15 se muestran el estudio de inversiones de potenciales para la solución S_2 en el intervalo de -780 a -1260 mV vs ECS, este estudio nos permite conocer el potencial en el cual se empieza a depositar la aleación, como se puede observar, la

presencia del pico de oxidación a_4 (retomando las designaciones mencionadas en la figura 14) ocurre a potenciales menores a -780 mV vs ECS, esto nos indica que la formación de la aleación comienza a potenciales más catódicos que -780 mV vs ECS, es también a este potencial donde inicia la reducción de H_3PO_2 a PH_3 como se discutió en la figura 11 por lo que estos resultados nos llevan a proponer que a potenciales más catódicos que -780 mV vs ECS el intermediario PH_3 reacciona con el Ni^{2+} en solución para formar la aleación y el pico c_3 corresponde a la reducción electrolytica del níquel

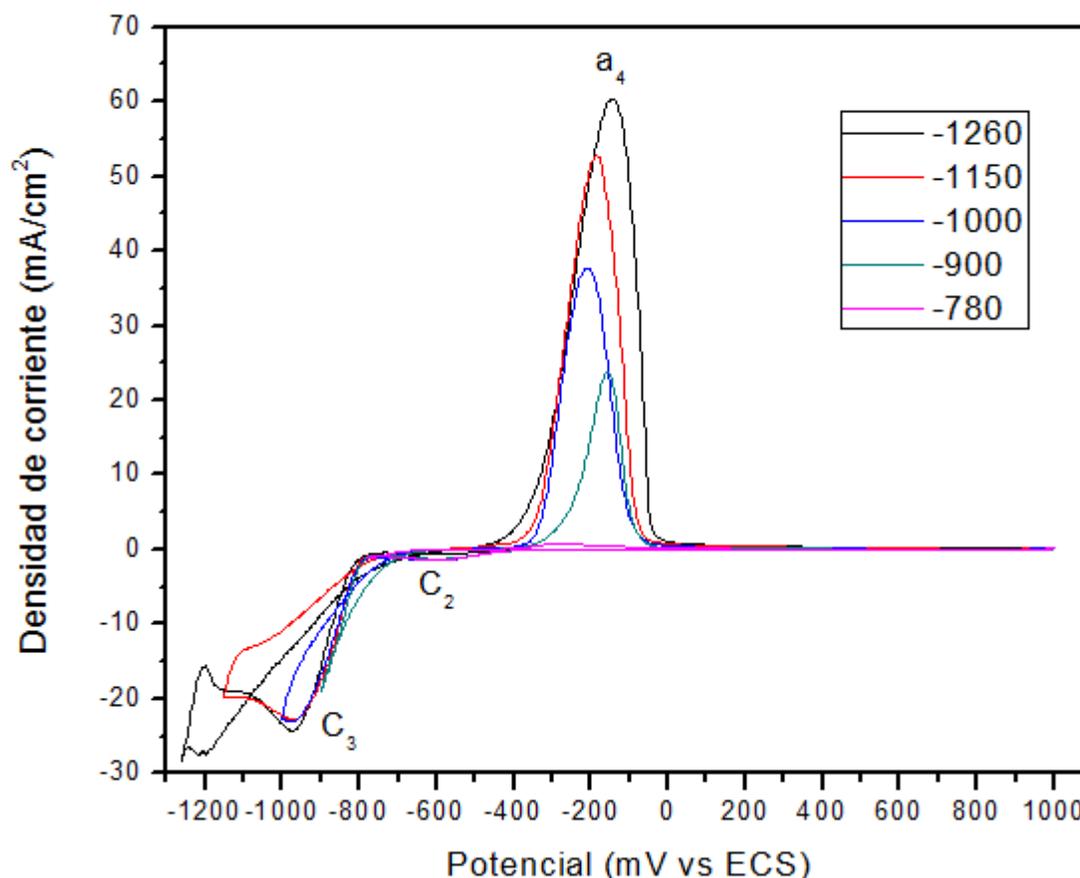
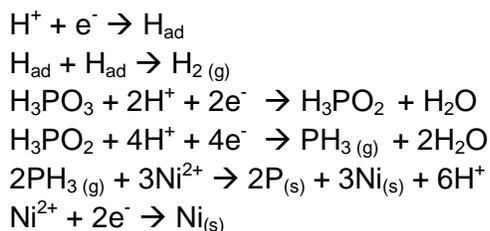


Figura 15. Voltamperometría cíclica de la solución S_2 a diferentes potenciales de inversión (—) -1260 , (—) -1150 , (—) -1000 , (—) -900 y (—) -780 mV vs ECS, la presencia del pico de oxidación a_4 indica un depósito en la superficie del electrodo de la aleación Ni-P. Velocidad de barrido 50 mV/s

Retomando lo discutido en la figura 11, 12, 14 y 15 la especie que cumple con esas características de estar presente en la zona de reducción del Ni^{2+} es el H_3PO_2 ya que se reduce a potenciales cercanos a la reducción del níquel por lo que se optó por el siguiente mecanismo de reacción en orden de aparición de las reacciones.



Los resultados anteriores exponen que el mecanismo mediante el cual se deposita la aleación de Ni-P es debido a reacciones químicas en la superficie del electrodo del Ni^{2+} con la fosfina generada por la reducción electroquímica del H_3PO_2 , en conjunto con reacciones electroquímicas de reducción del Ni^{2+} .

2.5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante la técnica de voltamperometría lineal y cíclica nos permiten concluir lo siguiente:

El mecanismo de reacción de la formación del depósito de NiP es mediante la presencia de un intermediario la fosfina, el cual se genera vía electroquímicamente por la reducción del H_3PO_2 en la superficie del electrodo, la reacción de reducción genera PH_3 que reacciona con el Ni^{2+} en la solución para formar la aleación metálica de Ni-P.

Mediante el estudio por VC de diferentes soluciones con y sin fuente de fósforo se determinó que efectivamente se deposita la aleación, la cual se oxida a potenciales menores que el níquel.

Con el análisis por VC de soluciones con diferente contenido de fósforo, se observa un comportamiento poco común una disminución en la intensidad del pico en la zona de reducción del níquel al incrementar el contenido de fósforo, lo que indica que no todo el níquel que se encuentra en la interfase se reduce de manera electrolítica, apoyando así la formación de la aleación mediante la reacción química en la solución, ya que al

incrementar la fuente de fósforo se incrementa la formación del intermediario, el cual reacciona químicamente con el Ni^{2+} disminuyendo la cantidad de Ni^{2+} en la interfase, originando una reducción en la densidad de corriente de pico debido a la competencia que se tiene del Ni^{2+} a reducirse electroquímicamente con el Ni^{2+} que se reduce químicamente por reacción con el $\text{PH}_3(\text{g})$.

Mediante la técnica de inversión de potenciales se respalda lo anteriormente propuesto ya que el depósito de la aleación de NiP comienza a potenciales cercanos a la reducción de H_3PO_2 a PH_3 (-780 mV vs ECS) lo cual se vio mediante el análisis de blancos de reactivos en la figura 11 y 12, zona en la que también se encuentra la reducción del níquel electroquímicamente por lo que los resultados nos llevaron a proponer que la formación de la aleación ocurre mediante una reacción química del Ni^{2+} con la fosfina (PH_3) que se genera por la reducción electroquímica del H_3PO_2 resultados que concuerdan con Mahalingam [1], Harris [3,6] y Ordine [10].

2.6. BIBLIOGRAFÍA

1. T. Mahalingam, M. Raja, et al., *Materials Characterization* **58** (2007), 800.
2. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practices*, Academic Press, USA, 1963.
3. T. Harris, D. Dang, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993), 81.
4. M. Ratzka, D. Lashmore, *Plat. Surf. Fin.* **9** (1986), 74.
5. R. Zeller, U. Landau, *J. Electrochem. Soc.* **135** (1992), 3464.
6. T. Harris, D. Dang, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991), 110.
7. J. Crousier, J.P. Crousier, *Electrochim Acta*, **38** (1993), 261.
8. J. Crousier, J.P. Crousier, *Thin Solid Films* **248** (1994), 51.
9. Y. Zeng, S. Zhou, *J. Electroanal. Chem.* **469** (1999), 79.
10. A. Ordine, O. Mattos; *Electrochimica Acta* **51** (2006), 1480.
11. W. Sheng, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) B1529.
12. J. E. B. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948), 327.
13. R. COMPTON, C. BANKS, *Understanding Voltammetry*. Wold Scientific, UK., 2007, 268-277
14. M. Supicová, R. Rozik, L. Trnková, *J Solid State Electrochem.* **30** (2006), 61.
15. M. Yin, *Surface and Coating Technology.* **78** (1996), 205
16. M. POURBAIX, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, NACE, USA, 1974, 510

Capítulo III

INFLUENCIA DEL H_3PO_3 EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DEL RECUBRIMIENTO

3.1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de níquel-fósforo son materiales realmente importantes debido a sus propiedades como son la capacidad de evolución de hidrogeno en la superficie [1-5] que los hacen buenos candidatos para la sustitución de materiales costosos como el Pt y el Pd en los procesos de catálisis para la generación de hidrógeno, una elevada resistencia a la corrosión en diferentes medios tanto ácidos, básicos y salinos [6-16], su elevada microdureza (>600 HV) [4, 10, 17-22] y resistencia al desgaste lo que los hace candidatos para el uso en el sector aeronáutico en piezas como los alabes de las turbinas de los aviones que se encuentran en constante fricción, dentro de la industria automotriz en piezas que sufren deterioro y están en contacto con ambientes corrosivos, también es usado en piezas que requieran brillo decorativo como defensas y rines, además es empleado la aleación metálica de Ni-P en la fabricación de moldes para extrusión mediante electroformado metálico.

Existen diferentes métodos para poder obtener este tipo de recubrimientos como son deposición física en fase vapor (PVD), enfriamiento rápido, deposición en alto vacío, torneado en estado fundido, reducción auto-catalítica (electroless) y electrodeposición, los dos últimos métodos son los más utilizados debido a sus bajos costos de operación en comparación con los métodos físicos.

Uno de los métodos más utilizados actualmente para el co-depósito de la aleación Ni-P es el método electroless. Sin embargo, este método tiene grandes desventajas como son un tiempo de vida reducido del baño debido a que precipita Ni en la solución y en el contenedor del baño, por lo que se generan grandes cantidades de lodos que requieren costos de almacenamiento y desecho. El mantenimiento de la solución es bastante complicado debido a que se utilizan reactivos complejantes, estabilizantes y al uso de reactivos de costo elevado como el hipofosfito ácido de sodio, que se usa como agente reductor y fuente de fósforo, siendo así complicado controlar el contenido de fósforo en el depósito. Otra desventaja más es la velocidad de depósito, que en promedio son de $10 \mu\text{m/h}$ a temperaturas de 80°C , elevando su costo de producción.

Otra alternativa para obtener recubrimientos Ni-P a bajo costo es la electrodeposición. Brenner [23] fue el pionero en la elaboración de baños de Ni-P por medio de la aplicación de corriente directa, teniendo más ventajas que el baño autocatalítico, como

son: costos reducidos en reactivos, posibilidad de depositar a menores temperaturas con eficiencias comparables, control en los parámetros de operación, velocidades de depósitos de hasta 150 $\mu\text{m/h}$ [24], 15 veces mayor que el electroless.

3.2. ANTECEDENTES

Uno de los parámetros más importantes y que afectan directamente las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos de Ni-P, es su composición química. En este sentido la concentración de P en el recubrimiento influye directamente sobre la morfología y la dureza de los recubrimientos Ni-P.

Para controlar el contenido de fósforo en el depósito es necesario observar cuales son los factores que influyen en el contenido final de fósforo como son: temperatura, densidad de corriente, pH y concentración de fuente de fósforo. De éstos, los que más influyen en el contenido final de fósforo en el depósito son: concentración del reactivo fuente de fósforo (NaH_2PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4), siendo el ácido fosforoso y el fosfórico los más usados, cuando a mayor concentración en el baño, mayor concentración de fósforo en el recubrimiento [4, 5, 16, 24-29] y la temperatura de operación, ya que a mayor temperatura incrementa el contenido de fósforo en el recubrimiento [25].

Con respecto a la densidad de corriente aplicada, Parente et al. [26] y Sharma et al. [24] concluyen que no hay importancia significativa de la densidad de corriente aplicada, mientras que C. C. Hu et al. [27] concluyen que incrementando la densidad de corriente se incrementa el contenido de fósforo en el depósito.

C. C. Hu et al. [4] reportó valores entre 310 a 520 HV para depósitos Ni-P con diferente contenido en P, encontró que los recubrimientos con una concentración entre 5-8 % at P poseía la mayor dureza y resistencia al desgaste que los recubrimientos con alto contenido de fósforo mayores al 15% at P.

Así mismo, X. Yuan et al. [25] reportó que la micro-dureza de los recubrimientos Ni-P se ve afectada por el contenido de P en el recubrimientos, obteniendo un valor máximo en micro-dureza cuando la concentración de P es de 8.3 at.%, y una menor pérdida en volumen en pruebas de resistencia al desgaste para el mismo recubrimiento. Este comportamiento lo relaciono con el tamaño de grano proponiendo que la disminución

del tamaño de grano al co-depositar fósforo mejora las propiedades mecánicas y tribológicas.

3.3. METODOLOGÍA

Preparación del baño

Los recubrimientos de la aleación Ni-P fueron obtenidos por electrodeposición a partir de un baño tipo Watts modificado de la siguiente composición: NiSO₄·6H₂O (Aldrich) 0.65M, NiCl₂·6H₂O (Aldrich) 0.75 M, H₃BO₃ (J.T. Baker) 0.15 M, NaCl (J.T. Baker) 2 M, modificando la concentración de H₃PO₃ (Aldrich) 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 M, se ajustó el pH a 1.50±0.01 con HCl. Las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada y reactivos grado analítico

Preparación del sustrato

Como electrodo de trabajo se utilizó acero (AISI 1018), con un área geométrica (A_{geo}) de 1.327cm². La superficie de trabajo de los electrodos se pulió a espejo mecánicamente utilizando paño para pulir con pasta de diamante de 1µm posteriormente se usó alúmina de 0.05 µm, se enjuagaron con agua destilada y se puso en baño sónico por 5 minutos para su posterior electrodeposición

Electrodepósito del recubrimiento

Los electrodeposiciones de la aleación de Ni-P fueron obtenidos de manera galvanostática mediante un potenciostato/galvanostato (Biologic SP150), usando acero (AISI 1018) como electrodo de trabajo, previamente preparado. También se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Como celda electrolítica, se utilizó una de vidrio de 50 ml. La solución se burbujeó durante 30 minutos con nitrógeno de ultra alta pureza (Praxair) y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno durante todos los experimentos, se trabajó a 25°C. Los recubrimientos Ni-P fueron obtenidos mediante la aplicación de una densidad de corriente de -30 mA/cm² por un tiempo de 1040 segundos y agitación constante de 600 rpm se obtuvieron los depósitos, las muestras se hicieron por quintuplicado renovando con 50 ml de solución en cada muestra.

Caracterización del recubrimiento

La composición química del recubrimiento fue evaluada mediante espectroscopia de descarga luminiscente (Glow Discharge Spectrometry (GDS), LECO GDS850A). La morfología se estudió mediante microscopia electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy (SEM), JEOL 5400LV). La estructura cristalina se obtuvo mediante difracción de rayos X (XRD, BRUKER D8Advance) con radiación Cu K α , $\lambda=1.5604$ Å, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de medida de 0.2 s por paso, con un rango de 40-80 en 2θ con una energía de haz de 40 kV.

El espesor se obtuvo mediante microscopia óptica de la sección transversal del recubrimiento medido mediante un software (PixelINK) calibrado para 200, 500 y 1000 aumentos, directamente mediante una rejilla de calibración

La resistencia al desgaste se realizó con un tribómetro (CSM TRIBOMETER) con la modalidad de ball-on-disk, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, con una humedad relativa promedio de 39%, sin lubricación, para las muestras sin tratamiento térmico, se usó una carga de 1N, la distancia de prueba fue de 1000 vueltas con una velocidad lineal de 1cm/s, el diámetro de esfera fue de 6mm; se hicieron tres pruebas en cada muestra a 1, 2 y 3 mm, con una velocidad lineal de 1 cm/s, los resultados se expresaron como pérdida de volumen entre fuerza por unidad de distancia conforme a la norma ASTM G99.

La prueba de microdureza Vickers (Matsuzawa MXT-ALFA) se realizó sobre la sección transversal del recubrimiento para evitar influencia del sustrato con una carga de 10 gramos fuerza (gf) por 15 segundos, posteriormente se midió la huella a 1000 aumentos mediante un software calibrado para obtener los valores de dureza.

