

**ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE  
RECUBRIMIENTOS COMPÓSITOS Co-B/SiC.  
(INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE SiC Y TRATAMIENTO TÉRMICO)**

TESIS PRESENTADA POR:

**I.Q. ARTURO VILLA MONDRAGÓN**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

Agosto 2019

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

**I. Q. Arturo Villa Mondragón**

DIRIGIDA POR:

**Dr. Gabriel Trejo Córdova**

## SINODALES

**Dr. José de Jesús Pérez Bueno**

Presidente

---

**Firma**

**Dr. Luis Antonio Ortiz Frade**

Secretario

---

**Firma**

**Dr. Jorge Morales Hernández**

Vocal

---

**Firma**

**Dr. Germán Orozco Gamboa**

Suplente

---

**Firma**

## RESUMEN

---

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos compósitos Co-B/SiC con diferentes concentraciones de partículas de carburo de silicio SiC en la matriz metálica. Los recubrimientos fueron tratados térmicamente para aumentar la dureza del recubrimiento compósito (1200 a 1500 HV). Por lo cual, los recubrimientos compósito de Co-B/SiC son considerados como una posible solución para la sustitución de los recubrimientos de cromo duro (Cr) (800-1000 HV) utilizados actualmente en la industria aeroespacial y automotriz.

Este trabajo está dividido en 2 capítulos. En el primer capítulo se realizó el estudio de la electrodeposición de Cobalto (Co) y de la aleación Cobalto-Boro (Co-B), utilizando las técnicas de voltamperometría y microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC).

El uso de la MECC permitió identificar a las especies depositadas en la superficie del electrodo. En el estudio de depósito de Co mostró que las especies que se depositan sobre la superficie del electrodo son el hidróxido de cobalto ( $\text{CoOH}_{\text{abs}}$ ), que ocurre en el intervalo de potencial de -0.77 a -0.83 V vs SCE, y el cobalto metálico (Co) que se deposita en el rango de -1.1 a -1.35 V vs SCE.

De manera similar se realizó un estudio de la electrodeposición de la aleación Co-B. El estudio se realizó a partir de una solución de composición:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{DMAB}$  (dimetil amina borano fue utilizado como fuente boro), sobre un electrodo de platino, mediante la técnica de voltamperometría lineal (VL) acoplado a la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC). Los resultados muestran la formación de un intermetálico cobalto-boro (Co-B) en el rango de potencial de -1.1 a -1.45 V vs SCE. Los electrodeósitos de Co-B con diferente contenido de B, se caracterizaron por espectrometría de descarga luminiscente (GDS) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En el segundo capítulo se electrodepositaron y caracterizaron los recubrimientos compósitos Co-B/SiC, a partir de suspensiones coloidales con diferentes contenidos de SiC. Inicialmente se estudió la estabilidad de las partículas de SiC en un baño electrolítico, utilizando un surfactante de tipo catiónico. El estudio se realizó a partir de

una solución de composición:  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{DMAB} + x \text{ g/L SiC}$ . El estudio de estabilidad permitió determinar el surfactante y concentración adecuadas para formar una suspensión estable de partículas de SiC en el baño electroquímico de Co-B.

Los recubrimientos compósito de Co-B/SiC obtenidos fueron tratados térmicamente a 350 °C. La composición, morfología y estructura de los recubrimientos compuestos de Co-B/SiC se analizaron mediante GDS, SEM acoplado con espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y difracción de rayos X (XRD). También se estudiaron dureza y propiedades tribológicas. Los resultados mostraron que al incrementar la concentración de SiC en las suspensiones coloidales se produjo tanto un aumento en el contenido de SiC, como una disminución en el contenido de B en los recubrimientos de Co-B/SiC obtenidos. Los recubrimientos de Co-B/SiC fueron adherentes y brillantes. Los recubrimientos compósitos exhibieron una composición homogénea en todos los espesores. Además, al aumentar el contenido de partículas de SiC del recubrimiento compósito Co-B/SiC de 0 a 2.56 % at. se redujo la dureza de la película de 680 a 360 HV y disminuyó los valores de volumen de desgaste de 1180 a 23  $\mu\text{m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , respectivamente (es decir, la resistencia al desgaste aumentó). Además, cuando los recubrimientos de Co-B/SiC con un contenido de SiC entre 0 a 2.56 %at. se sometieron a un proceso de tratamiento térmico, los valores de dureza del recubrimiento obtenidos estuvieron en el rango de 1200 a 1500 HV, y los valores de volumen de desgaste estuvieron en el rango de 382 a 19  $\mu\text{m}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .

## ABSTRACT

---

In this work, Co-B/SiC composite coatings were obtained with different concentrations of silicon carbide (SiC) particles. The coatings were heat treated to increase the hardness of the composite coating (1200 to 1500 HV). Whereby, the composite coatings are considered as a possible solution for the replacement of hard chromium (Cr) (800-1000 HV), which is used in the aerospace and automotive industry.

This work is divided into 2 chapters. In the first chapter, the study of the electrodeposition of Cobalt (Co) and Cobalt-Boron alloy (Co-B) was carried out using voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance techniques (EQCM).

EQCM analysis allowed to identify deposited species on the surface of the electrode. The Co deposit study showed the deposition of cobalt hydroxide ( $\text{CoOH}_{\text{abs}}$ ) in a potential range of -0.77 to -0.83 V vs SCE, and metallic cobalt (Co), which is deposited in a range of -1.1 to -1.35 V vs SCE.

Electrodeposition study of the Co-B alloy was made from a solution of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{DMAB}$  (dimethylamine borane was used as boron source), on a platinum electrode, using the linear voltammetry technique (LV) coupled to the EQCM. The results showed the formation of a cobalt-boron (Co-B) deposit in a potential range of -1.1 to -1.45 V vs SCE. Co-B deposits with different B content were characterized by glow discharge spectrometry (GDS) and scanning electron microscopy (SEM).

In the second chapter, Co-B/SiC composite coatings were electrodeposited and characterized by colloidal suspensions with different SiC content. The stability of the SiC particles, in an electrolytic bath of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{DMAB} + x \text{ g/L SiC}$ , was evaluated using cationic surfactant. The stability study allowed to determine the appropriate surfactant and concentration to use a stable suspension of SiC particles in the electrochemical bath of Co-B.

The Co-B/SiC coatings were heat treated at 350°C. The composition, morphology and structure of Co-B/SiC composite coatings were analyzed by GDS, SEM coupled with energy dispersion spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Hardness and tribological properties were also evaluated. The results showed a relation between SiC concentration, in colloidal suspensions, with increasing SiC content and decreasing B content in the Co-B/SiC coatings. Co-B/SiC coatings were adherent and bright. The coatings exhibited a homogeneous composition. In addition, by increasing the SiC content

from 0 to 2.56%, film hardness and wear volume values were reduced from 680 to 360 HV and 1180 to 23  $\mu\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$  (the resistance to wear increased) respectively. On the other hand, the heat treatment of the coatings increased hardness values in a range of 1200 to 1500 HV, and modified wear volume in a range of 382 to 19  $\mu\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ , respectively.



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

## ÍNDICE.

I. Introducción general .....	i
II. Hipótesis .....	iii
III. Objetivo .....	iii
IV. Objetivos específicos .....	iii
V. Metodología general .....	iv
VI. Bibliografía .....	v
1 Electrodepósitos de Cobalto-Boro (Co-B) .....	1
1.1 Introducción .....	2
1.2 Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC) .....	4
1.2.1 Interpretación de resultados .....	4
1.2.2 Limpieza y activación de la superficie del electrodo Pt-MECC .....	5
1.3 Estudio de la electrodeposición de Co por MECC .....	8
1.3.1 Metodología experimental .....	8
1.3.2 Resultados .....	8
1.4 Estudio de la electrodeposición de Co-B por MECC .....	13
1.4.1 Metodología experimental .....	13
1.4.2 Resultados.....	13
1.4.2.a Estudio por MECC de la electrodeposición de la aleación Co-B ...	13
1.4.2.b Caracterización de los recubrimientos Co-B .....	16
1.5 Conclusión .....	19
1.6 Bibliografía .....	20
2 Electrodeposición de recubrimientos compósitos Co-B/SiC: caracterización y evaluación del efecto de la temperatura sobre la dureza y propiedades tribológicas.	
2.1 Introducción .....	25
2.2 Estudio de estabilidad de partículas de carburo de silicio (SiCPs) en suspensión .....	27
2.2.1 Introducción .....	27
2.2.2 Metodología experimental .....	28
2.2.3 Resultados .....	30
2.2.3.1 Efecto de la concentración del surfactante sobre la estabilidad de la suspensión .....	30
2.2.3.2 Conclusión .....	35



2.2.3.3	Análisis de estabilidad del sistema de partículas de SiC (SiCPs)/ Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en suspensión .....	36
2.2.3.3.a	Influencia de la concentración de SiCPs en suspensión .....	36
2.2.3.4	Influencia de las partículas de SiC en la velocidad de sedimentación .....	37
2.2.3.5	Conclusión .....	38
2.3	Electrodeposición de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC .....	39
2.3.1	Metodología experimental .....	39
2.3.2	Resultados .....	39
2.3.2.1	Caracterización de los recubrimientos Co-B/SiC con diferente contenido de SiC (at.%) .....	39
2.3.2.1.a	Caracterización de los recubrimientos por GDS .....	39
2.3.2.1.b	Caracterización por SEM .....	42
2.3.2.1.c	Caracterización por Difracción de Rayos-X (XRD) .....	44
2.4	Análisis de las propiedades tribológicas de los recubrimientos Co-B/SiC ..	45
2.4.1	Análisis de la microdureza de los recubrimientos Co-B/SiC .....	45
2.4.2	Evaluación de la pérdida de volumen de desgaste (resistencia al desgaste) y coeficiente de fricción .....	46
2.5	Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC .....	51
2.5.1	Metodología experimental .....	51
2.5.2	Resultados .....	52
2.5.2.a	Análisis TGA .....	52
2.5.2.b	Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades tribológicas de recubrimientos Co-B/SiC .....	52
2.6	Bibliografía .....	56
3	Conclusiones generales .....	60
Anexos	.....	61
I.	Decapado y activado de las placas de acero AISI 1018 .....	61
II.	Turbiscan Lab Expert .....	62
III.	Pruebas de dureza .....	64
IV.	Pruebas de desgaste .....	66
V.	Bibliografía .....	67
VI.	Congreso .....	68

## ÍNDICE DE FIGURAS.

### 1 Electrodepósitos de Cobalto-Boro (Co-B).

<b>Figura 1.1</b> Voltamperometría cíclico del perfil del platino obtenido a partir de una solución de 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	6
<b>Figura 1.2</b> Área de integración del voltamperograma en la región de electroadsorción de hidrógeno sobre platino .....	6
<b>Figura 1.3</b> Celdas electroquímicas utilizadas en el estudio VC-MECC: a) Solución 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para la limpieza y/o activación del electro Pt-MECC y b) Solución de estudio .....	8
<b>Figura 1.4</b> Voltamperometría cíclica obtenida a partir de la solución S <sub>0</sub> , utilizando el electrodo Pt-MECC. ....	9
<b>Figura 1.5</b> Gráfica de $\Delta f$ vs E del voltamperograma de la figura 1.4 sobre Pt-MECC ....	9
<b>Figura 1.6</b> Gráfica de $\Delta m$ vs E del voltamperograma de la figura 1.4 sobre Pt-MECC...	10
<b>Figura 1.7</b> Voltamperometría lineal (línea azul), gráfica de $\Delta m$ vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución S <sub>0</sub> a 40 mV/s .....	11
<b>Figura 1.8</b> $\Delta m$ vs $\Delta Q$ para la solución S <sub>0</sub> dividida por las regiones de acuerdo a su comportamiento obtenido en la figura 1.7.....	11
<b>Figura 1.9</b> Voltamperometría lineal (línea negra), gráfica de $\Delta m$ vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución S <sub>0</sub> + 0.01 M DMAB a 40 mV/s .....	14
<b>Figura 1.10</b> Voltamperometría lineal (línea negra), gráfica de $\Delta m$ vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución S <sub>0</sub> + 0.16 M DMAB a 40 mV/s .....	14
<b>Figura 1.11</b> Gráfica del método Uchida de $\Delta m$ vs $\Delta Q$ a partir de la solución S <sub>0</sub> + 0.01 M DMAB.....	15
<b>Figura 1.12</b> Gráfica del método Uchida de $\Delta m$ vs $\Delta Q$ a partir de la solución S <sub>0</sub> + 0.16 M DMAB .....	15
<b>Figura 1.13</b> Electrodepósitos obtenidos a partir de las soluciones: a) S <sub>0</sub> + 0.01 M DMAB, b) S <sub>0</sub> + 0.05 M DMAB, c) S <sub>0</sub> + 0.08 M DMAB, d) S <sub>0</sub> + 0.10 M DMAB y e) S <sub>0</sub> + 0.16 M DMAB .....	17
<b>Figura 1.14</b> Espectro GDS para un depósito de Co-B, obtenido a partir de la solución de S <sub>0</sub> + 0.16 M DMAB .....	18
<b>Figura 1.15</b> Morfología obtenido por SEM del depósito Co-B obtenido a partir de la solución S <sub>0</sub> + 0.16 M DMAB .....	19

## 2 Electrodeposición de recubrimientos compósitos Co-B/SiC: caracterización y evaluación del efecto de la temperatura sobre la dureza y propiedades tribológicas.

<b>Figura 2.1</b> Modelo esquemático de la absorción de CTAB sobre superficie de SiCPs cargada .....	27
<b>Figura 2.2</b> Principio de medición Turbiscan Lab .....	30
<b>Figura 2.3</b> Surfactantes catiónicos utilizados en el estudio de estabilidad de una suspensión de SiCPs .....	30
<b>Figura 2.4</b> Perfiles de transmitancia de las suspensiones: a) $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$ SiCPs + 9.9mM $C_{13}H_{30}NBr$ y b) $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$ SiCPs + 99.0 mM $C_{13}H_{30}NBr$ .....	31
<b>Figura 2.5</b> Comportamiento de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) en ausencia y en presencia de un surfactante .....	32
<b>Figura 2.6</b> Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante 9.9 mM en una suspensión de partículas de SiC ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) .....	33
<b>Figura 2.7</b> Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante (27.4 mM) en una suspensión de partículas de SiC ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) .....	33
<b>Figura 2.8</b> Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante (49.0 mM) en una suspensión de partículas de SiC ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) .....	34
<b>Figura 2.9</b> Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante (99.0 mM) en una suspensión de partículas de SiC ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) .....	35
<b>Figura 2.10</b> Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar CTAB como surfactante (27.4 mM) al variar la concentración de partículas de SiC .....	36
<b>Figura 2.11</b> Variación de la velocidad de sedimentación sobre las SiCPs con una concentración de 27.4 mM del surfactante catiónico .....	37
<b>Figura 2.12</b> Celda de placas paralelas con la suspensión y la placa de acero conectada a la fuente de poder y el multímetro .....	39
<b>Figura 2.13</b> Placas con recubrimiento Co-B/SiC obtenidas a partir de las diferentes concentraciones de SiC en el baño electrolítica .....	40
<b>Figura 2.14</b> Perfiles de composición elemental de espectrometría de descarga luminiscente (GDS) de un compuesto de Co-B/SiC. Recubrimiento obtenido por electrodeposición a partir de una suspensión coloidal $S_0$ ( $=0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.11\text{M DMAB} + 10 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$ ) .....	41
<b>Figura 2.15</b> Cambios en el contenido de B (at. %) y Si (at. %) en los recubrimientos compósitos de Co-B/SiC de acuerdo con la concentración de SiC en la suspensión coloidal .....	42

<b>Figura 2.16:</b> (a) Imágenes SEM de los recubrimientos de Co-B obtenidos de $S_0$ (= 0.14 M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + 2.8 M KCl + 0.32 M $H_3BO_3$ + 0.11 M DMAB; (b) Imágenes SEM de los recubrimientos compuestos de Co-B/SiC obtenidos de la suspensión coloidal $S_0$ + 27.4 M DMAB + 2.5 $gL^{-1}$ SiC; (c) Imágenes SEM de los recubrimientos compuestos de Co-B/SiC obtenidos de la suspensión coloidal $S_0$ + 27.4 M DMAB + 15.0 $gL^{-1}$ SiC .....	43
<b>Figura 2.17</b> Perfil de mapeo elemental de un recubrimiento compuesto Co-B/SiC obtenido de una suspensión coloidal $S_0$ + 27.4 mM CTAB + 10 $gL^{-1}$ Sic .....	44
<b>Figura 2.18</b> Diagramas de XRD obtenidos a partir de recubrimientos compuestos de Co-B/SiC con un porcentaje atómico diferente de SiC (en% SiC) formado en condiciones galvanostática (8,6 mA $cm^{-2}$ durante 56 min) .....	45
<b>Figura 2.19</b> Variación en la dureza del recubrimiento compuesto Co-B/SiC en función del contenido de SiC en el recubrimiento .....	46
<b>Figura 2.20</b> Mediciones de la huella de desgaste para los recubrimientos: a) Co-B, b) Co-B/SiC (1.7 at. % SiC), c) Co-B/SiC (1.82 at. % SiC) y d) Co-B/SiC (2.56 at. % SiC) ...	47
<b>Figura 2.21</b> Mediciones de las huellas de los recubrimientos: a) Co-B (14.71% at. b), Co-B/SiC (1.70% at. Sic) y d) Co-B/SiC (2.56% at. SiC) .....	49
<b>Figura 2.22</b> Mediciones del coeficiente de fricción para los recubrimientos: Co-B (14.71% at. B), Co-B/SiC (1.77% at. SiC) y Co-B/SiC (2.56% at. SiC) al aplicar 2N de fuerza en 300m de distancia .....	50
<b>Figura 2.23</b> Análisis DDSC de las transiciones de fase para los recubrimientos de: Co, Co-B (14.71 at. %B) y Co-B/SiC (2.56 at. %SiC), en una atmosfera de aire (50 ml/min) y a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}C \text{ min}^{-1}$ .....	51
<b>Figura 2.24</b> Variación en la dureza de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC en función del contenido de SiC en el recubrimiento, tratados térmicamente a 350 °C en una atmosfera de aire durante 1 hora .....	53
<b>Figura 2.25</b> Patrón normalizado XRD del recubrimiento compuesto Co-B/SiC después del tratamiento térmico a 350°C: SiC (JCPDS 00-042-1360), $Co_3B$ (JCPDS 03-065-2414), CoO (JCPDS 00-043-1003) .....	54
<b>Anexos</b> .....	61
<b>Figura 1.</b> Placa de acero AISI: a) decapándose en HCl 30% y b) activado en HCl 10% .....	61
<b>Figura 2.</b> Placas de acero AISI: a) Sin limpieza y b) decapada y activada .....	61
<b>Figura 3a)</b> Equipo Turbiscan Lab Expert y <b>3b)</b> fundamento de medición del equipo Turbiscan .....	62

<b>Figura 4a)</b> Gráfico de % transmitancia de la suspensión S en 8h y <b>4b)</b> Vial con la solución S al término de las 8 h de análisis .....	63
<b>Figura 5a)</b> Equipo para medir la dureza Matsuzawa MXT-ALFA y <b>5b)</b> Fundamento para medir dureza .....	64
<b>Figura 6a)</b> Indentación sobre la superficie del recubrimiento, <b>6b)</b> Microscopio 100x <b>6c)</b> Medición de la huella de indentación <b>6d)</b> Obtención de la dureza del recubrimiento....	64
<b>Figura 7a)</b> Tribómetro CSM TRIBOMETER <b>7b)</b> Aplicación de la prueba tribológica sobre la superficie del recubrimiento .....	66

## ÍNDICE DE TABLAS.

### 1 Electrodepósitos de Cobalto-Boro (Co-B).

<b>Tabla 1.1</b> Valores obtenidos de PM/n de la figura 1.8 .....	12
<b>Tabla 1.2</b> Valores de PM obtenidos a partir del análisis Uchida para las diferentes concentraciones de DMAB .....	16
<b>Tabla 1.3</b> Composición de Boro obtenido en los recubrimientos a partir de las diferentes concentraciones de DMAB en S <sub>0</sub> .....	18

### 2 Electrodeposición de recubrimientos compósitos Co-B/SiC: caracterización y evaluación del efecto de la temperatura sobre la dureza y propiedades tribológicas.