Las pruebas de polarización lineal se hicieron sobre la superficie del recubrimiento en una celda de corrosión, como electrodo de trabajo se usó la pieza con el recubrimiento a evaluar, como contraelectrodo se usó una malla de platino y como electrodo de referencia se usó ECS conectado con un capilar cercano a la superficie del electrodo de trabajo para evitar la resistencia de la solución, el electrolito usado fue NaCl al 5% en peso. Se midió el potencial de circuito abierto durante 60 minutos y después se realizó una polarización empezando en un potencial 300 mV más catódico que el potencial de corrosión ($E_{inicial}=E_{corr} - 300mV$) realizando un barrido en dirección anódica

con una velocidad de barrido de 0.166 mV/s. La corriente resultante fue graficada en escala logarítmica contra el potencial y la corriente de corrosión fue calculada de acuerdo a la norma ASTM G 102 y G 59.

3.4. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3PO_3 EN SOLUCIÓN SOBRE EL CONTENIDO DE FÓSFORO EN EL RECUBRIMIENTO

La influencia de la concentración de H_3PO_3 en solución, sobre el contenido de P en los recubrimientos Ni-P fue estudiada por GDS. Los recubrimientos fueron obtenidos aplicando 30 mA de corriente directa durante 17 minutos. El potencial registrado fue de -880 mV vs ECS, zona en la que se obtiene el depósito de la aleación Ni-P.

La figura 16 muestra el comportamiento típico del perfil de concentraciones de los elementos en función de la profundidad del recubrimiento Ni-P. Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de H_3PO_3 . Todos los recubrimientos presentan un comportamiento similar: en la superficie del electrodo se observa una importante concentración de oxígeno, que es asociado a la oxidación de la superficie del recubrimiento. Después de remover la película de óxido, las concentraciones de Ni y P son prácticamente constantes. Asimismo se observa que al incrementar la concentración de H_3PO_3 en la solución de 0 a 0.2 M, la concentración de P en la solución se incrementa de 0 a 16.5 at. % (ver figura 17). La presencia de oxígeno en el interior del recubrimiento puede ser asociada a la formación de algún hidróxido producido por el incremento del pH en la superficie del electrodo.

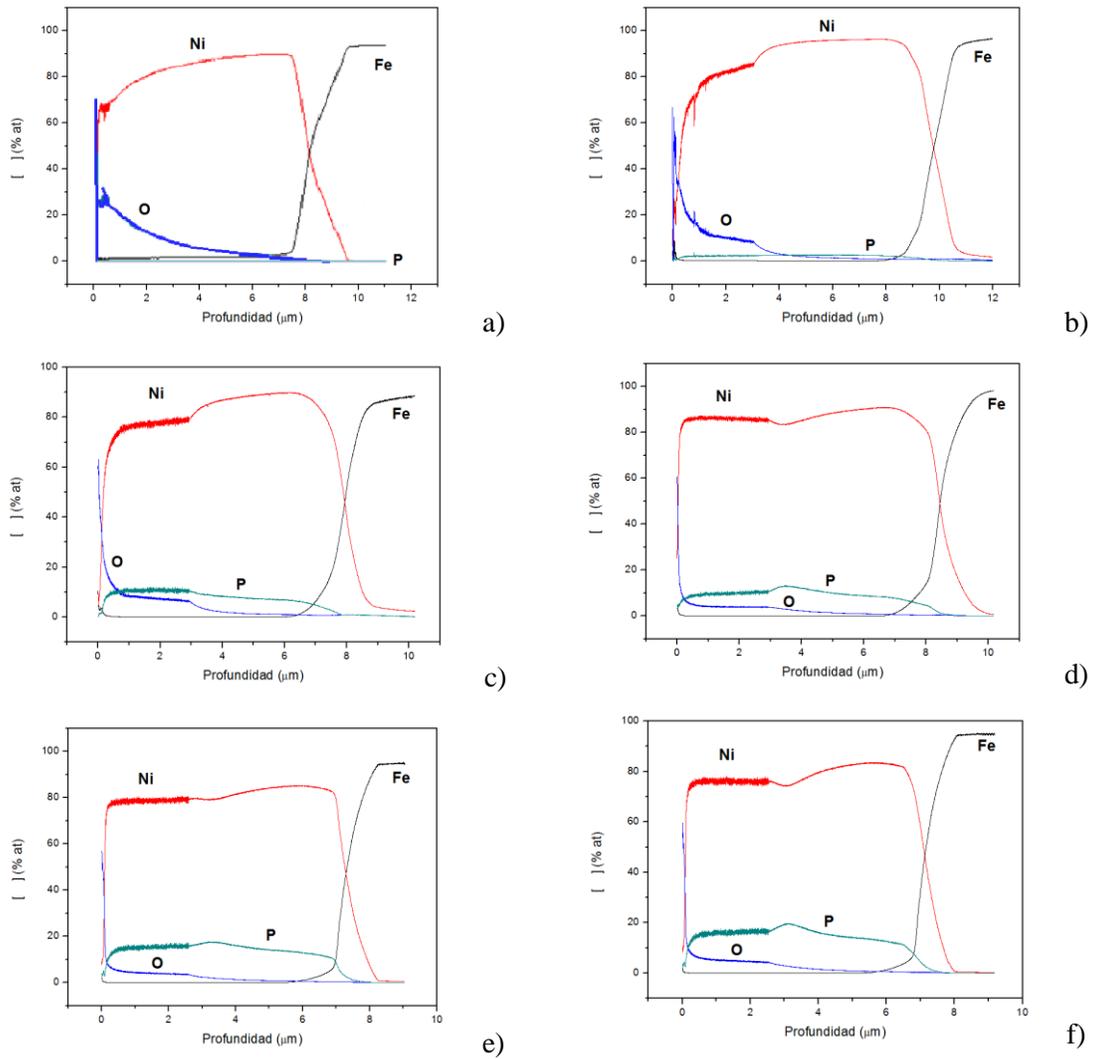


Figura 16. Espectrograma obtenido por GDS para los recubrimientos de Ni-P obtenidos a partir de la solución $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.65M, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.75 M, H_3BO_3 0.15 M, NaCl 2 M, H_3PO_3 X M a) X=0.00M b) X=0.01M c) X=0.05M d) X=0.10M e) X=0.15M f) X=0.20M. (—)Fe, (—)Ni, (—)O y (—)P.

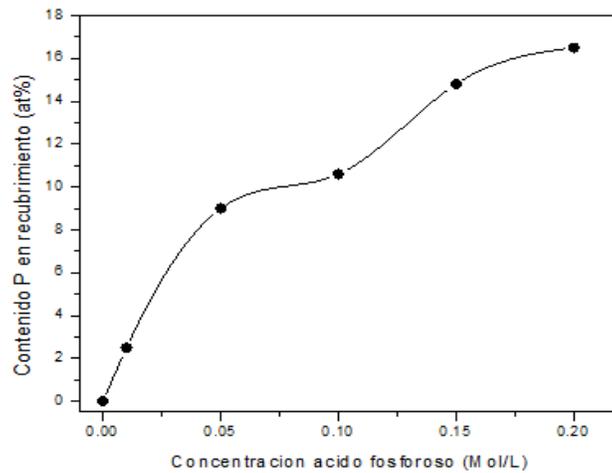


Figura 17. Contenido de fósforo en la aleación de Ni-P en función de la concentración de H_3PO_3 en el baño.

Caracterización de los recubrimientos por XRD

En la figura 18 se muestran los difractogramas de XRD obtenidos a partir de los depósitos con diferente contenido de P, que varía de 0 a 16.5 at.% P. Conforme la concentración de P en el depósito aumenta, la estructura cristalográfica del recubrimiento es modificada de cristalina a amorfa. El cambio de fase se observa al incrementar el ancho de pico de difracción del Ni (111) a los 44.5 grados en 2θ debido a la presencia de fase amorfa [9].

En la literatura se ha reportado que a contenidos elevados de P (mayores al 15 % at) el recubrimiento es amorfo [4, 9, 16, 21, 24-29] y a contenidos bajos del mismo el recubrimiento es cristalino, este comportamiento de cambio de fase se atribuye a la codeposición del fósforo junto con el níquel, que reaccionan químicamente en la superficie debido a su afinidad química, esto genera un depósito de NiP. Sharma [9] propone que cuando se deposita el P disminuye la difusión en la superficie de los ad-átomos de Ni y si la concentración de P aumenta en la superficie puede bloquear por completo la difusión evitando así la generación de depósitos cristalinos y favoreciendo la estructura amorfa.

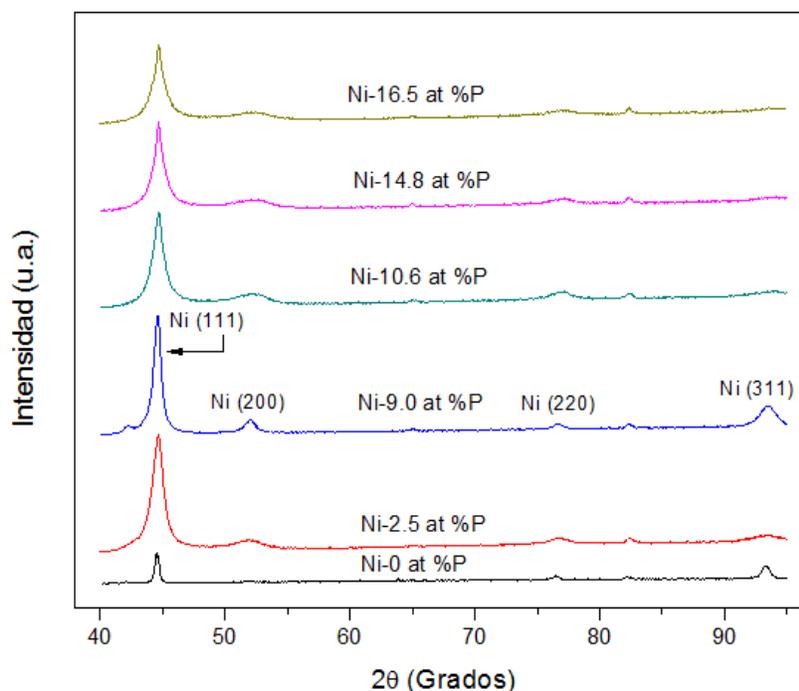


Figura 18. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de Ni-P con diferente contenido de P en el depósito.

Mediante la ecuación de Scherrer se calculó el tamaño del cristal mediante el ancho de difracción de pico de mayor intensidad a partir de la siguiente ecuación.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde β es el ancho de difracción a media altura o FWHM por sus siglas en inglés (full width at half maximum), λ es el valor de longitud de onda incidente Cu K α de 1.5604 Å y θ es el ángulo de difracción del pico de mayor intensidad. Los valores obtenidos se presentan en la tabla II. Al incrementar la concentración de P en el recubrimiento el tamaño de cristal disminuye hasta 6.81 nm.

[P] depósito % at	Tamaño de cristal (nm)
0	25.87
2.5	19.81
9.0	12.44
10.6	8.84
14.8	7.69
16.5	6.81

Tabla II. Tamaño de cristal en relación con el contenido de fósforo en el depósito.

Caracterización de los recubrimientos por SEM

Para observar cómo se modificaba la estructura del recubrimiento en función del contenido de fósforo en el depósito, se hicieron estudios mediante SEM. La figura 19 muestra la imagen SEM de los depósitos de Ni-P con diferentes concentraciones de P a 5000X. En esta figura se puede observar que al incrementar la concentración de P en el recubrimiento aparece la formación de grietas, probablemente debido al estrés interno generado al momento de depositarse en la superficie del sustrato, también se observa un tamaño del agregado reducido y como éste se ve modificado debido a la concentración de P. El tamaño de agregado disminuye conforme se incrementa el contenido de P en el depósito este resultado corrobora lo obtenido mediante la ecuación de Scherrer y lo observado en difracción de rayos X.

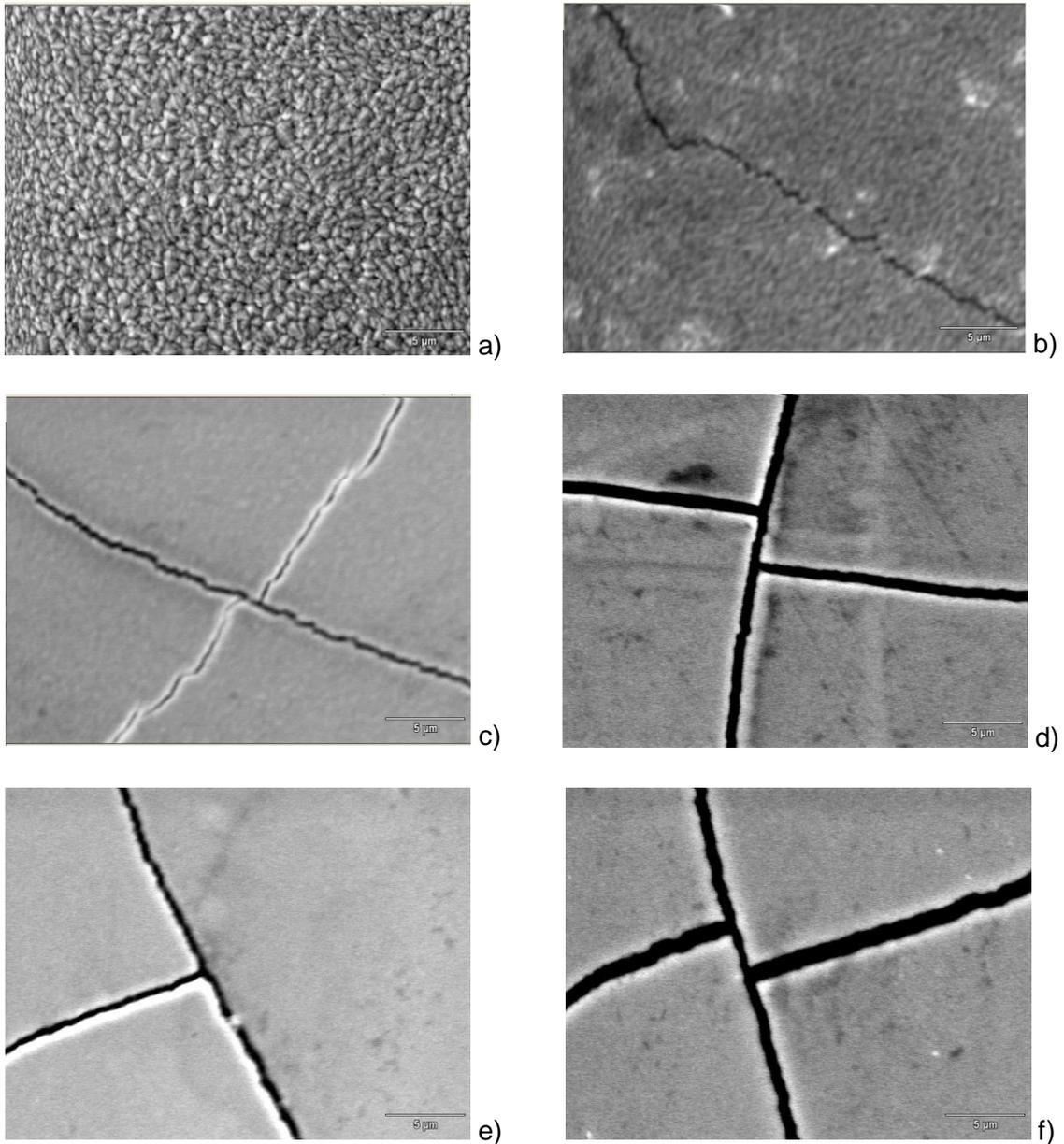


Figura 19. Imágenes SEM a 5000X de los recubrimientos de Ni-P con diferentes contenidos de P. a) 0.00 % at b) 2.5 % at c) 9.0 % at d) 10.6 % at e) 14.8 % at f) 16.5 % at

3.5. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE SU RESISTENCIA AL DESGASTE

La prueba de resistencia al desgaste consiste en medir la pérdida de volumen o pérdida de peso de un material conforme se aplica una carga normal constante mientras se desliza el material haciendo contacto con una esfera de acero (AISI 8620) a velocidad constante, durante un tiempo, distancia o vueltas definidas. El resultado se obtiene midiendo el ancho de la huella, con el cual se calcula la pérdida de volumen al final de la prueba. Es importante recalcar que el material que presente una menor

pérdida de volumen tendrá una mayor resistencia al desgaste. La figura 20 muestra la relación que tiene la pérdida de volumen con el contenido de P en el depósito, se observa que existe un mínimo en pérdida de volumen cuando el contenido de fósforo en el depósito es cercano al 10.6%, es decir, el recubrimiento Ni-P con contenido de P de 10.6 at. %, presenta una mayor resistencia al desgaste en comparación con los demás depósitos a las mismas condiciones de prueba.