<b>Tabla 2.1</b> Selección de surfactantes catiónicos .....	28
<b>Tabla 2.1</b> Concentración del surfactante y de las partículas de SiC .....	28
<b>Tabla 2.2</b> Composición del Baño de Cobalto-Boro .....	29
<b>Tabla 2.3</b> Relación entre el contenido de SiC en los recubrimientos de Co-B/SiC y el volumen de desgaste y los coeficientes de fricción de los recubrimientos de Co-B/SiC depositados en condiciones galvanostáticas (8.6 mA cm <sup>-2</sup> durante 56 minutos) .....	48
<b>Tabla 2.4</b> Relación entre el contenido de SiC en los recubrimientos compósitos de Co-B/SiC y el volumen de desgaste y los coeficientes de fricción de los recubrimientos de Co-B/SiC depositados en condiciones galvanostáticas (8,6 mA cm <sup>-2</sup> durante 56 min). Valor obtenido después del tratamiento térmico de los recubrimientos a 350°C por 1 hora.....	55

## Introducción general.

El desgaste en superficies metálicas representa un principal problema para las partes mecánicas, mismas que se emplean bajo condiciones extremas de trabajo. Las propiedades tribológicas y dureza son las más afectadas por este desgaste en la superficie, lo que puede ocasionar fallas en la operación mecánica. Por mucho tiempo los recubrimientos duros de cadmio (Cd), níquel (Ni) o cromo (Cr) han sido utilizados ampliamente para proteger a los metales contra el desgaste. A pesar de que dichos recubrimientos son los más comunes debido a sus excelentes propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste, fricción y dureza, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América marca a estos elementos metálicos como contaminantes de alto grado, por lo que son considerados dentro de los 17 metales pesados tóxicos [1].

Por las razones anteriores, los recubrimientos compósitos han sido estudiados, como materiales alternativos, para reemplazar el uso de Cr. Los recubrimientos compósitos son formados por dos fases: la fase principal que es el metal sustrato, y la segunda fase que representa micro o nanopartículas ocluidas en el metal sustrato [2,3]. Las partículas insolubles ocluidas en el metal sustrato pueden ser nitruros, óxidos y carburos, y su función es incrementar la resistencia al desgaste y dureza de los recubrimientos [4-9]. Estos fenómenos son principalmente atribuidos al endurecimiento del metal sustrato por la fina dispersión de partículas cerámicas en el recubrimiento. Ogihara y col. [10] han reportado películas por compósitos, usando Ni-B como metal sustrato y SiC como partículas en la segunda fase, con valores de dureza de 845 HV sin tratamiento térmico y 1490 HV con tratamiento térmico. Balaraju demostró que cuando el contenido de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocluido aumenta, la resistencia al desgaste de los recubrimientos de Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  se incrementa [11]. Min-Chieh y col. (9) han reportado que la adición de partículas de SiC sobre Ni-P reduce el estrés residual de los depósitos y además elimina la formación de grietas superficiales. Así mismo, varios estudios sobre recubrimientos con el compósito de Ni/SiC han sido reportados con mejoras en la resistencia al desgaste, cuando las partículas de SiC son adicionadas al metal sustrato [12,13]. En otro estudio, el uso de partículas de  $\text{B}_4\text{C}$  en el metal sustrato de Ni-P, mostró un incremento en la resistencia al desgaste sobre el compósito formado [14].

Recientemente, el cobalto nanocristalino (Co) y sus aleaciones han sido identificadas como buenos candidatos para reemplazar los recubrimientos duros con metales tóxicos, porque son similares o mejoran las propiedades mecánicas [15,16]. Adicionalmente, la EPA no clasifica al Co como peligroso para la salud humana [17]. Este metal reporta durezas similares al níquel y tiende a hacer aleaciones con boro al tratarlo térmicamente entre 300 y 500°C [17,18]. El borato de cobalto (Co-B) puede prepararse por diferentes métodos, por ejemplo, reducción química [19], reducción bajo campo magnético [20] y método por arco de fusión [21]. Todas las aleaciones mencionadas mostraron buena reversibilidad electroquímica, lo que lo hace buen candidato para usarse como electrodo de alta capacidad. A pesar de sus características electroquímicas, pocas son las referencias de estudios por electrodeposición, sin descripción de propiedades tribológicas o como su uso en recubrimientos. En un trabajo previo, Martínez-Hernández y col. [22] reportaron la formación de Co-B por electrodeposición para obtener recubrimientos duros con valores entre 710 y 820 HV (muy similares al Cr), esto con el incremento del contenido de B en un rango de 0 a 3.0% en masa.

Lo novedoso de este trabajo radica en la preparación de recubrimientos compósitos de Co-B/SiC, usando el método de electrodeposición, para producir películas con baja fricción y una mayor resistencia al desgaste bajo severas condiciones de erosión. La importancia del trabajo radica en comprender el efecto que tiene la incorporación de partículas de SiC (tamaño promedio de las SiCPs = 100 nm) sobre el volumen de desgaste, coeficiente de fricción y dureza. También el efecto del tratamiento térmico de los recubrimientos compósitos de Co-B/SiC fue estudiado.

## **Hipótesis.**

La oclusión de nanopartículas cerámicas duras, como SiC en la matriz metálica de la aleación Co-B incrementará la dureza y resistencia al desgaste de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC formados.

La aplicación de un tratamiento térmico a los recubrimientos Co-B/SiC, favorecerá la formación del intermetálico duro  $\text{Co}_3\text{B}$  con nanopartículas de SiC ocluidas en su matriz, por lo que la dureza y resistencia al desgaste se verán incrementadas.

## **Objetivo.**

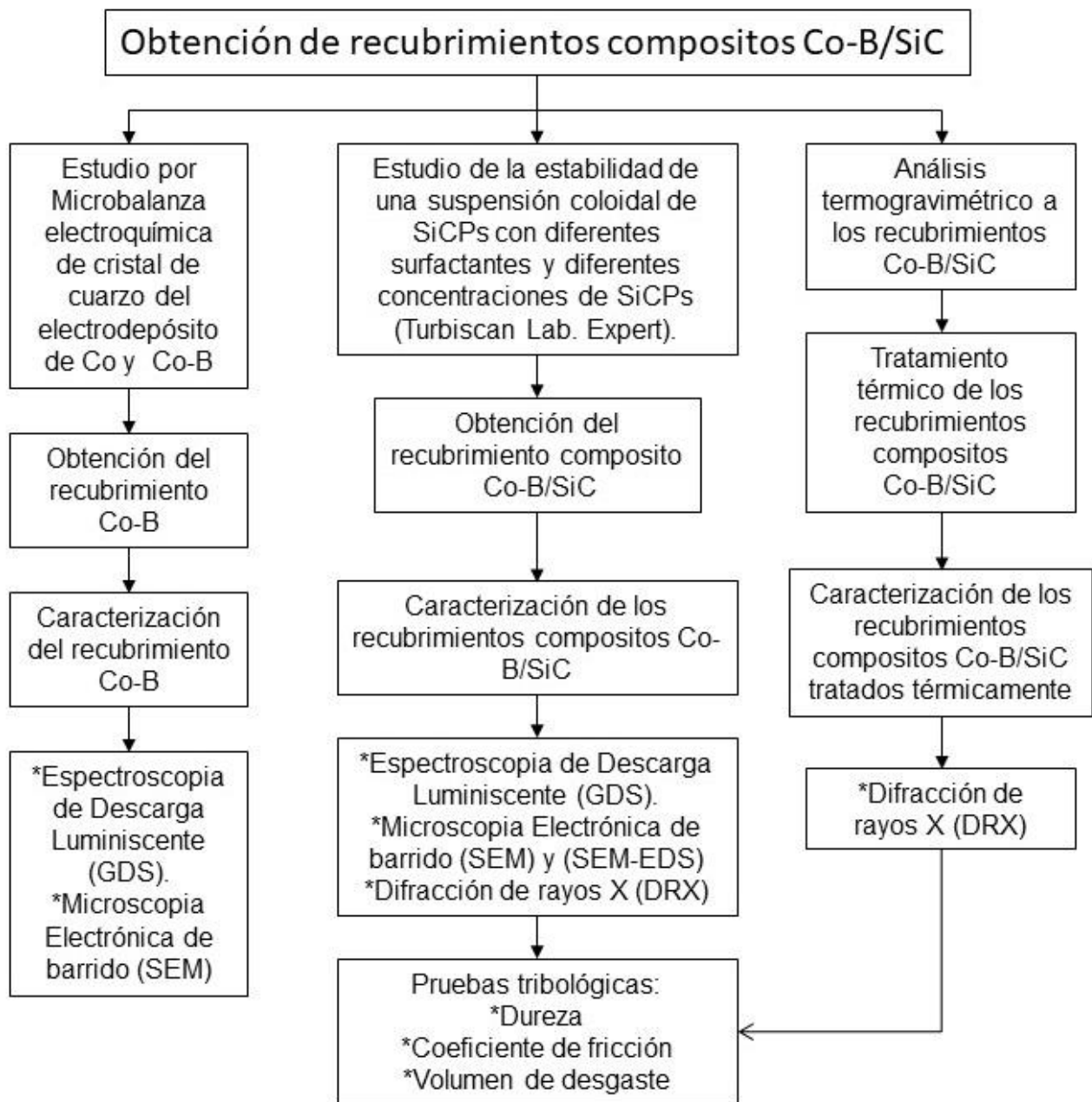
Obtener recubrimientos compósitos Co-B/SiC, resistentes al desgaste, con bajo coeficiente de fricción y dureza igual o superior a los recubrimientos de cromo duro, a través de la técnica de electrodeposición.