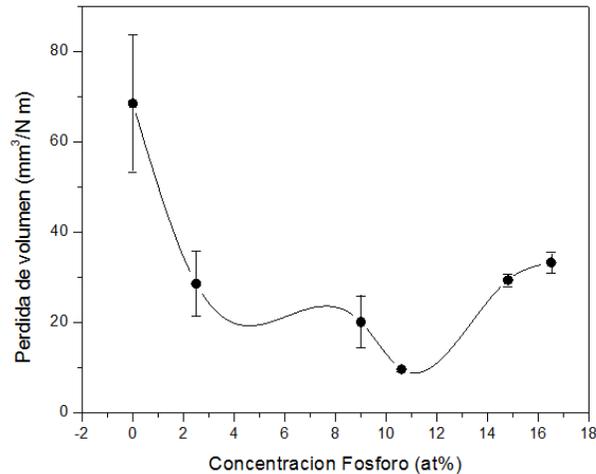


Figura 20. Resistencia al desgaste del recubrimiento de Ni-P con diferentes contenidos de fósforo a temperatura ambiente en condiciones de deslizamiento sin lubricación de acuerdo a la norma ASTM G99.

En la Tabla III se presenta la resistencia al desgaste expresada como pérdida de volumen entre carga aplicada por unidad de distancia recorrida (mm^3/Nm), para cada uno de los recubrimientos con diferente contenido de P en el recubrimiento.

Contenido P (at %)	Pérdida de volumen (mm^3/Nm)
0.0	53.32
2.5	21.39
9.0	14.40
10.6	9.10
14.8	28.06
16.5	31.05

Tabla III. Valores de resistencia al desgaste de los recubrimientos con diferente contenido de P.

Para comprobar los resultados anteriores se tomaron imágenes ópticas a 200X que se muestran en la figura 21, en la que se puede observar la huella que dejó la prueba de desgaste, para todos los recubrimientos se observa un comportamiento adhesivo, lo que se puede destacar es la huella que se observa en el recubrimiento con 10.6 at % P (fig. 21d) que muestra un comportamiento notoriamente superior a los demás recubrimientos.

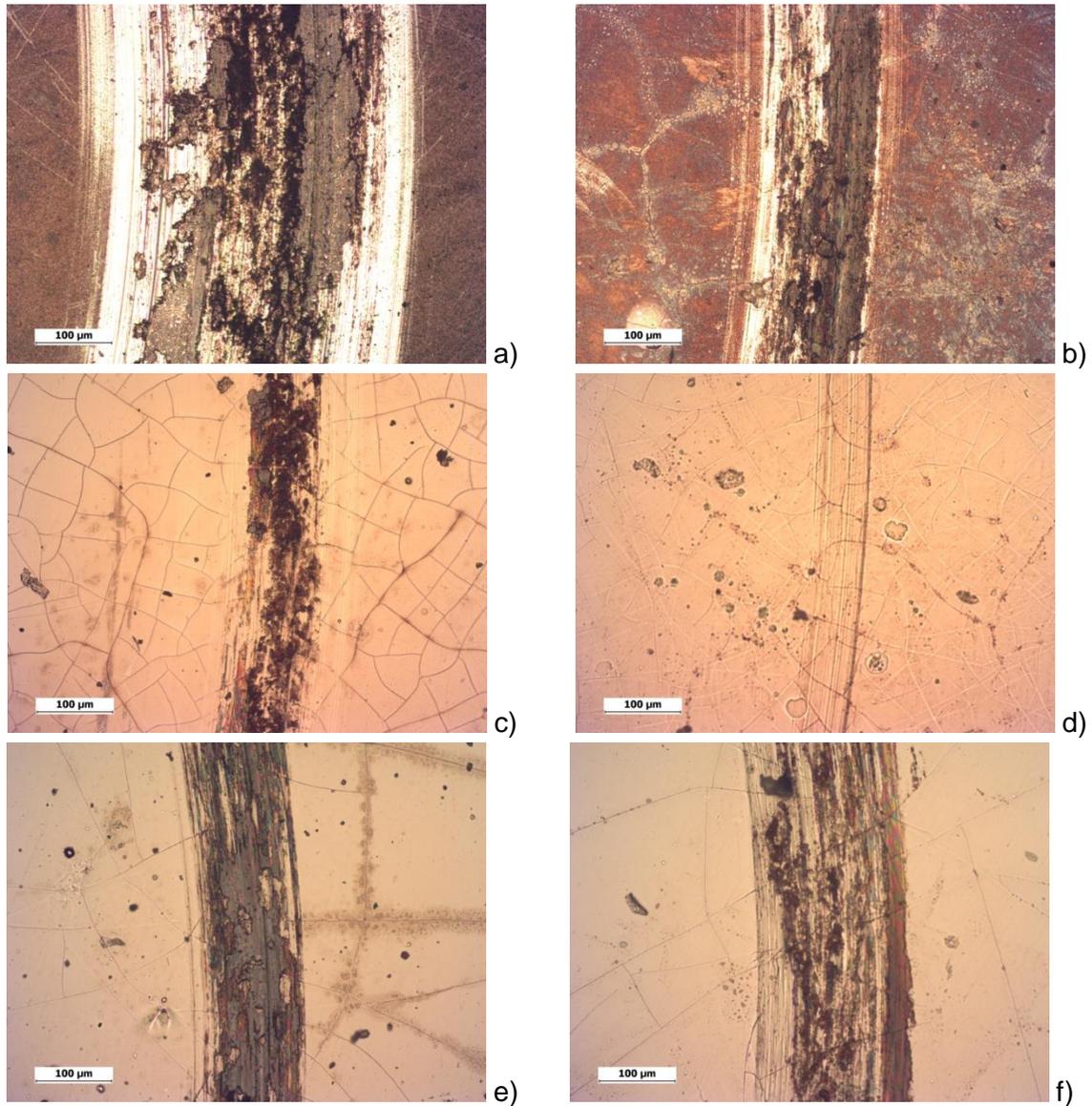


Figura 21. Imágenes ópticas a 200X de los recubrimientos de Ni-P con diferentes contenidos de P. a) 0.00 % at b) 2.5 % at c) 9.0 % at d) 10.6 % at e) 14.8 % at f) 16.5 % at

3.6. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE SU COEFICIENTE DE FRICCIÓN

En la figura 22 se presentan los valores del coeficiente de fricción obtenidos para los depósitos de Ni-P con diferentes concentraciones de P, utilizando una esfera de acero AISI 8620 a temperatura ambiente sin lubricación. Se puede observar que el recubrimiento con contenido de P de 10.6 at.% posee el menor coeficiente de fricción con una baja variación, lo que muestra un comportamiento de desgaste relativamente estable en comparación con los otros recubrimientos de Ni-P. En los otros recubrimientos se puede observar el comportamiento típico de un recubrimiento que llega hasta el sustrato, con un incremento en el coeficiente de fricción, en cambio el recubrimiento con 10.6 at. % P presenta un mejor comportamiento. Los valores representados como coeficiente de fricción son arbitrarios debido a que el equipo no se encuentra calibrado con patrones estandarizados, sólo se puede comparar resultados de experimentos que se realicen bajo las mismas características de carga normal, diámetro de balón, distancia lineal recorrida, velocidad de desplazamiento y radio de prueba, es debido a esto que los valores mostrados en la figura 22 son valores arbitrarios.

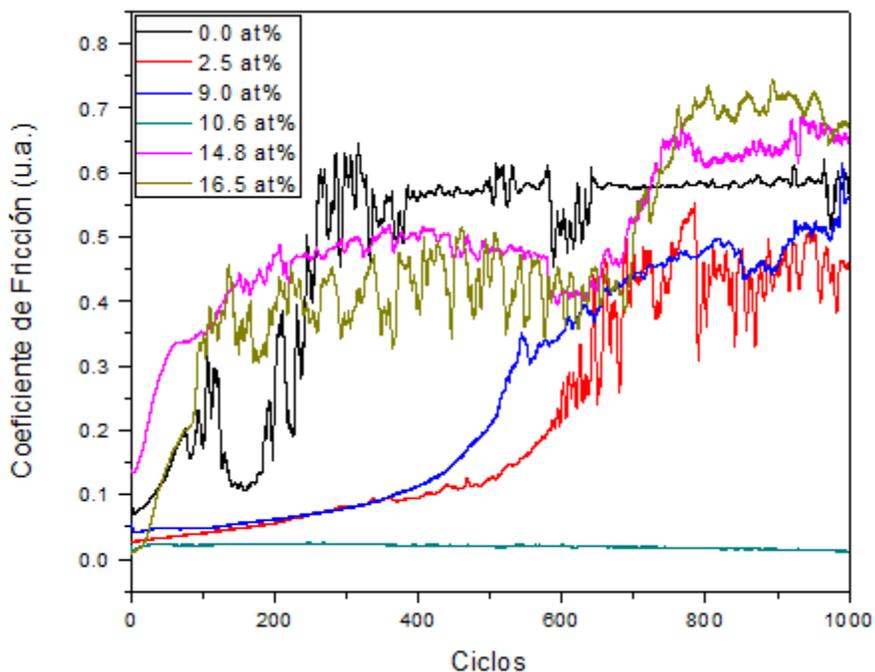


Figura 22. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de NiP con diferente contenido de P a una carga normal de 1N.

3.7. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LA MICRODUREZA

Para el ensayo de microdureza se cortaron las piezas por la mitad, se embebieron en una resina epóxica termofija y se realizaron las indentaciones sobre el corte transversal del recubrimiento aplicando una carga de 10 gf durante 15 segundos, las huellas fueron medidas mediante un software para analizar imágenes y los resultados se presentan como el promedio de 15 indentaciones.

En la figura 23 se muestra la relación que tiene el contenido de fósforo en el depósito con la microdureza, la gráfica muestra un incremento en la microdureza al incrementar el contenido de fósforo en el recubrimiento, hasta llegar a un valor máximo en una concentración de 10.6 % at P que corresponde a los recubrimientos obtenidos a partir de la S₃, al incrementar más el contenido de fósforo en el depósito la microdureza disminuye, la microdureza presenta un comportamiento contrario a la resistencia al desgaste como se observó en la figura 20 donde existe un mínimo de pérdida de volumen en los recubrimientos con 10.6 % at P seguido de un incremento en la pérdida de volumen. Este resultado de microdureza junto con el de resistencia al desgaste indica que a mayor microdureza del recubrimiento, menor será el volumen perdido en una prueba de resistencia al desgaste.

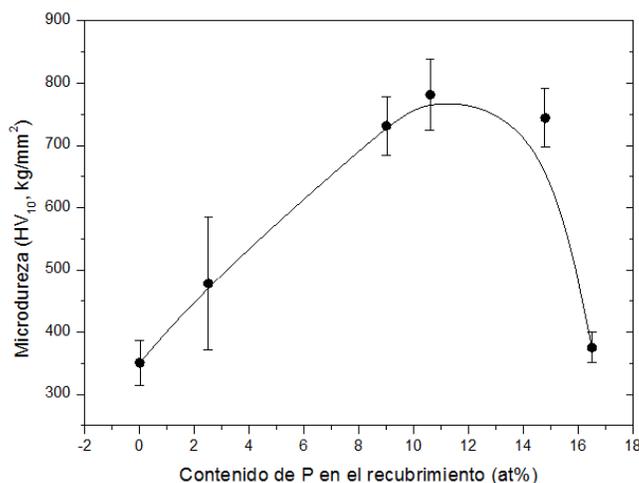


Figura 23. Relación entre contenido de fósforo en el recubrimiento con la microdureza.

En la tabla IV se muestra la relación entre contenido de fósforo en el recubrimiento con la microdureza y la resistencia al desgaste, observando que a mayor dureza se tiene una menor pérdida de volumen bajo las mismas condiciones de prueba, generando así

una tendencia lineal entre la microdureza y la resistencia al desgaste, esto se debe a que los recubrimientos con mayor resistencia al desgaste bajo una misma condición de prueba perderán menos volumen de material, por lo que el mejor comportamiento tendrá un valor menor de resistencia al desgaste en comparación con los demás, como se muestra en la figura 24. La tendencia lineal entre la resistencia al desgaste y la dureza son consistentes a los resultados obtenidos por Yuan et al. [25].

Contenido P (at %)	Microdureza (HV, kg/mm ²)	Pérdida de volumen (mm ³ /Nm)
0	350.7	53.32
2.5	478.1	21.39
9	731.3	14.4
10.6	781.3	9.1
14.8	744.1	28.06
16.5	374.9	31.05

Tabla IV. Relación entre la microdureza y la resistencia al desgaste para los recubrimientos de NiP con diferente [P].

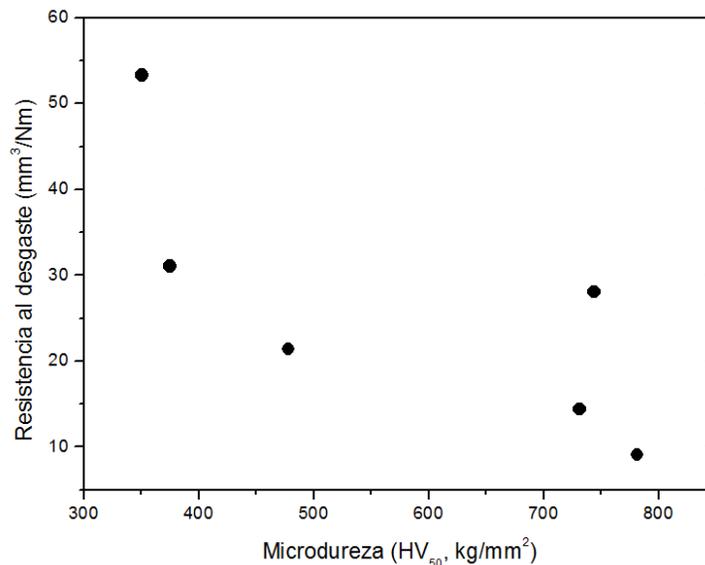


Figura 24. Relación entre la microdureza con la resistencia al desgaste para recubrimientos de Ni con diferente contenido de fósforo

Existen ciertos puntos que salen de la tendencia debido a que las pruebas de resistencia al desgaste son pruebas dinámicas en la que influyen muchos factores que generan una gran amplitud en los resultados en contraparte con las pruebas de dureza que son pruebas puntuales con una dispersión de resultados menor.

3.8. INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE P EN EL RECUBRIMIENTO SOBRE LA DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

Para conocer su comportamiento contra la corrosión y comparar las propiedades anticorrosivas de las aleaciones Ni-P con diferente contenido de P, se realizaron pruebas de polarización potenciodinámica. En la figura 25 se observa el comportamiento de los recubrimientos Ni-P en una solución NaCl al 5%, se puede percibir en la zona catódica un comportamiento difusivo debido a la presencia de iones H^+ del seno de la solución hacia la superficie del electrodo y en la anódica uno de activación. En la tabla V se muestran los valores de corriente de corrosión y el potencial de corrosión para cada recubrimiento obtenidos mediante la ecuación de Tafel. El parámetro cinético (i_0) se obtiene suponiendo un valor de α de 0.5 y mediante la minimización de error relativo obtenida a partir de iteraciones que el software EC-Lab del equipo Biologic SP-150 calcula.

$$\eta = a + b \log i$$

Donde:

η = Sobrepotencial

i = intensidad de corriente

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0$$

$$b = -\frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF}$$

i_0 = Intensidad de corriente de intercambio

α = Coeficiente de transferencia

R = Constante gases ideales

T = Temperatura

n = numero de electrones transferidos

F = Constante de Faraday

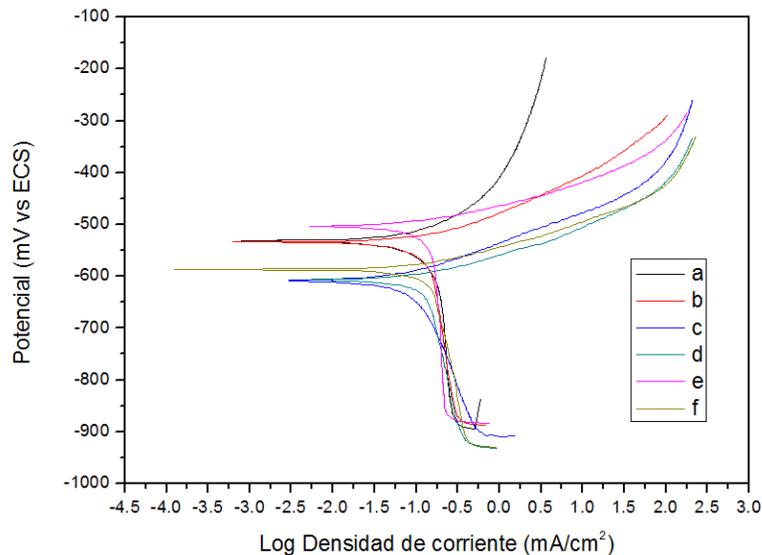


Figura 24. Curva de polarización potenciodinámica en NaCl al 5% p/p de los recubrimientos de Ni-P con diferentes contenidos de P. a) 0.00 % at b) 2.5 % at c) 9.0 % at d) 10.6 % at e) 14.8 % at f) 16.5 % at

Contenido de P (% at)	E_{corr} (mV vs ECS)	J_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
0.0	-594,083	31,514
2.5	-588,102	21,039
9.0	-606,428	10,192
10.6	-632,613	19,871
14.8	-579,588	16,311
16.5	-630.819	19,017

Tabla V. Valores de Densidad de corriente de corrosión y Potencial de corrosión obtenidos mediante polarización potenciodinámica en NaCl 5% p/p

Como se observa en la tabla V, el comportamiento anticorrosivo ante un ambiente salino mejora al agregar fósforo en el recubrimiento estos resultados concuerdan con lo reportado por H.B. Lee [29], Y. S. Huang [30] y Parente [26], todos los valores de densidad de corriente de corrosión son menores al de Ni puro, esta mejora en el comportamiento anticorrosivo al codepositar el fósforo no es bien conocido actualmente, I.V. Petukhov [8] propone que la codeposición de Ni-P genera zonas con diferentes contenidos de fósforo, las zonas ricas en níquel se disuelven selectivamente actuando de forma similar a los ánodos de sacrificio, cuando todo el níquel se disuelve sólo quedan zonas ricas en fósforo de elevada resistencia a la corrosión.