## **Objetivos específicos.**

- I. Obtener suspensiones estables de partículas de Carburo de Silicio (SiCPs) en un baño electrolítico.
- II. Determinar las condiciones de electrodeposición del compuesto Co-B/SiC, utilizando diversas de técnicas electroquímicas.
- III. Elaborar y caracterizar los recubrimientos compósitos de Co-B/SiCPs.
- IV. Determinar la influencia del tratamiento térmico en los recubrimientos compuesto Co-B/SiCPs.



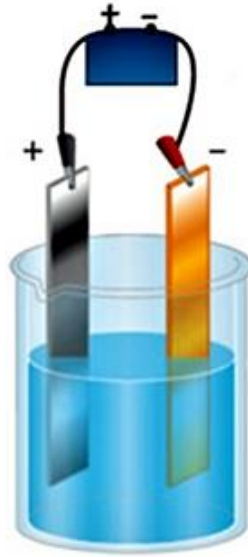
## Metodología general.



## Bibliografía.

- [1] S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi. Co-W alloys for replacement of conventional hard chromium. *Plat. Surf. Finish.* 85 (1998) 79–83.
- [2] A. Hovestad, L.J.J. Janssen. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 519–527.
- [3] W. Wang, F.-Y. Hou, H. Wang, H.-T. Guo. Fabrication and characterization of Ni-ZrO<sub>2</sub> composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scr. Mater.* 53 (2005) 613–618.
- [4] Z. Shahri, S.R. Allahkaram. Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-B(hexagonal) nano composite coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23 (2013) 2929–2938.
- [5] B. Venkataraman, G. Sundararajan. The sliding wear behavior of Al-SiC particulate composites-I. Macrobehavior. *Acta Mater.* 44 (1996) 451–460.
- [6] J.L. Ortiz-Merino, R.I. Todd. Relationship between wear rate, surface pullout and microstructure during abrasive wear of alumina and alumina/SiC nanocomposites. *Acta Mater.* 53 (2005) 3345–3357.
- [7] A.J. Sanchez Egea, V. Martynenko, G. Abate, N. Deferrari, D. Martínez Krahmer, L.N. López de Lacalle. Friction capabilities of graphite-based lubricants at room and over 1400 K temperatures. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* (2009) 1–11.
- [8] H.-K. Lee, H.-Y. Lee, J.-M. Jeon. Electrolytic deposition behaviors of Ni-SiC composite coatings containing submicron-sized SiC particles. *Met. Mater. Int.* 14 (2008) 599–605.
- [9] M.-C. Chou, M.-D. Ger, S.-T. Ke, Y.-R. Huang, S.-T. Wu. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition. *Mater. Chem. Phys.* 92 (2015) 146–151.
- [10] H. Ogihara, H. Wang, T. Saji. Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance. *Appl. Surf. Sci.* 296 (2014) 108–113.
- [11] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri. Synthesis and corrosion behavior of electroless Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *J. Materials. Sci. Lett.* 17 (1998) 1297–1299.
- [12] I.R. Aslayan, J.-P. Bonino, J.-P. Celis. Effect of submicron SiC particles on the wear of electrolytic NiP coatings Part 1. Uni-directional sliding. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 2909–2916.
- [13] I. Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis. Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles. *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 171–178.

- [14] B. Bozzini, C. Martini, P.L. Cavallotti, E. Lanzoni. Relationships among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behavior of electroless Ni-P(9%)/B<sub>4</sub>C. *Wear*. 225 (1999) 806–813.
- [15] R.A. Prado, D. Facchini, N. Mahalanobis, F. Gonzalez, G. Palumbo. Electrodeposition of nanocrystalline cobalt alloy coatings as a hard chrome alternative. In *Proceedings of the DoD Corrosion Conference*, Gaylord National, Washington, DC, USA, August 2009 10–14.
- [16] H. Friedman, O. Eidelman, Y. Feldman, A. Moshkovich, V. Perfiliev, I. Rapoport, H. Cohen, A. Youe. R. Tenne. Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surface. *Nanotechnology*. 18 (2017) 115703–115710.
- [17] J.O. Duruibe, M.O.C. Ogwuegbu, J.N. Egwurugwu. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int. J. Phys. Sci.* 2 (2007) 112–118.
- [18] T.S.N. Sankara Narayanan, K. Krishnaveni S.K. Seshadri. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance. *Mater Chem Phys*. 82 (2003) 771–9.
- [19] C. Lerner, M.C. Cadeville. Sur la solubilité du bore dans le cobalt. *Scripta Metall Mater*. 7 (1973) 941–4.
- [20] L. Hui, W. Chengzuo, Z. Qingfei, L. Hexing. Co-B amorphous alloy nanochains with enhanced magnetization and electrochemical activity prepared in a biphasic system. *Appl Surf Sci*. 254 (2008) 7516–21.
- [21] H. Li, Y. Wu, H. Luo, M. Wang, Y. Xu. Liquid phase hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over the Co-B amorphous alloys catalyst. *J Catal*. 214 (2003) 15–25.
- [22] A. Martínez-Hernández, Y. Meas, J. Pérez-Bueno, L. Ortiz-Frade, J. Flores-Segura, A. Méndez-Albores, G. Trejo. Electrodeposition of Co-B hard coatings: Characterization and tribological properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 1863–1873.



# 1 ELECTRODEPÓSITOS DE COBALTO-BORO (CO-B)

# 1 Electrodepósitos de Cobalto-Boro (Co-B)

## 1.1 Introducción.

Durante muchas décadas los recubrimientos duros han sido utilizados en diferentes industrias, tales como: aeronáutica, automotriz y armamento militar, para proteger a las partes y piezas metálicas del desgaste. Debido a su alta dureza intrínseca (600-1000 HV), alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción, los recubrimientos de cromo duro son de los más utilizados como recubrimientos protectores. Sin embargo, los procesos industriales para cromado, son procesos altamente contaminantes, ya que producen vapores que contiene cromo hexavalente, derivado del ácido crómico, que es altamente toxico y cancerígeno. Debido a esto, los niveles de exposición a estos vapores son rigurosamente controlados y vigilados; en Estados Unidos el departamento de seguridad y salud laboral (OSHA, por sus siglas en inglés) redujo el límite de tiempo de exposición a cromo hexavalente a partir de 52 a 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para jornada de trabajo de 8 horas. Adicionalmente, la agencia de protección ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) también disminuyó los límites de cromo en aguas de desecho, reconociendo que el proceso de electrodeposición de cromo, es un proceso altamente contaminante y peligroso para la salud. Debido a estas regulaciones ambientales se ha hecho indispensable el estudio y desarrollo de recubrimientos protectores que igualen o mejoren las características físicas de cromo y que sean amigables con el medio ambiente y la salud.

En los últimos años, recubrimientos electroless y electrodepositados de Ni-B [1-7] y aleaciones de Ni-P [8,9] con estructura amorfa y cristalina, han sido considerados como potenciales candidatos para sustituir al cromo. Diversos estudios han mostrado que ambos recubrimientos: Ni-P y Ni-B son amorfos y después de ser tratados térmicamente a temperaturas superiores o iguales a 350°C, ambos recubrimientos Ni-P y Ni-B cristalizan y producen la fase dura: níquel fosfito ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) [10,11] o níquel boro ( $\text{Ni}_3\text{B}$ ) [12,13] en los respectivos recubrimientos. La formación de las fases  $\text{Ni}_3\text{P}$  y  $\text{Ni}_3\text{B}$  incrementa considerablemente la dureza de los recubrimientos, obteniendo valores de dureza en el rango de 850 a 1300 HV, dependiendo de la concentración de la aleación [5,14,15]. A pesar de que los compuestos de Níquel (Ni) ofrecen buenos resultados, Níquel es también listado por la EPA como un contaminante prioritario y es considerado dentro de los 14 metales pesados más tóxicos. De esta manera, el uso de Níquel, en el mejor de los casos es considerado una solución a corto plazo.

Una alternativa para sustituir a los recubrimientos duros de Cr y Ni, son los recubrimientos de Cobalto (Co). El Cobalto (Co) es un elemento de dureza similar a la de Ni y al igual que el Ni, el Cobalto puede formar la aleación Cobalto-Boro (Co-B), que al ser tratado térmicamente entre 300 y 500 °C forma las fases  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  y  $\text{CoB}$  [16,17]. Adicionalmente, Co no está considerado como un metal pesado contaminante, ni tóxico para la salud humana [18], por lo que es un candidato adecuado para la formación de recubrimientos con las mismas o mejores características que las de Cr o Ni duro.