3.9. CONCLUSIONES

Se obtuvieron los depósitos de Ni-P a partir de un baño tipo Watts modificado, el contenido de fósforo se puede controlar ajustando la concentración de sales en la solución, como relación se tiene que a mayor concentración de H_3PO_3 se obtiene un mayor contenido de fósforo en el depósito.

El contenido de fósforo en el depósito cambia las propiedades del mismo, teniendo una estructura cristalina la cual, al incrementar el contenido de P en el recubrimiento pasa a una estructura amorfa como se observa en las imágenes de SEM, teniendo un mejor comportamiento los depósitos que se encuentran en la transición de la fase cristalina a la amorfa, que en este caso fueron los obtenidos mediante la S_3 ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 0.65M, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.75 M, H_3BO_3 0.15 M, NaCl 2 M y H_3PO_3 0.1M).

La tendencia que se observa de incrementar la dureza al agregar fósforo hasta alcanzar un valor máximo y después disminuir su valor fue estudiado por Yuan et al. [25] que atribuye este comportamiento a las dislocaciones localizadas en las fronteras de grano que existe al momento de la nucleación, al disminuir el tamaño de grano se incrementara el número de fronteras de grano, pero al disminuir aún más el tamaño de grano debido al incremento de fósforo en el recubrimiento disminuirán las dislocaciones de frontera de grano, ya que existe una competencia entre la nucleación para crear nuevos granos y el crecimiento del mismo, lo que genera que disminuya la dureza, este valor para nuestra investigación se obtuvo en 10.6 at.% de contenido de fósforo, alcanzando una dureza de 781 HV, una pérdida de volumen de $9 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ con un tamaño de cristal de 8.84 nm.

Se observó la tendencia entre la pérdida de volumen con la microdureza, en la cual a mayor microdureza se obtiene una menor pérdida de volumen, esta relación propone que a mayor dureza la resistencia al desgaste será mayor, aunque no se cumpla para todos los casos debido a que existen factores externos como diferentes mecanismos de desgaste con lo que pueden obtener una pérdida de volumen similar con diferentes durezas, ya que al ser una prueba dinámica en algún recubrimiento duro, los productos de erosión pueden afectar el comportamiento de desgaste.

Evaluando su resistencia a la corrosión en un ambiente salino se obtuvo que para todos los recubrimientos Ni-P su densidad de corriente de corrosión disminuyó en comparación con el níquel puro lo que hace este tipo de aleación una buena alternativa para reemplazar los recubrimientos resistentes a la corrosión como el cadmio o el cromo.

En base a los resultados anteriores se eligió la S₃ (NiSO₄·6H₂O 0.65M, NiCl₂·6H₂O 0.75 M, H₃BO₃ 0.15 M, NaCl 2 M y H₃PO₃ 0.1M) para seguir trabajando en la siguiente parte de la investigación y observar el efecto que tiene el tratamiento térmico sobre las propiedades mecánicas y electroquímicas del recubrimiento.

3.10. BIBLIOGRAFÍA

1. I. Paseka, *Electrochim. Acta.* **44** (1999), 4551.
2. Hovestad, J. Jansen, *Moderns Aspects of Electrochemistry.* **38** (2005), 475.
3. Q. Zhou, J. Li, W. Chu; *Int. J. of Minerals, Metallurgy and Materials.* **17** (2010), 241.
4. C. Chang, A. Bai, *Materials Chemistry and Physics.* **77** (2002), 215.
5. D. Gierlotka, E. Lagiewka, *Journal of Applied Electrochemistry.* **27** (1997), 1349.
6. J. Kang, Y. Yang, H. Shao, *Corrosion Science.* **51** (2009), 1907.
7. R. Mafi, C. Dehghanian, *Applied Surface Science.* **257** (2011), 8653.
8. I. Petukhov, M. Shcherban, N. Skryabina, *Protection of Metals.* **4** (2002), 370
9. A. Sharma, K. Singh, *Cent. Eur. J. Eng.* **10** (2011), 2478.
10. S. Narayanan, K. Krishnaveni; *J. Mater. Chem & Phy.* **82** (2003), 771.
11. I. Paseka, *Electrochim. Acta.* **40** (1995), 1633.
12. T. Burchardt, *Int. J. Hydrogen Energy.* **25** (2000), 627.
13. M. Ratzker, D. Lashmore, K. Pratt, *Plat. Surf. Finish.* **74** (1986), 74.
14. T. Burchardt, V. Hansen, *Electrochimica Acta.* **46** (2001), 2761.
15. G. Lu, G. Zangari, *Electrochimica Acta.* **49** (2004), 1461.
16. P. Peeters, A. Kurowski, G. Staikov, *Electrochimica Acta.* **47** (2001), 161.
17. A. F. Kanta, V. Vitry, F. Delaunois. *J. Alloy Comp.* **486** (2009), 21.
18. R. Taheri, S. Yannacopoulos; *Wear.* **249** (2001), 389.
19. K. Huo, M. Jeng, M. Ger; *Wear.* **262** (2007), 833.
20. M. Chang, Y. Kim, *Current Applied Physics.* **11**(2011), 128.
21. Z. Tian, D. Wang, Y. Huang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **20** (2010), 1037.
22. N. Myshkin, J. Sautel, *Journal of Friction and Wear.* **31** (2010), 413.
23. A. BRENNER, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practices*, Academic Press, USA, 1963.
24. M. Pillai, A. Sharma, *J. Coat. Technol. Res.* **12** (2012), 411.
25. X. Yuan, D. Sun, *Applied Surface Science* **255** (2009), 3613.
26. M. Parente, O. Mattos, S. Díaz, *Journal of Applied Electrochemistry* **31** (2001), 677.
27. C. Hu, A. Bai, *Surface and Coating Technology* **137** (2001), 181.

28. D. Lewis, G. Marshall, *Surface and Coatings Technology*. **78** (1996), 150.
29. H. Lee, D. Wu, *Minerals, Metals & Materials Society*. **41** (2010), 450.
30. Y. Huang, F. Liu, *J. Electrochim. Acta*. **49** (2004), 4313.

Capítulo IV

INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y ELECTROQUÍMICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS Ni-P

4.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, una gran variedad de procesos de modificación de superficie han sido desarrollados para mejorar la resistencia al desgaste, dureza y la resistencia a la corrosión de los materiales. Actualmente, la aleación de Ni-P es ampliamente usada en la industria aeroespacial, automotriz y electrónica debido a que posee una elevada dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, así como también un bajo coeficiente de fricción [1-4]. Debido a sus propiedades únicas, la investigación sobre el mecanismo de deposición y la caracterización de los recubrimientos de Ni-P se ha incrementado considerablemente.

La aleación de NiP es termodinámicamente inestable, por lo que está formada de dos estructuras estables, el Ni cúbico centrado en las caras (fcc) y el Ni₃P de arreglo cristalino tetragonal centrado en el cuerpo (bct) [5], estas fases no se presentan hasta que se hace un tratamiento térmico al recubrimiento a temperaturas mayores a los 400°C [6-9]. Diferentes resultados se han reportado con respecto a la microestructura de la aleación, en su condición de depósito y de las fases estables después del tratamiento térmico. Para aleaciones de bajo y medio fósforo se deposita primero el Ni a continuación del Ni₃P en cambio para aleaciones de alto contenido de fósforo se encontraron compuestos como Ni₂P, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅ y Ni₇P₃ que se depositan antes que el Ni [10-12].

En lo general la dureza de la aleación de Ni-P puede ser mejorada con el tratamiento térmico adecuado, que se le atribuye a las cristalitas finas de Ni y a las partículas precipitadas del intermetálico Ni₃P de dureza elevada que generadas a partir de la fase amorfa del recubrimiento.

Los principales motivos por cuales se realiza un tratamiento térmico a la aleación de NiP son: La remoción del hidrogeno que se queda adsorbido al momento de realizar la reducción del níquel [13]. Un incremento en la dureza de los recubrimientos de níquel fósforo, hasta valores cercanos a los 1000 HV que se le atribuye a la formación de una fase intermetálica de Ni₃P. Relacionado con el incremento de dureza esta el incremento en la resistencia al desgaste [14-18], de los depósitos de níquel-fósforo. Incrementar la adherencia del depósito, para ciertos casos donde se requiera un tratamiento posterior

y para incrementar la resistencia a la corrosión del recubrimiento debido a la precipitación de la fase inerte Ni₃P [5, 9, 19-21].

4.2. ANTECEDENTES

Malfati et al. [14] encontraron que la transición de la estructura cristalina a la amorfa ocurría progresivamente sobre un amplio rango de concentraciones en porcentaje atómico de fósforo y que los recubrimientos de Ni-P son amorfos cuando el contenido de fósforo excedía el 15 % at. En contraste, la aleación en fase amorfa puede cristalizar por medio de un tratamiento térmico seguido de la descomposición a Ni₃P y níquel cúbico centrado en la cara (fcc) a temperaturas cercanas a los 350°C [15].

Duncan et al [6] realizaron experimentos de dureza y resistencia al desgaste para diferentes temperaturas de tratamiento térmico, obteniendo valores de dureza máxima cercanos a los 420 °C durante una hora de tratamiento y los mejores valores de resistencia al desgaste a temperaturas de 650°C.

Con lo que respecta a la dureza las conclusiones son muy similares, se alcanza un máximo de dureza cuando existe la precipitación de la fase intermetálica. Bonino [22] propone la reacción $\text{NiP} \rightarrow \text{Ni}_3\text{P} + \text{Ni}_{(\text{fcc})}$ para la temperatura de precipitación de la fase.

Habazaki et al [23] propone que los recubrimientos de Ni-P tienen un mecanismo de disolución selectiva del Ni, generando así zonas con elevado contenido de P y la formación de una película pseudopasiva de Ni₃(PO₄)₂. T. Rabizadeh et al [5] llega a una conclusión similar estudiando el mecanismo de oxidación en ambiente salino, proponiendo que los recubrimientos de Ni-P mejoran la resistencia a la corrosión por picaduras.

En un estudio de resistencia a la corrosión mediante cámara de niebla salina Bai et al. [24] encontraron que la resistencia a la corrosión incrementa al incrementar el contenido de fósforo en el recubrimiento. Por otra parte Wang et al. [25] recientemente mostraron que los recubrimientos de Ni-P electroless tratados térmicamente a 400°C por una hora presentan una mayor resistencia a la corrosión que los recubrimientos de Cr duro.

4.3. METODOLOGÍA

Preparación del baño

Los recubrimientos de la aleación Ni-P fueron obtenidos por electrodeposición a partir de un baño tipo Watts modificado de la siguiente composición: NiSO₄·6H₂O (Aldrich) 0.65M, NiCl₂·6H₂O (Aldrich) 0.75 M, H₃BO₃ (J.T. Baker) 0.15 M, NaCl (J.T. Baker) 2 M, H₃PO₃ (Aldrich) 0.1 M, se ajustó el pH a 1.50±0.01 con HCl. Las soluciones fueron preparadas usando agua desionizada y reactivos grado analítico

Preparación del sustrato

Como electrodo de trabajo se utilizó acero (AISI 1018), con un área geométrica (A_{geo}) de 1.327cm². La superficie de trabajo de los electrodos se pulió a espejo mecánicamente utilizando paño para pulir con pasta de diamante de 1µm posteriormente se usó alúmina de 0.05 µm, se enjuagaron con agua destilada y se puso en baño sónico por 5 minutos para su posterior electrodeposición

Electrodepósito del recubrimiento

Los electrodepósitos de la aleación de Ni-P fueron obtenidos de manera galvanostática mediante un potencióstato/galvanostato (Biologic SP150), usando acero (AISI 1018) como electrodo de trabajo, previamente preparado. También se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Como celda electrolítica, se utilizó una de vidrio de 50 ml. La solución se burbujeó durante 30 minutos con nitrógeno de ultra alta pureza (Praxair) y se mantuvo en atmósfera de nitrógeno durante todos los experimentos, se trabajó a 25°C. Los recubrimientos Ni-P fueron obtenidos mediante la aplicación de una densidad de corriente de 30 mA/cm² por un tiempo de 1040 segundos y agitación constante de 600 rpm se obtuvieron los depósitos, las muestras se hicieron por triplicado renovando con 50 ml de solución en cada muestra.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico de los recubrimientos se realizó en una mufla con control digital de temperatura, el tiempo de tratamiento térmico fue de una hora. El tratamiento se realizó en una atmósfera reductora generada por la combustión del oxígeno con carbón

natural, al finalizar el tiempo de tratamiento las piezas se dejaron enfriar al aire para su posterior caracterización.

Caracterización del recubrimiento

El perfil de concentraciones relativas de los elementos presentes fue obtenido usando un espectrofotómetro de descarga luminiscente (GDS) (Leco, Mod 850A). La estructura cristalina se obtuvo mediante difracción de rayos X (XRD, BRUKER D8Advance) con radiación $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.5604 \text{ \AA}$, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de medida de 0.2 s por paso, con un rango de 40-80 en 2θ con una energía de haz de 40 kV.

El espesor se determinó mediante microscopía óptica de la sección transversal del recubrimiento medido mediante un software (PixellINK) calibrado para 200, 500 y 1000 aumentos, directamente mediante una rejilla de calibración

La resistencia al desgaste se realizó con un tribómetro (CSM TRIBOMETER) con la modalidad de ball-on-disk, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, con una humedad relativa promedio de 39%, sin lubricación, para las muestras sin tratamiento térmico, se usó una carga de 1N, la distancia de prueba de 1000 vueltas con una velocidad lineal de 1cm/s, un diámetro de esfera de 6 mm; se hicieron tres pruebas en cada muestra a 1, 2 y 3 mm, con una velocidad lineal de 1 cm/s, los resultados se expresaron como pérdida de volumen entre fuerza por unidad de distancia conforme a la norma ASTM G99.

La prueba de microdureza Vickers (Matsuzawa MXT-ALFA) se realizó sobre la sección transversal del recubrimiento para evitar influencia del sustrato con una carga de 10 gf por 15 segundos, posteriormente se midió la huella a 1000 aumentos mediante un software calibrado para obtener los valores de dureza.

Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) (Digital Instruments, Mod. Nanooscope E.) en modo contacto para obtener la imagen de los recubrimientos de Ni-P sobre el sustrato de acero. Las mediciones se realizaron en aire (ex situ) usando puntas AFM de nitruro de silicio SiN (Digital Instruments). Todas las imágenes se obtuvieron a 2 Hz y son representadas en el modo altura, en las que las zonas con mayor altura aparecen más brillantes.

Las pruebas de polarización lineal se hicieron sobre la superficie del recubrimiento en una celda de corrosión, como electrodo de trabajo se uso la pieza con el recubrimiento a estudiar, como contraelectrodo se uso una malla de platino y como electrodo de referencia se uso un electrodo de calomel saturado, conectado con un capilar Luggin cercano a la superficie del electrodo de trabajo para evitar la resistencia de la solución, el electrolito usado fue NaCl al 3% en peso. Se burbujeó la solución con nitrógeno de alta pureza (Praxair) durante una hora para desplazar el oxígeno y durante todo el experimento se mantuvo en atmosfera de nitrógeno. Se midió el potencial de circuito abierto durante 60 minutos y después se realizó una polarización en sentido anódico con una velocidad de barrido de 1 mV/s de -300 a +900 mV vs E_{oc} .

4.4. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN NIP

La electrodeposición de fósforo a partir de un electrolito acuoso en la superficie del cátodo solo puede ser posible cuando el fósforo es aleado con otro metal estable (p.e. Ni, Cu, Fe). El perfil de concentraciones del recubrimiento de Ni-P se determinó mediante GDS de los recubrimientos obtenidos a partir del electrodeposito de la solución S₃ (NiSO₄·6H₂O 0.65M, NiCl₂·6H₂O 0.75 M, H₃BO₃ 0.15 M, NaCl 2 M y H₃PO₃ 0.1M). En la figura 25 se muestra el perfil de concentraciones de los elementos. El análisis se lleva a cabo desde la superficie hasta llegar al sustrato (Fe). El espesor del recubrimiento es de aproximadamente 10 μ m. La elevada concentración de oxígeno que esta presente en la superficie es debido a la oxidación superficial. Una vez que se ha removido la película delgada de óxido superficial, la concentración relativa de los elementos de Ni y P (87 % at Ni y 10.6 % at P) permanece constante durante todo el espesor, la constante presencia de oxígeno en el recubrimiento se debe a la formación de hidróxido de níquel como resultado de un incremento del pH interfacial lo que genera la precipitación del Ni(OH)₂ durante el proceso de electrodeposición [26]

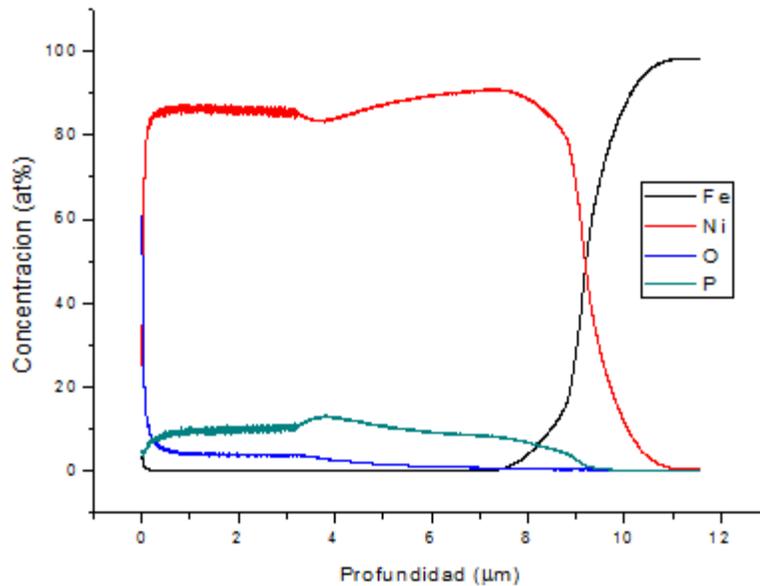


Figura 25. Espectrograma obtenido por GDS para el recubrimiento de Ni-P obtenido a partir de la solución S₃ (0.15 M H₃BO₃, 2 M NaCl, 0.65 M NiSO₄·6H₂O, 0.75 M NiCl₂·6H₂O, 0.10 M H₃PO₃, pH 1.5)

4.4.1. Estabilidad térmica de los recubrimientos de Ni-P

La figura 26 muestra los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de Ni-P (10.6 % at) antes y después del tratamiento térmico de 60 minutos a diferentes temperaturas. Se puede distinguir un pico ancho en los patrones de difracción de las muestras antes del tratamiento térmico lo que indica que la morfología es amorfa [27] no existe un cambio significativo en los patrones de XRD a temperatura de tratamiento térmico menores a 400 °C, lo que indica que no existe una transición de fase en este rango de temperatura, cuando la temperatura de tratamiento térmico se incrementa hasta 500 °C, la estructura se vuelve cristalina y la presencia de nuevos picos de difracción correspondientes al Ni (fcc) y al Ni₃P. Este comportamiento es tribuido a la cristalización del níquel puro seguido de la precipitación del fosfuro de níquel (Ni₃P) a partir de una solución sólida supersaturada de la aleación de Ni-P [5, 9, 15]. El inicio de la transformación alotrópica de la aleación de Ni-P ocurre a temperaturas entre los 400 y 500 °C. Estudios de un sistema similar [28-30] concluyen que las aleaciones de Ni-P cristalinas son más densas que las aleaciones microcristalinas y amorfas de la misma composición química y que la transición de la fase amorfa a cristalina es acompañada de una contracción de volumen.

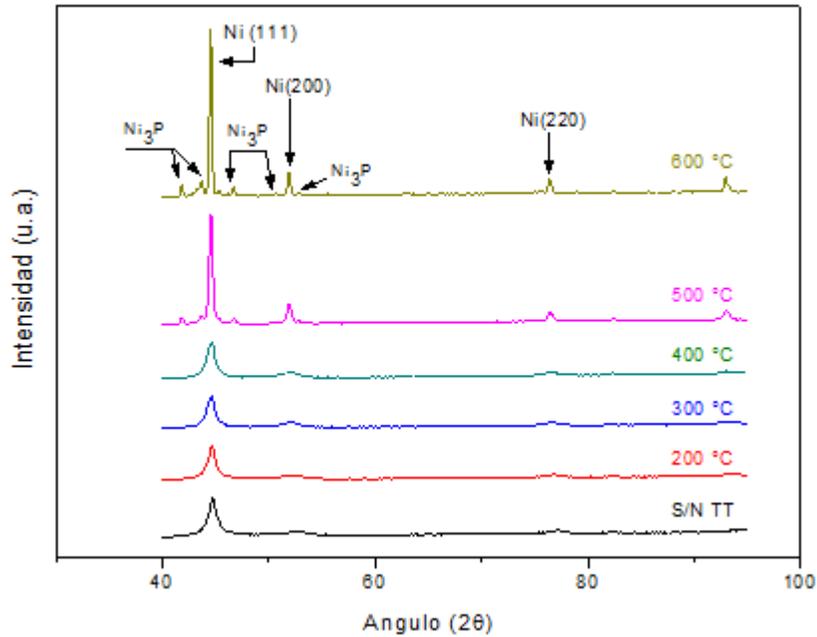


Figura 26. Difractogramas de XRD de recubrimientos electrodepositados de Ni-P (10.6 % at P) sobre un acero AISI 1018, tratados térmicamente a diferentes temperaturas

Las imágenes obtenidas mediante AFM de los recubrimientos de Ni-P tratados térmicamente a tres diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C) se muestran en la figura 27. Cuando los recubrimientos son tratados a 400 °C (Fig 26a), una estructura amorfa con pequeños cristales se forma, esos cristales son asociados con la formación inicial de la especie Ni_3P a 500 °C (fig 26b), una mayor cantidad de cristales asociados a la formación de Ni_3P se observan en conjunto con pequeños cristales correspondientes al Ni fcc. Finalmente a 600 °C (fig 26c) la superficie entera está cubierta con Ni_3P y cristales de Ni. Estos resultados confirman la transición de fase y la formación de las especies Ni_3P y Ni fcc que se observaron en XRD.

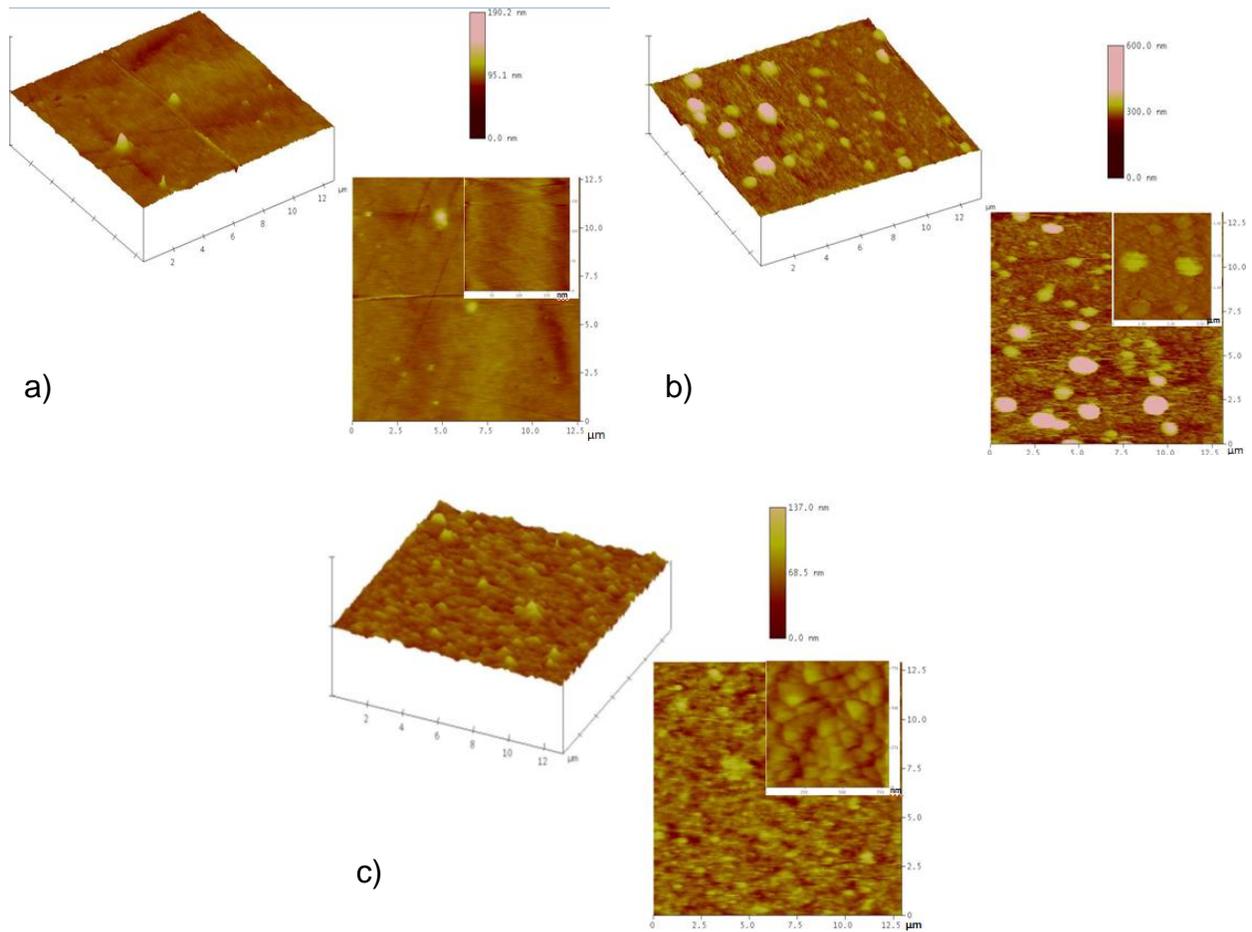


Figura 27. Imágenes AFM de los recubrimientos de Ni-P electrodepositados sobre acero AISI 1018 bajo condiciones galvanostáticas a partir de la solución S₃ tratados térmicamente a diferentes temperaturas. (a) 400 °C, (b) 500 °C y (c) 600 °C.

Para conocer si la transformación se debía a un proceso termodinámico más que a un proceso cinético se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas anteriores a la transformación y a temperaturas superiores a la transformación durante diferentes tiempos (10, 60 y 180 minutos), los difractogramas se muestran en la figura 28 para temperaturas de 400°C y 500°C.

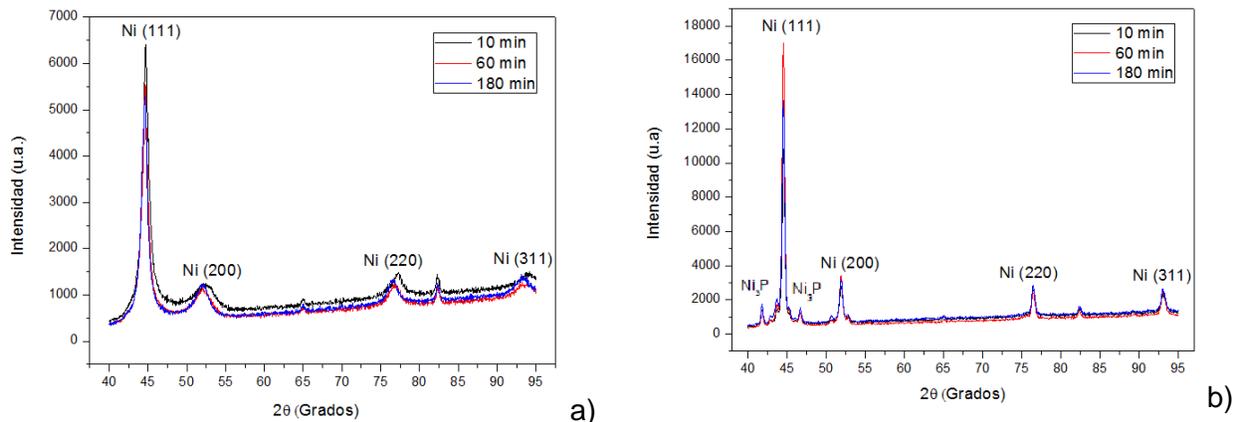


Figura 28. Difractogramas de los recubrimientos obtenidos a partir de la solución S₃ a diferentes tiempos de tratamiento térmico (---) 10, (---) 60 y (---) 180 minutos. a) 400°C b) 500°C

Los difractogramas muestran un comportamiento de estabilidad térmica, este comportamiento explica que la transición de fase amorfa a cristalina y la precipitación de la fase intermetálica (Ni₃P) son procesos termodinámicos que son dependientes solamente de la temperatura y no del tiempo de tratamiento térmico.

4.4.2. Caracterización de los electrodepósitos de Ni-P tratados térmicamente

Microdureza de los electrodepósitos de Ni-P tratados térmicamente

Se midió la microdureza de los recubrimientos de Ni-P tratados térmicamente a diferentes temperaturas, la figura 29 ilustra la microdureza de los recubrimientos de Ni-P en función de la temperatura de tratamiento térmico. Como se observa en la figura, la dureza de los recubrimientos de Ni-P depende de la temperatura de tratamiento térmico en tres formas:

- Cuando la temperatura de tratamiento térmico es menor a los 400 °C, la dureza de la aleación Ni-P tiene un pequeño incremento al incrementar la temperatura.
- Se observa un incremento significativo en la microdureza de 908.2 HV a 998.8 HV cuando la temperatura de tratamiento térmico incrementa de 400 a 500 °C, este incremento en la dureza es asociado con el cambio microestructural del recubrimiento debido al inicio de la precipitación a partir de la fase amorfa de partículas de fosforo de níquel (Ni₃P) que es un intermetálico de dureza elevada. El valor de dureza de 998.8 HV obtenido a 500 °C es todavía un poco menor que el obtenido con los recubrimientos de Cr duro los cuales tienen una microdureza de 1020 HV [31]

- La microdureza de los recubrimientos disminuyó drásticamente al aumentar la temperatura de tratamiento térmico por encima de los 500 °C, a mayores temperaturas el recubrimiento empieza a ablandarse debido a la conglomeración de las partículas de fosforo de níquel, reduciendo el número de sitios de alta dureza. Este proceso también elimina fósforo de la aleación, produciendo una fase de níquel blando separada de la matriz que reduce la dureza general.

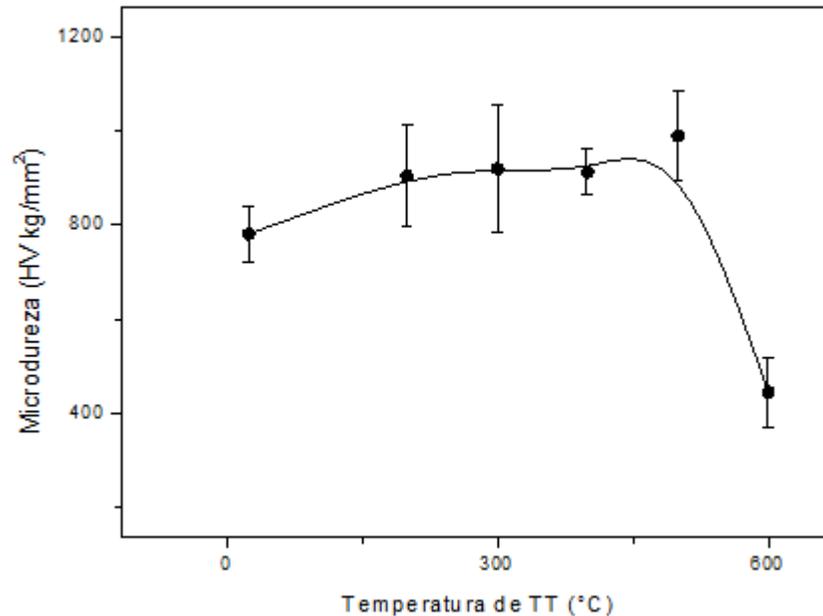


Figura 29. Microdureza de los recubrimientos electrodepositados de Ni-P (10.6 % at P) después de 60 minutos de tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Resistencia al desgaste

Identificando la temperatura de transformación se realizaron pruebas de resistencia al desgaste para los recubrimientos a diferentes temperaturas de tratamiento térmico al terminar la prueba se midió mediante perfilometría el ancho de huella y profundidad que dejó la marca de desgaste, pero se observó que la huella no era profunda lo que nos indicaba que el desgaste no se generaba sobre la superficie del recubrimiento, se estaba generando en el balín con la que se hace la prueba debido a la elevada dureza del recubrimiento, por lo que los valores reportados están como pérdida de volumen del pin mostrados en la figura 30.