La aleación Co-B puede ser obtenida por diversos métodos: Li y col. [19] produjeron Co-B amorfo por simple reducción química de sus respectivas sales. Asimismo, Hui y col. [20] prepararon Co-B en forma de nano-cadenas por reducción química de iones cobalto utilizando borohidruro como agente reductor. De igual manera, Lu y col. [21] reportaron la síntesis de nano alambres de aleación Co-B reduciendo  $\text{CoCl}_2$  con  $\text{NaBH}_4$  en solución y asistida por la aplicación de un campo magnético. Por otra parte, utilizando la técnica de fusión de arco, Yi y col. [22] prepararon una serie de compuestos  $\text{Co}_x\text{B}$  ( $x = 1,2,3$ ), las aleaciones obtenidas presentaron muy buena reversibilidad electroquímica por lo que han propuesto usar la aleación Co-B para construir electrodos de alta densidad capacitiva.

Debido a su gran capacidad de descarga en soluciones alcalinas, las aleaciones Co-B han atraído la atención para su uso como ánodos de alta densidad de energía [23-26], también como material para almacenamiento de hidrógeno [27] y como catalizador para la producción de hidrógeno por hidrólisis de borohidruros [28]. A pesar de la importancia tecnológica de la aleación Co-B, escasos estudios se han reportado sobre su obtención por electrodeposición. Al respecto, Subramanian y col. [29] electrodepositaron la aleación amorfa Co-B a partir de un baño alcalino de citratos, observando un incremento en la concentración de boro en la aleación al incrementar la densidad de corriente aplicada. Por otra parte, Bekish y col. [30] produjeron la aleación Co-B por electrodeposición usando decahidro-closo-decaborato como una fuente de boro, evidenciando la existencia de enlaces químicos entre átomos de cobalto y boro.

En este capítulo se estudiará la electrodeposición de la aleación Co-B utilizando las técnicas de voltamperometría, microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (MECC), y se caracterizaron por "Scanning Electron Microscopy (SEM) y Gow Discharge Spectrometry (GDS)".

## 1.2 Microbalanza Electroquímica de Cristal de Cuarzo (MECC).

### 1.2.1 Interpretación de resultados.

En esta sección utilizamos MECC para discernir que especie de Co es depositada; Co(0) o Co-B. La técnica de MECC acoplada a voltamperometría cíclica permite evaluar simultáneamente la densidad de corriente aplicada (carga) y la masa transferida durante el proceso, de tal manera es posible determinar el peso molecular de la especie depositada sobre el electrodo.

La interpretación de los resultados por MECC se logra de manera relativamente directa. Puesto que la carga electroquímica representa el número total de electrones transferidos en un proceso electroquímico dado, esta carga corresponde al cambio de masa que ocurre en la superficie del electrodo. En condiciones ideales, el cambio de frecuencia medido por MECC será proporcional a la carga electroquímica y podrá ser relacionado al peso molecular ( $M_w$ ) a partir de la siguiente ecuación:

$$\Delta f = \frac{M_w C_f Q}{nF} \quad (1)$$

Donde: ( $M_w$ ) es el peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ ), Q es la carga electroquímica, n es el número de electrones involucrados en el proceso electroquímico, F es la constante de Faraday y  $C_f$  ( $\text{Hz g}^{-1} \text{cm}^2$ ) es la constante de sensibilidad. De esta manera, gráficos  $\Delta f$  vs Q son particularmente útiles para la determinación de  $\frac{M_w}{n}$ , que representa la masa molar por electrón transferido [31-34], este cálculo depende del conocimiento preciso de  $C_f$ , el cual es obtenido por calibración de la MECC, a partir de la electrodeposición de cobre o plata [35]. Otra forma comúnmente utilizada para el análisis de resultados obtenidos por MECC son los gráficos  $\Delta m$  vs E, que junto con el voltamperograma correspondiente permite el análisis de la variación de masa en diferentes zonas del voltamperograma.

Una manera alternativa de representar los datos EQCM fue propuesta por Snook y col. [36] y consiste en graficar  $d\Delta m/dt$  vs E, es decir, la velocidad de transferencia de masa en función del potencial, conocidos como masogramas. De esta manera, la velocidad de transferencia de masa puede ser comparada directamente con la velocidad de transferencia de carga (j) a la superficie del electrodo. De esta manera un

masograma es completamente análogo a un voltamperograma. Una ventaja adicional es que la comparación entre masogramas y su correspondiente voltamperograma, permite diferenciar entre cambios de masa debido a procesos faradaicos y cambios de masa debidos a procesos no faradaicos.

### **1.2.2 Limpieza y activación de la superficie del electrodo Pt-MECC.**

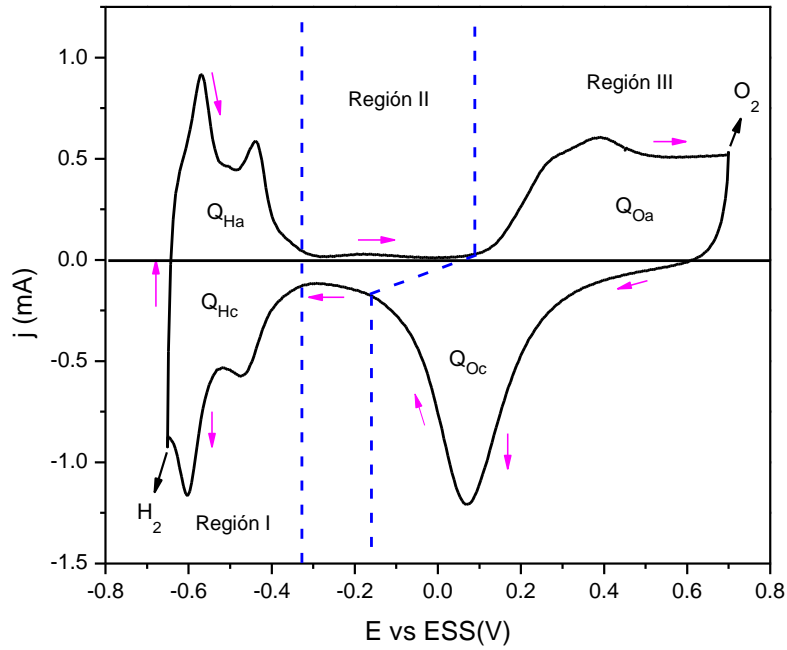
Inicialmente se llevó a cabo la caracterización del electrodo de Platino para microbalanza de cristal de cuarzo (Pt-MECC), para ello se utilizó una solución 1.0 M  $H_2SO_4$ , con una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de sulfatos (ESS), como contra electrodo una barra de grafito y como electrodo de trabajo fue un electrodo de platino (Pt-MECC) con un área expuesta de 1.3  $cm^2$ .

La caracterización del electrodo consistió en obtener el área real o electroactiva del electrodo Pt-MECC. Los electrodos solidos comúnmente presentan grietas, huecos y valles, que modifican la cinética de una reacción electroquímica, debido al incremento de sitios activos presentes en la superficie y que no son tomados en cuenta sobre el área geométrica, debido a que no son detectables a simple vista, por lo que resulta necesario la obtención del área real o electroactiva.

El área real se calculó con un método basado en los procesos de electroadsorción de hidrógeno y/u oxígeno. El cual se utiliza para calcular el área real en electrodos de Au, Pt y Rh. Este método consiste en determinar la cantidad de hidrógeno adsorbido ( $Q_{Hc}$ ), para formar una monocapa, que permite calcular el valor del área real del electrodo, considerando que por cada sitio activo del metal se adsorberá un átomo de hidrógeno.

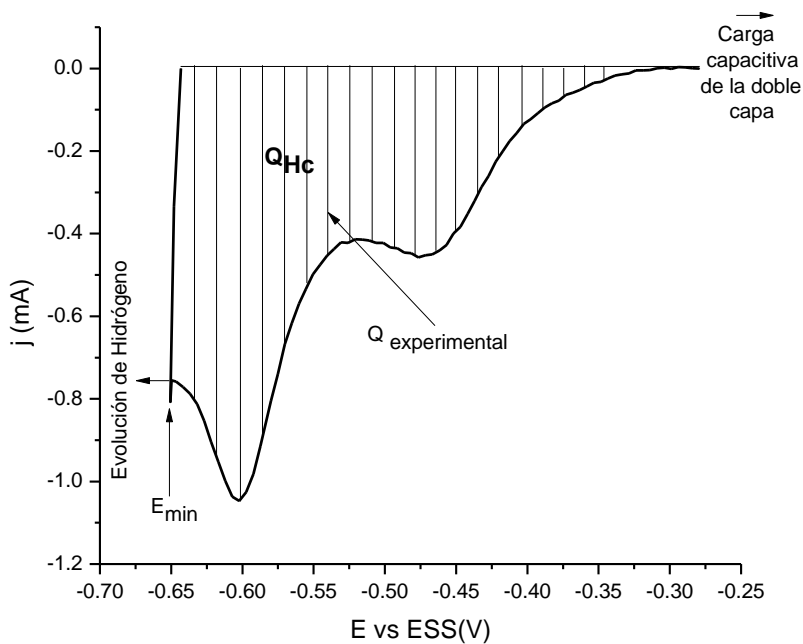
El activado del electrodo Pt-MECC consistió en un ciclado continuo de potencial en una ventana de potencial de -0.65 V/ESS a 0.7 V/ESS, hasta obtener el perfil del Pt sin cambios en las regiones de hidrógeno y óxido como se muestra en la figura 1.1. El perfil se obtuvo en una solución de 1.0 M de  $H_2SO_4$ , previamente purgada durante 30 minutos con nitrógeno de alta pureza (UAP 5.0) (Praxair) a una velocidad de barrido de 80 mV/s.