Una vez que el recubrimiento empieza a endurecer a 200 °C la pérdida de volumen incrementa, el incremento en la pérdida de volumen del pin al incrementar la

temperatura es progresivo hasta llegar a temperatura de tratamiento térmico de 500 °C, en la que el volumen perdido de pin incrementa considerablemente debido a la precipitación de la fase intermetálica de Ni₃P, cuando se incrementa la temperatura a 600 °C se conglomera la fase intermetálica la cual disminuye su resistencia al desgaste debido a la formación de grietas superficiales

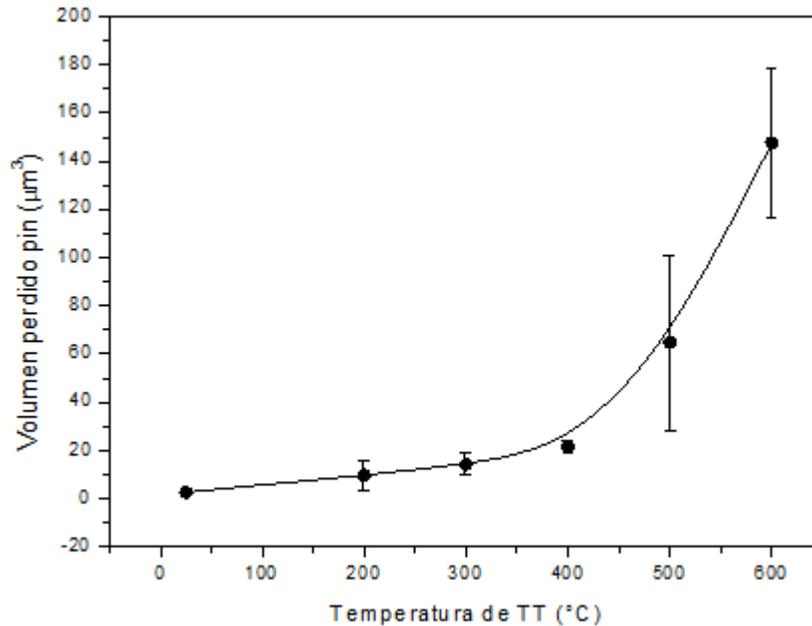


Figura 30. Pérdida de volumen del pin a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en condiciones de deslizamiento sin lubricación de acuerdo a la norma ASTM G99

La relación entre microdureza y volumen perdido de pin en las pruebas de desgaste de los recubrimientos de Ni-P antes y después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas se muestra en la figura 31 se observa que el volumen perdido esta en función de la microdureza, teniendo una relación directamente proporcional. Resultados similares fueron reportados por Jeong et al. proponen que la resistencia al desgaste de los materiales es proporcional a su dureza [32]

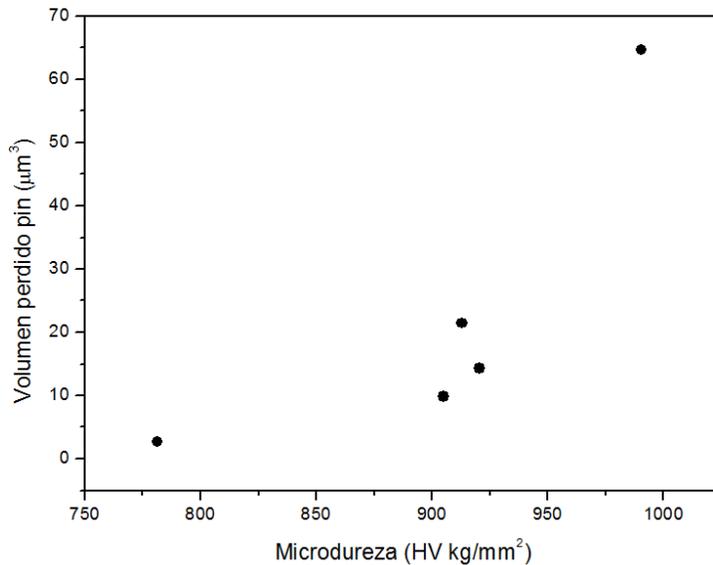


Figura 31. Relación entre la microdureza con el volumen perdido del pin para recubrimientos de Ni con diferente contenido de fósforo

Coefficiente de fricción

En la figura 32 se muestra el comportamiento típico del coeficiente de fricción de los recubrimientos de Ni-P (10.6 % at P) con y sin tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Los coeficientes de fricción son obtenidos del deslizamiento contra un balín de acero AISI 8620 a temperatura ambiente en condiciones de deslizamiento sin lubricación. Cuando los recubrimientos de Ni-P (10.6 % at P) son tratados térmicamente a temperaturas superiores a los 200 °C, el coeficiente de fricción rápidamente alcanza el equilibrio. Después de 1000 ciclos, los recubrimientos tratados a 500 °C poseen el menor coeficiente de fricción, además la amplitud en la variación del coeficiente de fricción es menor con respecto a las demás temperaturas de tratamiento térmico, indicando un comportamiento de desgaste relativamente estable.

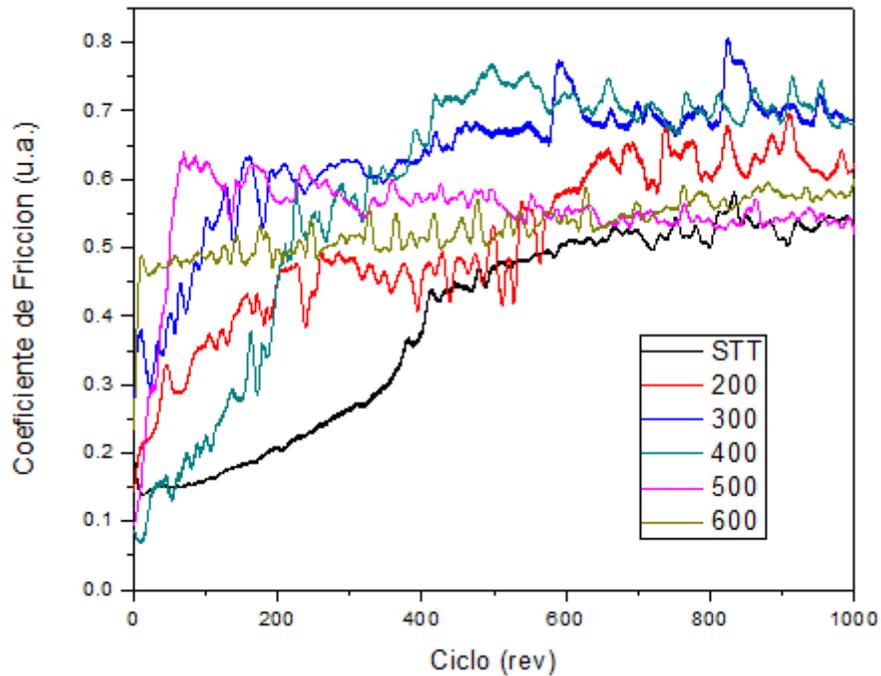


Figura 32. Coeficiente de fricción para los recubrimientos de Ni-P después de 60 minutos de tratamiento térmico a diferentes temperaturas

Cabe recalcar que las pruebas de desgaste al ser pruebas dinámicas sus resultados pueden variar debido a la naturaleza de la prueba ya que esta dependerá de la morfología superficial del recubrimiento, defectos superficiales, dureza, grietas, anisotropía del recubrimiento y adherencia, por lo que para recubrimientos similares los resultados pueden verse modificados.

Para entender el mecanismo de desgaste los recubrimientos de Ni-P sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, se estudiaron los patrones de desgaste mediante microscopía óptica. Las imágenes se muestran en la figura 33, se observa un comportamiento de desgaste adhesivo y delgadas líneas de un desgaste erosivo en la dirección de desplazamiento. Comparado con los demás recubrimientos de Ni-P, el recubrimiento tratado térmicamente a 500 °C (fig. 33e) muestra las líneas de desgaste erosivo más delgadas, lo que indica en conjunto con lo mostrado en la figura 32 que el recubrimiento tratado térmicamente a 500 °C presenta las mejores propiedades de resistencia al desgaste.

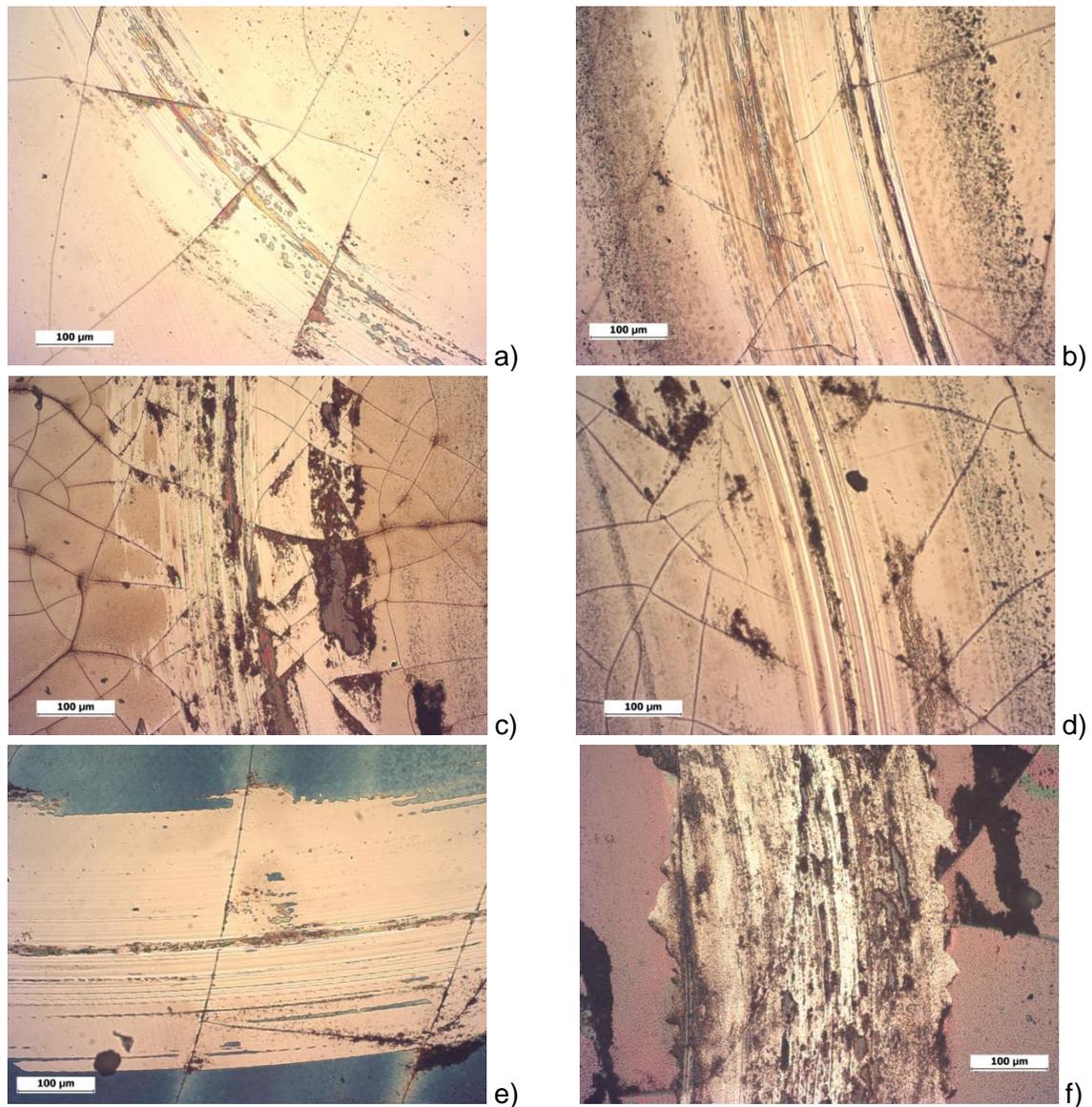


Figura 33. Imágenes ópticas de las huellas de desgaste de los recubrimientos obtenidos a partir de la S₃ con diferentes temperaturas de tratamiento térmico a) Sin tratamiento b) 200°C c) 300°C d) 400°C e) 500°C f) 600°C

Pruebas de resistencia a la corrosión

Los recubrimientos de Ni-P (10.6 % at) depositados sobre acero AISI 1018 se sometieron a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, 400, 500 y 600 °C durante una hora y se obtuvo su densidad de corriente de corrosión (j_{corr}). En todos los casos el espesor fue de aproximadamente 10 µm, que fueron obtenidos del corte transversal del recubrimiento mediante un analizador de imágenes y una rejilla calibrada a 1000 aumentos.

La densidad de corriente de corrosión para cada uno de los depósitos fue evaluada mediante la técnica de curva de polarización usando una solución de NaCl al 3% en

peso (pH = 6.2); esta solución es apropiada para el estudio de la corrosión debido a que posee activadores de corrosión (iones cloruro). Se realizó un barrido de potencial en sentido anódico a una velocidad de 1mV/s sin agitar la solución, empezando en un potencial 300 mV más catódico que el potencial de corrosión ($E_{inicial}=E_{corr}-300mV$). Antes de cada experimento la solución se saturó haciendo burbujear nitrógeno de ultra alta pureza durante una hora, durante todo el experimento se mantuvo bajo atmosfera de nitrógeno. Se graficó el potencial contra la densidad de corriente en escala logarítmica y la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) se calculó conforme a la norma ASTM G 102 y G 59 [33, 34]

La figura 34 muestra la gráfica de $\log(i)$ vs E , medida en una solución de NaCl 3% p/p, para los recubrimientos depositados de la aleación de Ni-P (10.6 % at P) antes y después de un tratamiento térmico. No se observa un comportamiento de pasivación en ninguna de las curvas en la zona anódica, indicando que la capa pasiva constituida principalmente por hidróxidos de níquel no se puede formar en este medio. El tratamiento térmico afecta positivamente al comportamiento electroquímico del recubrimiento de Ni-P aumentando su potencial de corrosión de -721.45 a -619.9 mV vs ECS cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico de 0 a 500 °C. Cuando la temperatura de tratamiento térmicos es de 600 °C se obtiene un mayor potencial de corrosión $E_{corr} = -613.63$ mV vs ECS

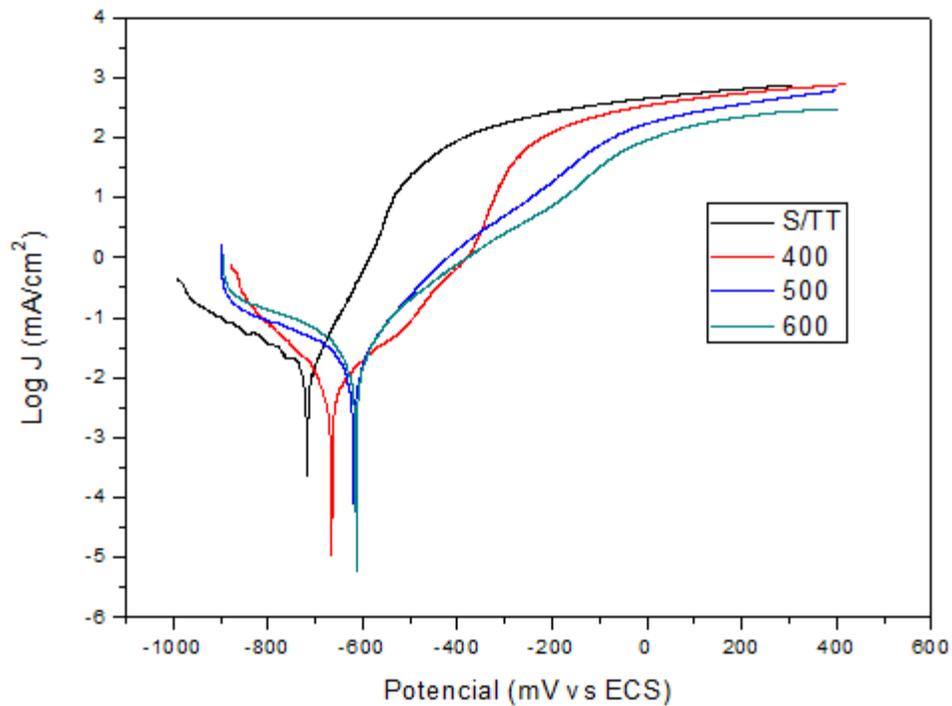


Figura 34. Curvas de polarización de los recubrimientos de Ni-P depositados sobre acero AISI 1018 a partir de la solución S3, tratados térmicamente a diferentes temperaturas. En NaCl 3% p/p, $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$.

La tabla VI. Resume los resultados obtenidos de la evaluación de los parámetros de corrosión de los recubrimientos. Los recubrimientos tratados térmicamente poseen una mayor densidad de corriente de corrosión que el recubrimiento sin tratamiento térmico.

Temperatura de Tratamiento térmico, °C	$E_{\text{corr.}}$, V vs. SCE	$j_{\text{corr.}}$, $\mu\text{A cm}^{-2}$
Sin tratamiento térmico	-721.45	0.875
400	-664.12	0.838
500	-619.98	3.089
600	-613.67	4.685

Tabla VI. Efectos del tratamiento térmico en los parámetros de corrosión de recubrimientos de Ni-P (10.6 % at)

Los resultados anteriores se explican a continuación, primero el tratamiento térmico favorece la formación del compuesto intermetálico altamente estable. Varios estudios [35, 36] muestran que el tratamiento térmico de los recubrimientos de Ni-P producen una capa continua de Ni_3P con pequeñas áreas aisladas de cristales de níquel puro, que hacen a la aleación más resistente a la corrosión. Esta resistencia a la corrosión

localizada es, sin embargo, limitada a los medios cloruros [14]. En segundo el tratamiento térmico también favorece al formación de óxidos de níquel en la superficie del recubrimiento debido a que el fósforo superficial es reemplazado por el oxígeno del aire después del tratamiento térmico [6] de hecho el propósito principal del tratamiento térmico en aire es para formar una delgada capa de Ni-P y NiO en la superficie del recubrimiento, la que incrementa las capacidades anticorrosivas del electrodeposito de Ni-P aun cuando no se encuentre una respuesta de pasividad. De acuerdo con los resultados obtenidos en los recubrimientos de Ni-P el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión no son una función simple de la temperatura de tratamiento térmico.

4.5. INFLUENCIA DE UNA CONDICIÓN DE TRATAMIENTO TÉRMICO EN RECUBRIMIENTOS CON DIFERENTE CONTENIDO DE FÓSFORO

Una vez obtenida la mejor condición de tratamiento térmico que fue de 500°C por una hora, se propuso estudiar la influencia de esta dicha condición en recubrimientos con diferente contenido de fósforo en el recubrimiento que fueron los obtenidos en los experimentos anteriores los cuales ya estaban caracterizados.

En la figura 35 se muestra el difractograma de los recubrimientos obtenidos con las diferentes soluciones (S_0 , S_1 , S_2 , S_3 , S_4 y S_5), a una misma condición de tratamiento térmico, se puede notar que los picos de difracción correspondientes a la fase Ni_3P (41.82, 43.68, 46.70, 50.66 y 52.81 2θ) incrementan en intensidad al incrementar la concentración de H_3PO_3 en el baño, este resultado indica indirectamente que el contenido de fósforo en el recubrimiento es proporcional a la concentración de H_3PO_3 en el baño. Como se esperó el difractograma del recubrimiento que no contiene fósforo no mostro señal en ninguno de los picos correspondientes a la fase Ni_3P .

Solución	[P] depósito	% at
S_0		0
S_1		2.5
S_2		9.0
S_3		10.6
S_4		14.8
S_5		16.5

Tabla VII. Concentración de fósforo en el recubrimiento obtenidos a partir de las diferentes soluciones

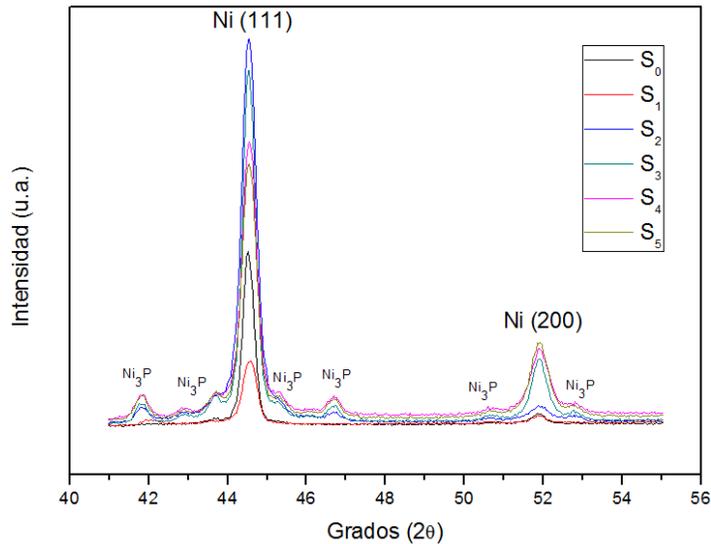


Figura 35. Difractograma de los recubrimientos obtenidos a partir de las diferentes soluciones a una misma condición de tratamiento térmico 500°C por una hora.

Resistencia al desgaste

Debido a los resultados obtenidos en el apartado anterior en el que se explica que debido al tratamiento térmico del recubrimiento, el desgaste se genera sobre el balin con el que se hace la prueba, por lo tanto fue necesario buscar un material con mayor dureza, se eligió el carburo de tungsteno (W_3C) de forma esférica, este material es extremadamente duro (1550 HV) que por sus características es utilizado para cortar piezas de acero, las condiciones de prueba que se siguieron fueron, una carga de 3N la distancia de prueba de 1000 vueltas con una velocidad lineal de 1 cm/s, un diámetro de esfera 0.83mm, las pruebas se realizaron a 1, 2 y 3 mm del centro de la pieza.

En la figura 36 se muestra las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica a 200 aumentos, una primera impresión nos indicaría que el recubrimiento obtenido a partir de la solución S_4 (Fig 36e) es el que presenta mayor resistencia al desgaste debido a que el ancho de la huella de desgaste es el menor, la norma ASTM G99 establece que se puede medir la sección transversal de la huella de desgaste y así obtener el volumen perdido, para este caso se realizaron estudios de perfilometría para obtener el área transversal y así el volumen perdido.

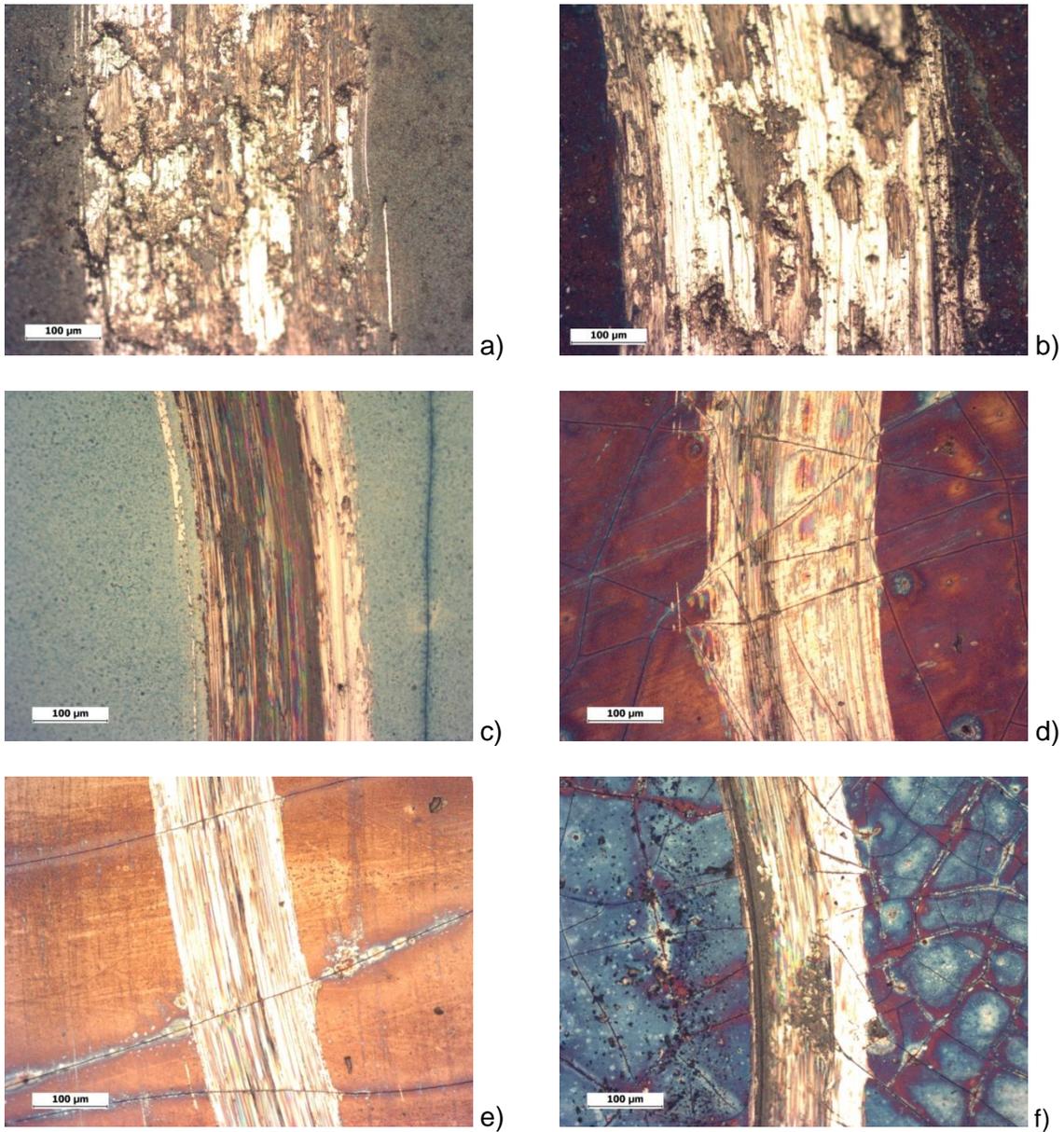


Figura 36. Imágenes ópticas de las huellas de desgaste de los recubrimientos obtenidos a partir de las diferentes soluciones con una misma condición de tratamiento térmico a)S0 b)S1 c)S2 d)S3 e)S4 f)S5

Para obtener el perfil de la huella de resistencia al desgaste se usó un perfilómetro (VECCO, DEKTAK 6M), con un barrido de 1mm durante 80 segundos, aplicando una carga de 8 mg. Se integró para obtener el área transversal desgastada, se hicieron 5 mediciones por huella para obtener el cálculo de pérdida de área. El valor de resistencia al desgaste se obtiene del promedio del área obtenida mediante perfilometría. En la figura 37 se muestran los perfiles transversales obtenidos mediante la técnica de perfilometría para las huellas de desgaste de los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones S₀, S₁, S₂, S₃, S₄ y S₅.

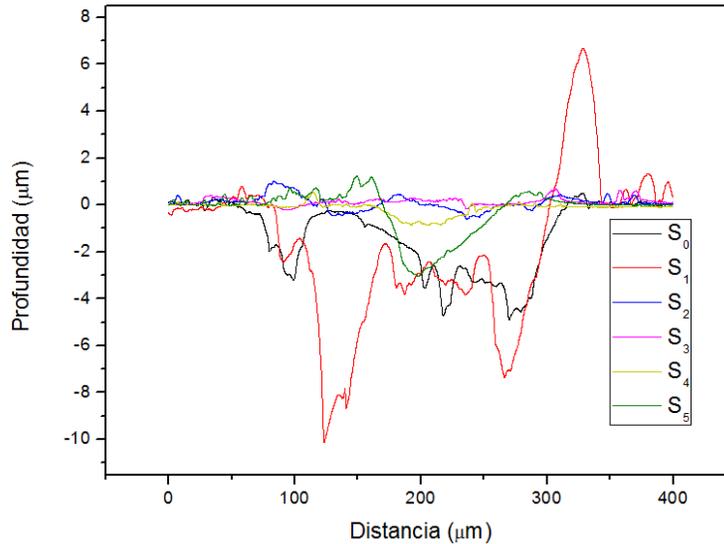


Figura 37. Perfil transversal de la huella de desgaste para los recubrimientos obtenidos a partir de las diferentes soluciones.

Los datos obtenidos mediante perfilometría nos indican que la muestra que presenta mayor resistencia al desgaste es el recubrimiento obtenido a partir de la solución S₃. Este resultado es más confiable que el obtenido mediante la medida del ancho de huella, ya que la huella puede ser ancha pero poco profunda.

La figura 38 muestra la relación que tiene la pérdida de volumen con el contenido de P en el depósito a una condición de tratamiento térmico, se observa que el recubrimiento con 10.6 % atP presenta la mejor resistencia al desgaste. En la tabla VIII se muestran los valores promedio de resistencia al desgaste para cada recubrimiento.

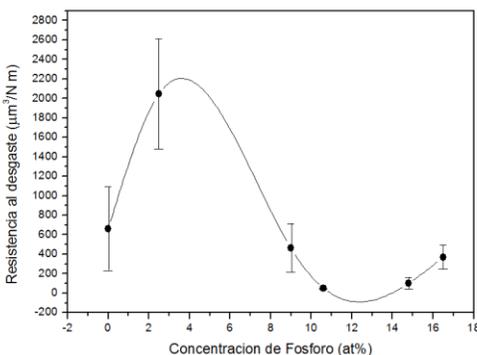


Figura 38. Resistencia al desgaste del recubrimiento de Ni-P con diferentes contenidos de fósforo bajo una misma condición de tratamiento térmico, pruebas realizadas a temperatura ambiente en condiciones de deslizamiento sin lubricación.

Contenido de P en recubrimiento (% at)	Resistencia al desgaste ($\mu\text{m}^3/\text{Nm}$)
0	660.80
2.5	2045.55
9.0	463.70
10.6	51.16
14.8	100.92
16.5	369.42

Tabla VIII. Valores de resistencia al desgaste de los recubrimientos con diferente contenido de P bajo una misma condición de tratamiento térmico

La resistencia al desgaste de los recubrimientos con diferente contenido de fósforo bajo una misma condición de tratamiento térmico tiene la misma tendencia que la observada en la figura 21, donde el recubrimiento con 10.6 % at de fósforo es el que presenta mejores resultados. Un valor inesperado fue el obtenido para la S₁ el cual presenta un peor comportamiento que el depósito de níquel puro, esto es posible explicar debido a la transformación que sufre por el cambio de fase, lo que genera de grietas y desprendimiento del recubrimiento empeorando así sus propiedades tribológicas.

En la figura 39 se muestra el comportamiento del coeficiente de fricción a lo largo de la prueba, esta tendencia de incrementar el coeficiente para posteriormente tener un comportamiento estable es similar al observado en la sección 3.4 en donde al comienzo se ve el incremento debido a los productos de erosión generados por el agrietamiento del recubrimiento, para después tener un desgaste estable, en este caso no se puede decir por medio de esta gráfica si la prueba llega al sustrato, debido a la diferencia de especies en el par tribológico ya que el pin con el que se hace la prueba es mucho más duro que el recubrimiento y que el sustrato. El mejor comportamiento es el obtenido para los depósitos de la S₃ y S₄, resultado que corrobora lo obtenido por perfilometría

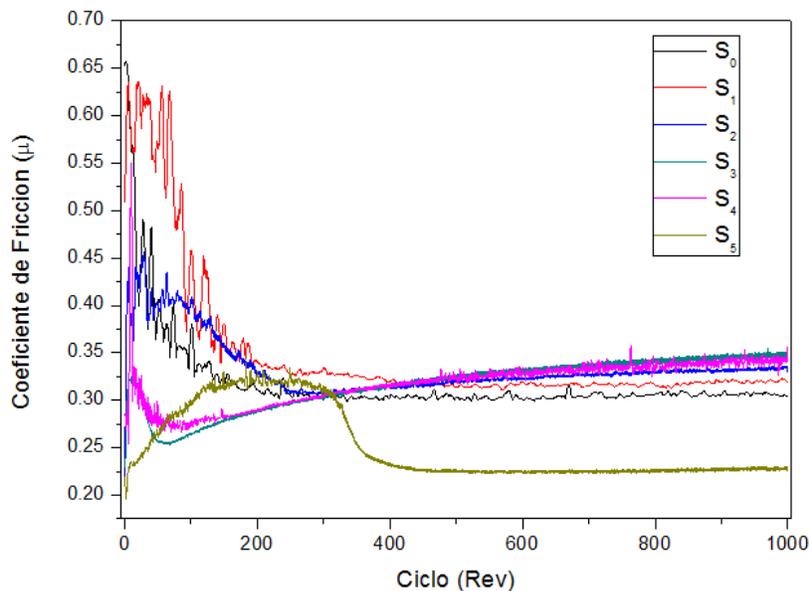


Figura 39. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de NiP con diferente contenido de P a una misma condición de tratamiento térmico con una carga normal de 3N.

Para el ensayo de microdureza se siguió la metodología expuesta en el capítulo anterior. En la figura 40 se muestra la relación que tiene la microdureza en función de

la composición de fósforo en el recubrimiento después de tratamiento térmico (500°C durante 60 minutos). Para los recubrimientos con 2 y 16 at.% disminuye la dureza con el tratamiento térmico, para los recubrimientos con contenido de fósforo entre el 9 y 14 % at la dureza se incrementa hasta alcanzar valores cercanos a 1000 HV comparando estos resultados con los recubrimientos de níquel puro que tienen una microdureza de 300-400 HV, la aleación de Ni-P con tratamiento térmico presenta mejores propiedades en cuanto a resistencia al desgaste, dureza y resistencia a la corrosión.