**Figura 1.2** Voltamperometría cíclico del perfil del platino obtenido a partir de una solución de 1.0 M  $H_2SO_4$ .

La figura 1.2 muestra la integración del área bajo la curva del grafico  $j$  vs  $E$ . Esta integración corresponde a la carga asociada a la cantidad de hidrógeno adsorbido en la superficie del electrodo ( $Q_{Hc} = -1677.423 \mu C$ ). De acuerdo con Gilman [37], el límite para la integración de la corriente de electroadsorción de hidrógeno sobre Pt, debe tomarse en el valor de potencial después del segundo pico catódico de adsorción de hidrógeno en la región I. Este valor de potencial ( $E_{min}$ ) corresponde a la corriente mínima.



**Figura 1.2** Área de integración del voltamperograma en la región de electroadsorción de hidrógeno sobre platino.

El cálculo de la cantidad de hidrógeno adsorbido sobre el electrodo se efectuó al dividir el valor de la carga experimental ( $Q_{Hc}$ ) entre 0.77, que representa la fracción teórica recubierta por el hidrogeno para una superficie de platino [38].

$$\theta = \frac{Q_{Hc}}{0.77} \quad (2)$$

Cuando se consideran superficies cristalinas, se asume que la superficie tiene una distribución igual a los tres planos de bajo índice. Aunque también se supone que el plano predominante es el (100). Beigler [39] sugiere que se tome una carga de  $210 \mu\text{C cm}^{-2}$  como estándar convencional para el platino, considerado el plano (100) como predominante, para el cual corresponde  $1.31 \times 10^{15}$  átomos por  $\text{cm}^2$ .

Así el área electroactiva de un electrodo de platino se determina con la siguiente ecuación:

$$Ar = \frac{Q_{Hc} (\mu\text{C})}{210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (3)$$

El área electroactiva del electrodo puede expresarse en relación con su área geométrica, conocido como factor de rugosidad.

$$fr = \frac{Ar}{Ag} \quad (4)$$

Donde:

$fr$  = factor de rugosidad.

$Ar$  = Área real del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

$Ag$  = Área geométrica del electrodo ( $\text{cm}^2$ ).

Del análisis de datos se obtuvo el área electroactiva o real con valor de **10.37**  $\text{cm}^2$  del electrodo Pt-MECC, con un factor de rugosidad de **7.9**  $\text{cm}^2$ .

## 1.3 Estudio de la electrodeposición de Co por MECC.

### 1.3.1 Metodología experimental.

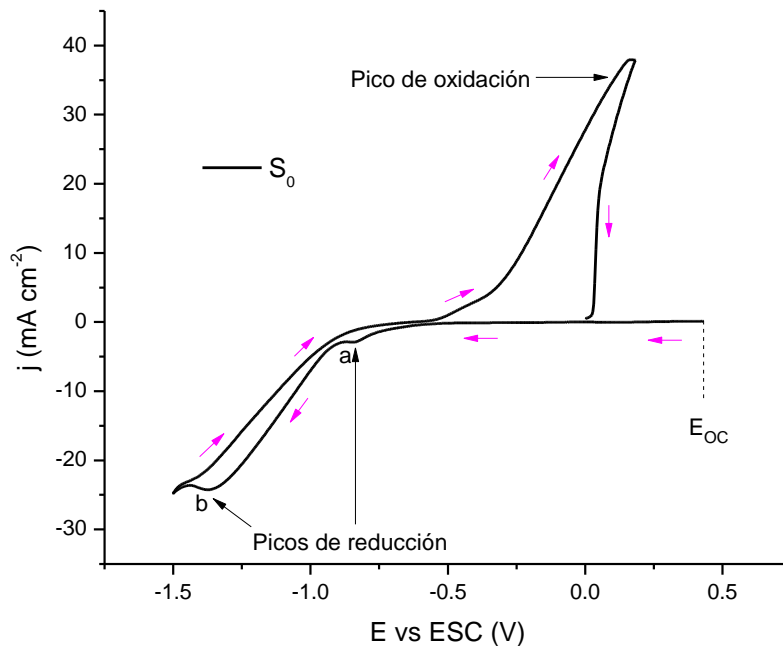
Inicialmente se llevó a cabo el estudio de la reducción de Co sobre un electrodo Pt-MECC utilizando la técnica de voltamperometría cíclica acoplada a microbalanza de cristal de cuarzo. El estudio fue realizado a partir una solución  $S_0 = 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 2.8 \text{ M KCl} + 0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a pH = 5.0), a una velocidad de barrido de potencial de 40 mV/s. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo Pt-MECC previamente limpiado y caracterizado. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia un electrodo de calomel. La solución fue burbujeada con nitrógeno durante 15 min. antes de cada experimento. La temperatura fue mantenida a 25 °C utilizando un baño recirculador. El barrido de potencial se inició en dirección negativa, a partir del potencial de circuito abierto ( $E_{oc}$ ) de 0.180 V/ECS hasta un potencial de -1.5 V/ECS. Para este estudio se hacen simultáneamente las mediciones de corriente vs. potencial y de cambio de masa ( $\Delta m$ ). La figura 1.3 muestra el dispositivo experimental utilizado.



**Figura 1.3** Celdas electroquímicas utilizadas en el estudio VC-MECC. a) Solución 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para la limpieza y/o activación del electrodo Pt-MECC y b) Solución de estudio.

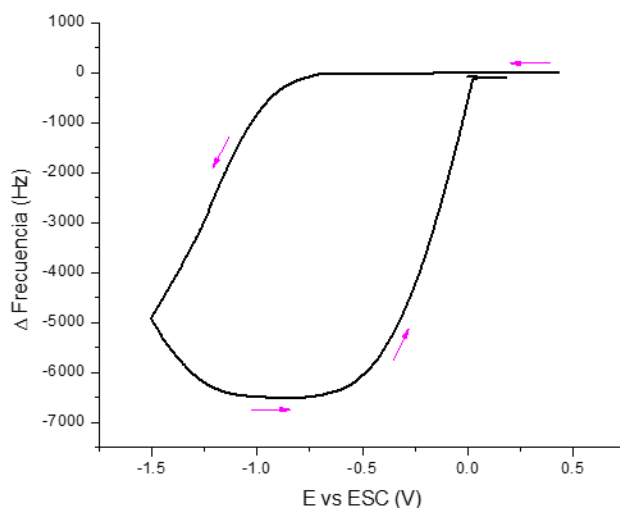
### 1.3.2 Resultados.

La figura 1.4 muestra el voltamperograma cíclico obtenido a partir de la solución  $S_0$ . Dos picos de reducción son observados, picos a y b. Asimismo, se observa un pico de oxidación.



**Figura 1.4** Voltamperometría cíclica obtenida a partir de la solución  $S_0$ , utilizando el electrodo Pt-MECC.

La figura 1.5 muestra la señal del cambio de frecuencia ( $\Delta f$ ) obtenido simultáneamente con la medición electroquímica. Se observa el comportamiento característico de una deposición. En la región catódica, en el rango de -0.72 a -1.5 V vs ESC se observa una disminución de frecuencia, asociado a un incremento de masa en la superficie del electrodo. Posteriormente, al invertir el barrido de potencial en dirección positiva se observa que  $\Delta f$  se mantiene constante y en el rango de -0.5 a 0 V vs SCE disminuye, indicativo de la disolución (pérdida de masa) de la especie reducida durante el barrido catódico.



**Figura 1.5** Gráfica de  $\Delta f$  vs  $E$  del voltamperograma de la figura 1.4 sobre Pt-MECC.

El cambio de frecuencia puede ser transformado a cambio de masa utilizando la ecuación de Sauerbrey (Ec. 5).

$$\Delta f = -2f_0 \left( \mu_q \rho_q \right)^{-\frac{1}{2}} \Delta m / A \quad (5)$$

Donde:

$\Delta f$  es el cambio de frecuencia medido ( $f - f_{inicial}$ ),  $f_0$  es la frecuencia fundamental del cristal de cuarzo,  $\Delta m$  es el cambio de masa.  $A$  es el área activa del piezoeléctrico,  $\rho_q$  es la densidad del cuarzo ( $\rho_q = 2.648 \text{ g cm}^{-3}$ ), y  $\mu_q$  es el valor del módulo de corte ( $\mu_q = 2.9 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^2$ ).

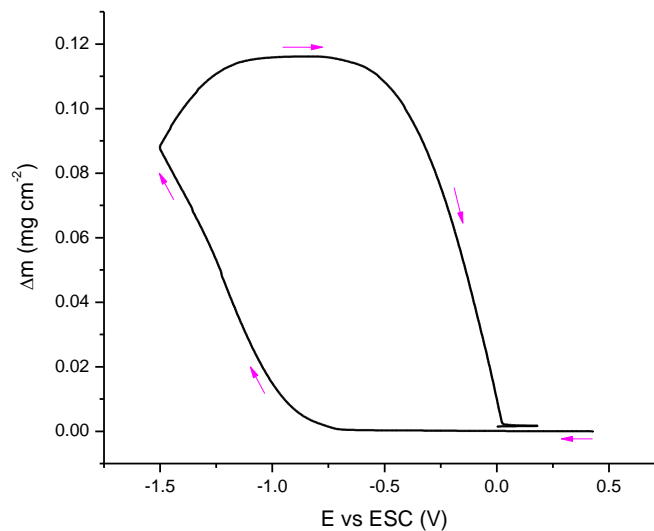
La ecuación 5 también puede escribirse como:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (6)$$

$C_f$  es una constante de proporcionalidad, conocida como factor de sensibilidad y puede ser obtenida por calibración o bien evaluando la siguiente expresión.

$$C_f = 2f_0 \left( \mu_q \rho_q \right)^{-\frac{1}{2}} / A \quad (7)$$

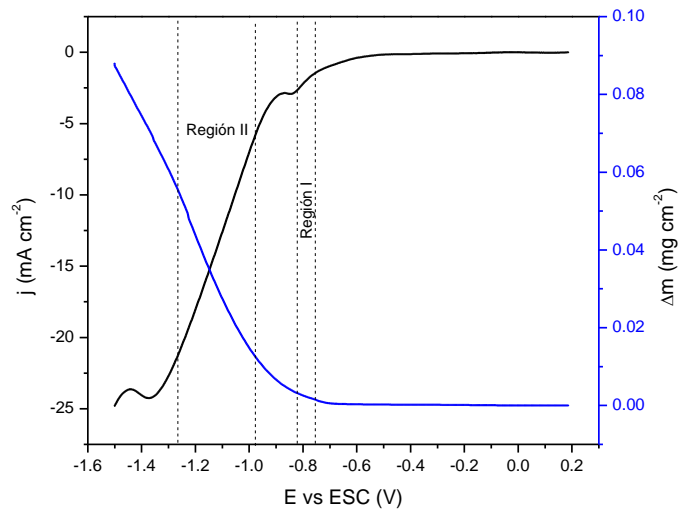
El cambio de masa en función del potencial es mostrado en la figura 1.6.



**Figura 1.6** Gráfica de  $\Delta m$  vs E del voltamperograma de la figura 1.4 sobre Pt-MECC.

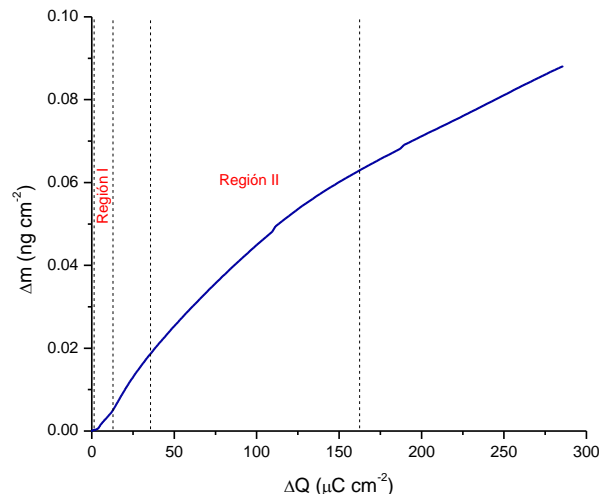
Para calcular el peso molecular de las especies adheridas en la superficie del electrodo, durante el barrido de potencial en dirección catódica, analizamos únicamente la región catódica de los voltamogramas obtenidos.

La figura 1.7 muestra el barrido catódico de potencial y el cambio de masa asociado (calculado a partir de la medición simultánea de frecuencia). Claramente se observan dos procesos de reducción. El primero, en el rango de potencial de -0.74 a -0.85 V vs SCE y el segundo, en el rango de -1.0 a -1.35 V vs SCE. Asimismo, el gráfico de  $\Delta m$  vs E muestra los cambios de pendiente en los mismos rangos de potencial donde se observan los procesos de reducción, indicativo de la formación de 2 especies diferentes.



**Figura 1.7** Voltamperometría lineal (línea azul), gráfica de  $\Delta m$  vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución  $S_0$  a 40 mV/s.

A partir de los gráficos anteriores es posible construir un gráfico de  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$ . La figura 1.8 muestra el gráfico obtenido. Se observan 2 regiones de potencial de interés, indicativo de la formación de 2 especies diferentes sobre la superficie del electrodo. La primera región (región I), correspondiente al rango de potencial de -0.77 a -0.83 V vs SCE, y la segunda (región II), correspondiente al rango de potencial entre -1.15 y -1.35 V vs SCE.



**Figura 1.8**  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$  para la solución  $S_0$  dividida por las regiones de acuerdo a su comportamiento obtenido en la figura 1.7.

Utilizando el método Uchida [32] fue posible evaluar el peso molecular de las especies adheridas a la superficie del electrodo en ambas regiones de potencial. El método se fundamenta en la ecuación 8, la cual relaciona  $\Delta m$  y  $\Delta Q$  a través de la ecuación de Sauerbrey y la ley de Faraday.

$$\Delta m = \frac{M}{nF} \Delta Q \quad (8)$$

Donde:

$\Delta m$ : cambio de masa ( $\text{ng cm}^{-2}$ )

$\Delta Q$ : cambio de carga durante el proceso electroquímico ( $\mu\text{C cm}^{-2}$ )

M: Peso molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )

n: número de electrones involucrados en el proceso electroquímico

F: constante de Faraday ( $96484 \text{ C mol}^{-1}$ )

En la ecuación 8 se observa la dependencia lineal de  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$  al trazar la gráfica donde se obtiene una línea con diferentes pendientes, las diferentes pendientes ( $PM/nF$ ) involucra la masa molar (M).

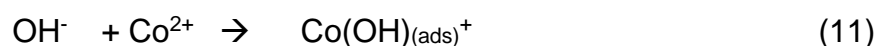
$$\frac{\Delta m}{\Delta Q} * F = PM/n \quad (9)$$

A partir de esta relación se puede evaluar en peso molecular de la especie absorbida en ambas regiones de potencial. La tabla 1.1 muestra los valores de PM calculados, considerando  $n=2$ .

**Tabla 1.1** Valores obtenidos de PM/n de la figura 1.8.

<b>DMAB concentración (M)</b>	<b>Rango de Potencial (V vs SCE)</b>	<b>PM (Calculado) (g/mol)</b>	<b>Especie propuesta</b>	<b>PM (g/mol)</b>
0.0	-0.77 a -0.83	$77.2 \pm 0.7$	$\text{Co(OH)}_{\text{ads}}^+$	75.93
	-1.15 a -1.22	$57.9 \pm 0.7$	Co	58.93

A partir de los resultados obtenidos se puede proponer que en la región 1, se tiene la formación de la especie  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}^+$  adsorbida sobre la superficie del electrodo, mientras que en la región 2 se tiene la formación de Co metálico. La formación de la especie  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}^+$  en la región 1 puede ser asociada a la interferencia de la reacción de reducción de protones del medio para formar  $\text{OH}^-$ , que reacciona con  $\text{Co}^{2+}$  para formar  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}^+$ , como se indica en la siguiente reacción:



En la región 2, corresponde a la formación de Co(0), que se forma de acuerdo con la siguiente reacción



## **1.4 Estudio de la electrodeposición de Co-B por MECC.**

### **1.4.1 Metodología experimental.**

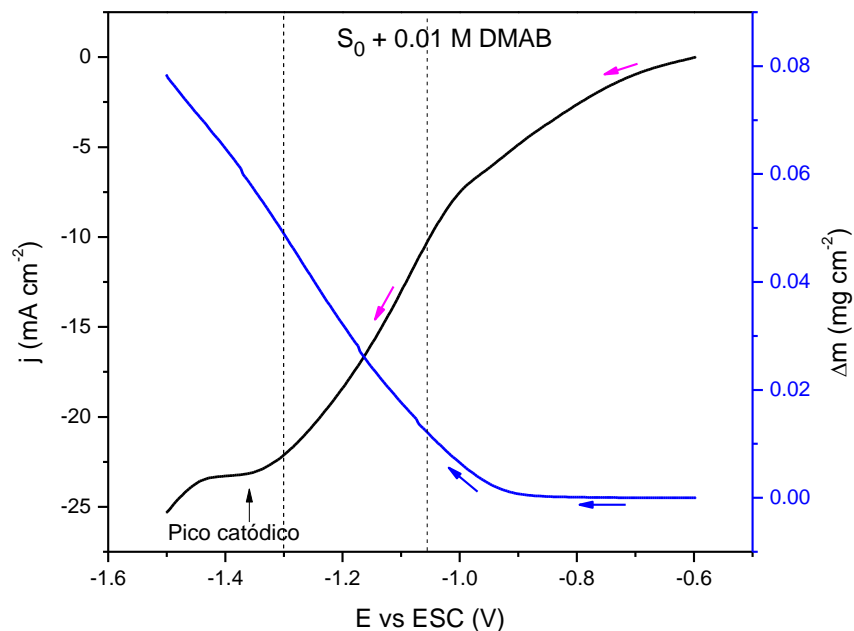
Un estudio similar al de la sección anterior fue realizado para identificar al producto de reducción, obtenido a partir de soluciones  $S_0$  (= 0.32 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  + 2.8 M KCl + 0.14 M  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) + xM dimetil amina borano (DMAB) ( $x = 0.01, 0.05, 0.08, 0.10, 0.16$ ) a pH = 5.0, sobre un electrodo Pt-MECC. Los equipos de medición y celdas electroquímicas son los mismos que los descritos en la sección anterior.