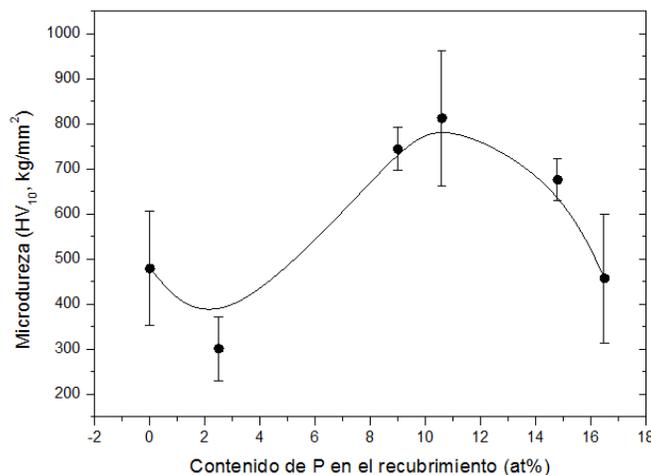


Figura 40. Dureza en función de la composición de fósforo en el recubrimiento después de tratamiento térmico.

En la tabla IX se muestran los valores de resistencia al desgaste y dureza para los recubrimientos con diferente contenido de fósforo en el depósito a una misma condición de tratamiento térmico y en la figura 41 se muestra la relación que tiene la resistencia al desgaste con la microdureza, esta relación vuelve a tener una tendencia lineal y ser inversamente proporcional, con lo que se puede indicar que cuando el desgaste ocurre sobre el balín de prueba, la relación entre dureza y pérdida de volumen será directamente proporcional, por otro lado cuando ocurre sobre el recubrimiento la relación será inversamente proporcional.

[P] _{depósito} (% at)	Resistencia al desgaste ($\mu\text{m}^3/\text{Nm}$)	Microdureza (HV kg/mm ²)
0	660.80	479.47
2.5	2045.55	301.33
9	463.72	744.11
10.6	51.16	812.83
14.8	100.92	676.17
16.5	369.42	457.56

Tabla IX. Relación entre la microdureza y la resistencia al desgaste para los recubrimientos de NiP con diferente [P] bajo una condición de tratamiento térmico

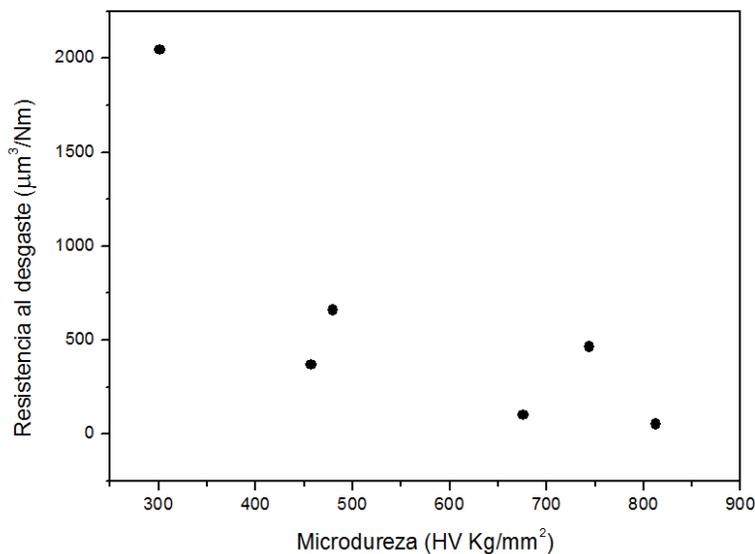


Figura 41. Relación entre la microdureza y la resistencia al desgaste para los recubrimientos de NiP con diferente [P] bajo una condición de tratamiento térmico

4.6. CONCLUSIONES

Los resultados de difracción de rayos X indican que la aleación de Ni-P 10.6 % at P es amorfa en un comienzo. Después de un tratamiento térmico entre 400 y 500 °C la microestructura cambia de amorfa a cristalina. Incrementar la temperatura de tratamiento térmico por encima de los 500 °C transforma la aleación en una fase continua de Ni₃P que contiene cristales de níquel puro aislados entre sí. Esta fase intermetálica presenta propiedades de elevada dureza la cual puede llegar hasta 1000 HV dureza muy similar a la del cromo duro, se obs transición no dependía del tiempo

de exposición al tratamiento térmico y que sólo depende de la temperatura a la que se realiza el tratamiento por lo que el proceso es termodinámico y no un proceso cinético.

El inicio de la precipitación de la fase de Ni_3P genera zonas de elevada dureza, que se observa con la imagen de AFM, que incrementan la dureza del recubrimiento, por otro lado al incrementar aún más la temperatura (600°C) se genera una fase continua y quebradiza de Ni_3P la que disminuye la dureza

En la prueba de resistencia al desgaste se pueden concluir que es necesario para el recubrimiento que se le hace tratamiento térmico puntas para la prueba de elevada dureza, como opciones se tiene alúmina, carburos de cromo y de tungsteno ya que estos materiales permiten un desgaste uniforme de la pieza sin tener influencia del posible desgaste del balín. Para las pruebas en las que el desgaste ocurre en el balín una medida de una mayor pérdida de volumen de balín es también válida para evaluar la resistencia al desgaste de un recubrimiento, ya que en la practica un recubrimiento duro puede estar en contacto con recubrimientos más duros y más blandos teniendo así que comparar las dos posibles opciones por lo que el recubrimiento se puede ser utilizado en un gran campo de aplicación como en la industria aeronáutica o automotriz.

En la evaluación a la resistencia a la corrosión, el tratamiento térmico disminuye sus propiedades de protección contra la corrosión, debido a las grietas generadas por la diferencia de dilatación térmica y al incremento en dureza, por lo que se buscara obtener un depósito con menores fisuras para que al realizar el tratamiento térmico se tenga un mejor comportamiento de resistencia a la corrosión en ambiente de cloruros.

En el análisis de depósitos con diferente contenido de fósforo se puede observar que tienen un comportamiento similar al obtenido en el capítulo III en el que el recubrimiento con mayor dureza y resistencia al desgaste fue el obtenido a partir de la S_3 por lo que el comportamiento no solo depende de la presencia de la fase intermetálica Ni_3P , sino de otros factores como por ejemplo el tamaño de grano que pueda afectar las propiedades macroscópicas.

4.7. BIBLIOGRAFÍA

1. R. Zeller, L. Salvati, *Corrosion*. **50** (1994), 457.
2. M. Garcia-Alonso, M. Escudero, et al., *Corros. Sci.* **38** (1996), 515.
3. Y. Huang, F. Cui, *Surf. Coat. Tech.* **201** (2007), 5416.
4. S. Alirezai, S. Monirvaghefi, et al., *Wear*. **262** (2007), 978.
5. T. Rabizadeh, S. Allahkaram, *Materials and Design*. **31** (2010), 3174.
6. N. Duncan. *Metal Finishing*. **61** (1990), 11
7. K. Keong, W. Sha, *Surf. Eng.* **18** (2002), 329
8. K. Huo, M. Jeng, M. Ger, *Journal of Alloys and Compound*. **437** (2007), 289
9. C. Malfatti, J. Ferreira, et al., *Materials and Corrosion*. **63** (2012), 36.
10. Jiaqiang G, Yating W, et al., *Mater Lett*. **59** (2005), 1665.
11. H. Yu, S. Luo, Y. Wang. *Surf Coat Technol*. **148** (2001), 143.
12. D. Tachev, J. Georgieva, S. Arnyanov, *Electrochim Acta*. **47** (2001), 359.
13. I. Epelboin, M. Jousellin, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* **119** (1981), 61
14. C. Malfatti, J. Zoppas, C. Santos, *Corrosion Sci.* **47** (2005), 567.
15. J. Bonino, S. Bruet-Hotellaz, C. Bories, et al., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997), 1197.
16. D. Tachev, J. Georgieva, J. Arnyanov, *Electrochim. Acta*. **47** (2001), 359.
17. Chi-Chang Hu, A. Bai, *Materials Chemistry and Physics*. **77** (2002), 215.
18. A. Bai, C. Hu, *Materials Chemistry and Physics*. **79** (2003), 49.
19. D. Gierlotka, E. Lagiewka, *Journal of Applied Electrochemistry*. **27** (1997), 1349.
20. M. Pillai, A. Sharma, *J. Coat. Technol. Res* **12** (2012), 411.
21. E. Puchi, *Surface and Coatings Technology*. **95** (1997), 543
22. J. Bonino, S. Bruet-Hotellaz, *Journal of Applied Electrochemistry*. **27** (1997), 1193.
23. H. Habazaki, S. Ding, A. Kawashima, et al., *Corros. Sci.* **29** (1989), 1319.
24. A. Bai, P. Chuang, C. Hu, *Materials Chemistry and Physics*. **82** (2003), 93.
25. L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006), 7361.
26. K. Lee, D. Chang, S. Kwon, *Electrochim. Acta*. **50** (2005), 4538.
27. D. Lewis, G. Marshall, *Surf. Coat. Technol.* **78** (1996), 150.
28. K. Lu, M. Sui, R. Lück, *Nanostr. Mater.* **4** (1994), 465.
29. A. Serebryakov, V. Stelmukh, L. Voropaeva, et al., *Nanostr. Mater.* **4** (1994), 645.
30. K. Lu, *Nanostr. Mater.*, **2** (1993), 643
31. S. Villant, L. Datas, J.P. Bonino, *Matér. Tech.* **89** (2001), 47.
32. D. Jeong, U. Erb, K. Aust, G. Palumbo, *Sct. Mater.* **48** (2003), 1067.

33. 2004 Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion. P.C. Fazio et al. Editors, ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, ASTM, Philadelphia,(2004)
34. 2003 Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion. P.C. Fazio et al. Editors, ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM, Philadelphia,(2003)
35. H. Schenzel, H. Kreye, *Plat. Surf. Finish.* **77** (1990), 50.
36. B. Gillot, K. El Amri, P. Poudroux, et al. *J. Alloys Comp.* **189** (1992), 151.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS

En el estudio electroquímico de la formación de la aleación de Ni-P los resultados indican que el electrodeposición de la aleación de Ni-P se debe a una reacción química que se presenta en la superficie del electrodo debido a la presencia de un intermediario (PH_3) el cual se forma de manera electroquímica y que reacciona con el níquel en solución para generar la aleación, los estudios concluyeron que este intermediario se forma en la misma zona de reducción que el níquel por lo que el electrodeposición de la aleación de Ni-P es generado de manera simultánea por la reacción química del intermediario con el níquel en solución y la reducción electroquímica del níquel.

En el estudio sobre la influencia del contenido de fósforo en el baño como sal de fósforo (H_3PO_3) se puede concluir que la composición de fósforo en la aleación es directamente proporcional a la concentración de sales de fósforo en el baño, la morfología del recubrimiento cambia con respecto a la composición de fósforo en la aleación pasando de una fase cristalina a una fase amorfa, esta transición viene acompañada de una disminución en el tamaño de grano, propiedad que esta relacionada con su comportamiento mecánico como dureza y resistencia al desgaste.

La codeposición de Ni-P no solo mejora las propiedades mecánicas de la aleación como se pudo observar en el capítulo III, también mejora las propiedades electroquímicas del recubrimiento al hacerlo más resistente a la corrosión que los recubrimientos de níquel puro.

Para el estudio del efecto del tratamiento térmico se observó mediante microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X que un tratamiento térmico hasta 500°C precipita una fase intermetálica de fósforo de níquel (Ni_3P) de elevada dureza al incrementar aun más la temperatura de tratamiento térmico la fase se vuelve continua y quebradiza lo que disminuye la dureza, por lo que es necesario un control adecuado de la temperatura para evitar la fragilización del recubrimiento.

En las pruebas de coeficiente de fricción y resistencia al desgaste se puede observar el comportamiento de diferentes pares tribológicos, en este caso tenemos tres ejemplos:

El primero donde existe desgaste sobre el recubrimiento, como es el caso del balín de acero con los recubrimientos sin tratamiento térmico (figura 22) donde se observan dos zonas donde el desgaste es estable, esto es debido a que el material con el que se realiza la prueba es acero y este llega hasta el sustrato que también es acero, se ve un incremento en el coeficiente de fricción debido a un desgaste uniforme del recubrimiento y otro incremento debido al desgaste del balín de acero con el sustrato del mismo material.

En segundo lugar tenemos cuando el recubrimiento es más duro que el balín con el que se hace la prueba en el caso de los tratados térmicamente (figura 32) no se observa que la prueba llegue hasta el sustrato y solo se distingue la zona de desgaste del balín de comportamiento estable.

Por último tenemos cuando el pin con el que se hace la prueba es más duro que el recubrimiento y el sustrato (figura 39) por lo que se ve un incremento en el coeficiente de fricción seguido de un desgaste estable, no se puede distinguir si se llega hasta el sustrato debido a que la dureza del balín de prueba desgasta uniformemente tanto el recubrimiento como el sustrato. Todo lo anterior se ilustra en la figura 42

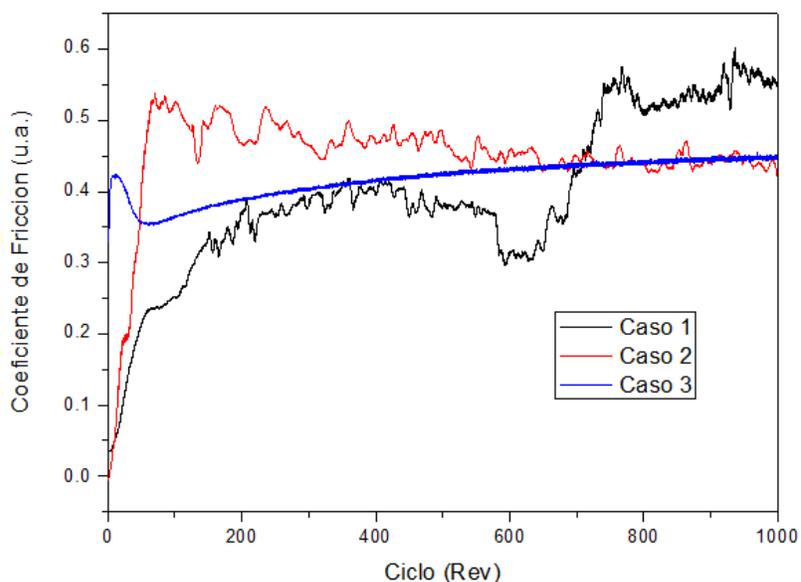


Figura 42. Diferentes tipos de comportamiento de pares tribológicos dependiendo de la dureza del pin o del recubrimiento

Se observó también que la resistencia al desgaste es inversamente proporcional a la microdureza cuando el desgaste ocurre sobre el recubrimiento y directamente proporcional cuando ocurre sobre el balín de prueba.

Como conclusiones generales los mejores resultados se obtienen a partir de la siguiente solución:

1. Cloruro de sodio (NaCl): 2M
2. Cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 0.75M
3. Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): 0.65M
4. Ácido bórico (H_3BO_3): 0.15M
5. Ácido fósforoso (H_3PO_3): 0.1M

Tratados térmicamente a 500 °C por una hora ya que poseen las mejores propiedades de dureza y resistencia al desgaste.

Como perspectivas se tienen realizar un estudio mediante electrolisis pulsante para obtener depósitos con mayores eficiencias de corriente y sin grietas superficiales, además de realizar electrodepuestos de recubrimientos compuestos NiP-PTFE (Teflón), para su aplicación como recubrimiento lubricante y NiP-SiC (Carburo de silicio) como recubrimientos duros.

ANEXOS

Para los cálculos de resistencia al desgaste se utilizaron las formulas que establece la norma ASTM G99 el esquema de prueba se establece en la figura A.1 donde **F** es la fuerza normal aplicada sobre el pin, **D** es el diámetro del disco, **R** es el radio de prueba, **d** es el diámetro del balín de prueba y **w** es la velocidad de rotación del disco

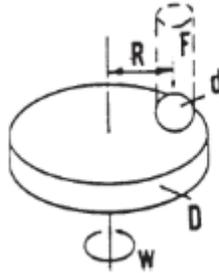


Figura A.1. Esquema del sistema de prueba de resistencia al desgaste mediante el método pin-on-disk

Para la pérdida de volumen del pin

$$\text{Pérdida de volumen del pin} = \left(\frac{\pi h}{6}\right) \left(\frac{3d^2}{4} + h^2\right)$$

Donde:

$$h = r - \left(r^2 - \frac{d^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}}$$

d = ancho de huella de desgaste

r = radio del balin

Asumiendo que no existe desgaste significativo en el disco

Para la pérdida de volumen del disco

$$\text{Pérdida de volumen del disco} = 2\pi R \left(r^2 \text{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{3}{4}} \right)$$

Donde:

R = radio de prueba

d = ancho de huella de desgaste

r = radio del balin