### **1.4.2 Resultados.**

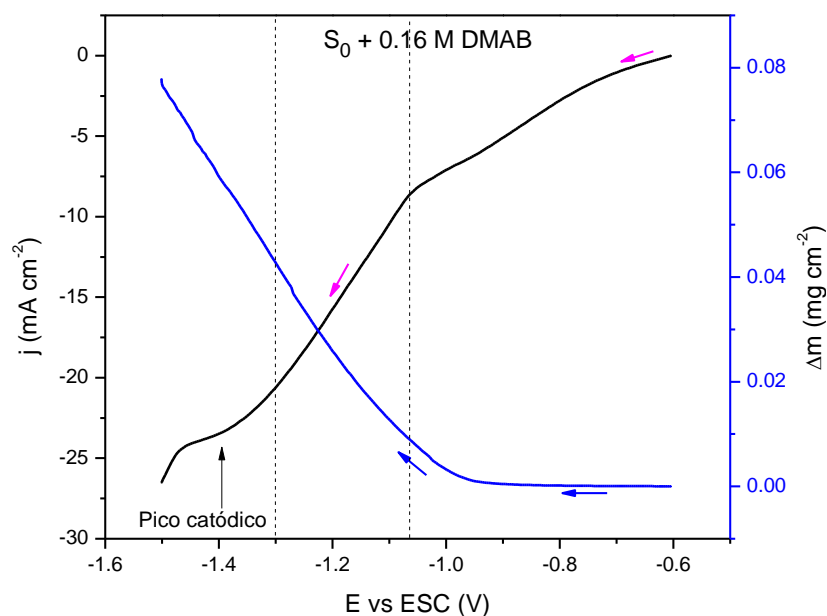
#### **1.4.2.a Estudio por MECC de la electrodeposición de la aleación Co-B.**

A manera de ejemplo, las figuras 1.9 y 1.10 muestran los voltamperogramas y su correspondiente cambio de masa, obtenidos a partir de soluciones con 0.01 M DMAB (Fig. 1.9) y 0.16 M DMAB (Fig. 1.10). Ambas figuras presentan un comportamiento similar; sólo un pico de reducción bien definido es observado a -1.4 V vs SCE y una onda en la corriente catódica en el rango de potencial de -1.0 a -0.8 V vs SCE. Asimismo, en el rango de potencial entre -1.0 y -1.5 V vs SCE, observa un incremento constante de masa, asociado a la deposición de alguna especie de Co sobre la superficie del electrodo.



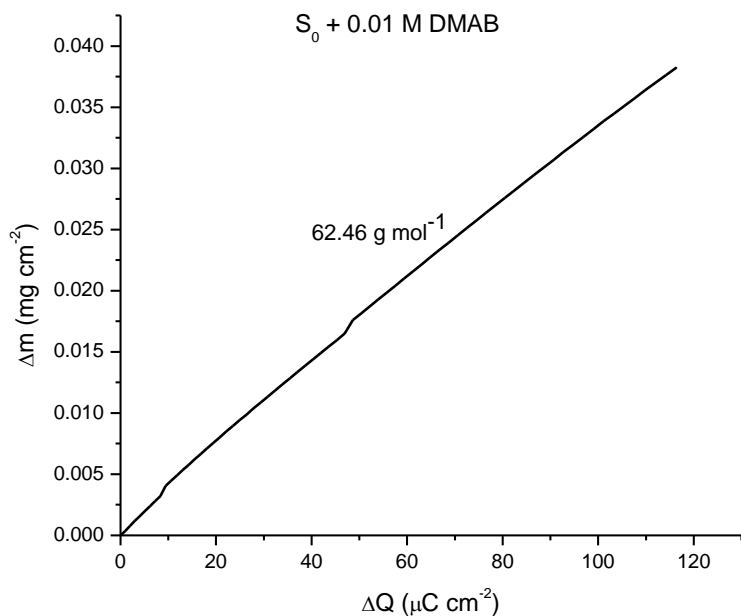


**Figura 1.9** Voltamperometría lineal (línea negra), gráfica de  $\Delta m$  vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución  $S_0 + 0.01$  M DMAB a 40 mV/s.

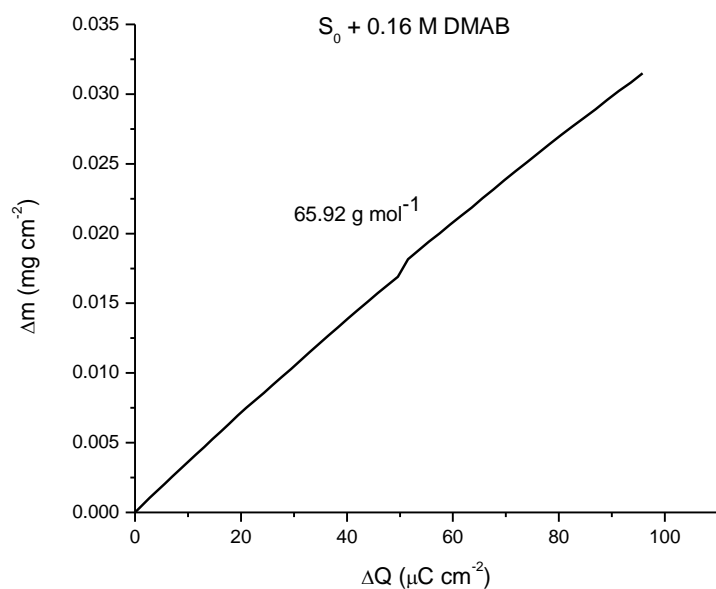


**Figura 1.10** Voltamperometría lineal (línea negra), gráfica de  $\Delta m$  vs E de un electrodo Pt-MECC en una solución  $S_0 + 0.16$  M DMAB a 40 mV/s.

A partir de los gráficos anteriores y considerando el rango de potencial de -1.10 a -1.35 V vs SCE, se construyen los gráficos  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$  (figuras 1.11 y 1.12).



**Figura 1.11** Gráfica del método Uchida de  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$  a partir de la solución  $S_0 + 0.01 \text{ M DMAB}$ .



**Figura 1.12** Gráfica del método Uchida de  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$  a partir de la solución  $S_0 + 0.16 \text{ M DMAB}$ .

A partir de los gráficos  $\Delta m$  vs  $\Delta Q$ , obtenidos para todas las concentraciones de DMAB en el baño electrolítico estudiadas y utilizando la ecuación 9, se obtuvieron los valores del PM de la especie adherida a la superficie del electrodo, después del barrido catódico. La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos:

**Tabla 1.2** Valores de PM obtenidos a partir del análisis Uchida para las diferentes concentraciones de DMAB.

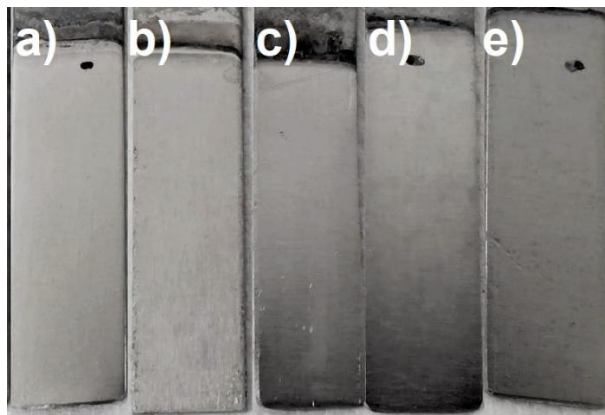
<b>DMAB concentración (M)</b>	<b>Rango de Potencial (V vs SCE)</b>	<b>PM (Calculado) (g/mol)</b>	<b>Especie propuesta</b>	<b>PM (g/mol)</b>
0.01	-1.0 a -1.3	62.46	Co-B	69.73
0.05	-1.1 a -1.35	65.62	Co-B	69.73
0.08	-1.1 a -1.35	64.00	Co-B	69.73
0.10	-1.15 a -1.35	64.10	Co-B	69.73
0.16	-1.2 a -1.42	65.92	Co-B	69.73

Como se puede observar, los valores de PM obtenidos por MECC, son un poco menores (entre 5 y 10 %) a los correspondientes a la especie Co-B, esta diferencia puede ser considerada aceptable experimentalmente, considerando que puede haber interferencia de la reacción de evolución de hidrógeno, por lo que se propone que en presencia de DMAB en la solución electrolítica, el compuesto Co-B es formado sobre la superficie de un electrodo Pt-MECC, a las condiciones de trabajo consideradas. Al respecto, la codeposición de un metal (Co) con un metaloide (B) es considerada como una codeposición inducida [40], es decir, la deposición de un metaloide como el B, sólo es posible en presencia de un metal como Co.

El mecanismo por el que B es incorporado al recubrimiento Co-B, preparado por electrodeposición, y en general a un recubrimiento de aleación Metal-B, no está claramente identificado y existen varias propuestas. Al respecto, la más aceptada es la propuesta por Onoda y col. [41], quienes proponen que el mecanismo de incorporación de B a la aleación Ni-B, utilizando la técnica de electrodeposición, es probablemente debido a la adsorción de DMAB en la superficie de Ni recién formada y posteriormente su descomposición en B.

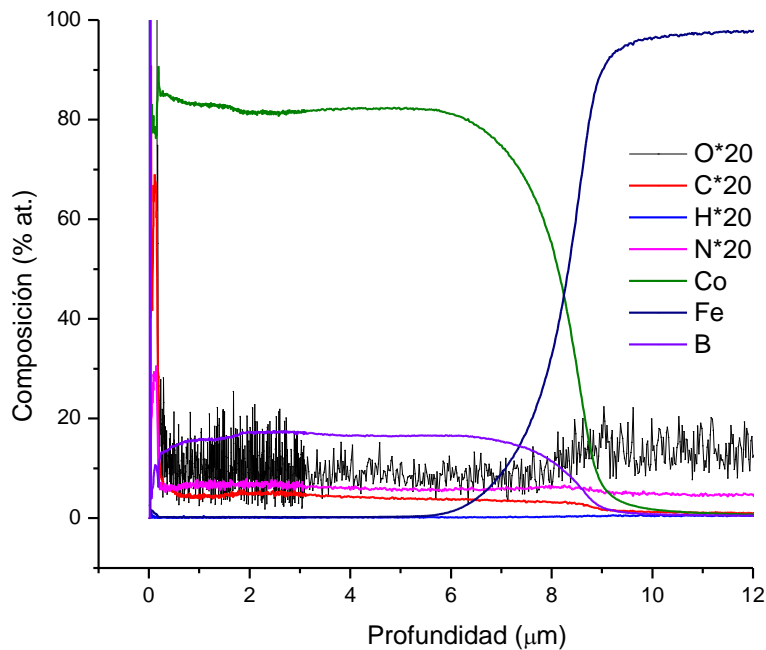
### 1.4.2.b Caracterización de los recubrimientos Co-B.

Con el propósito de verificar la formación de la aleación Co-B y conocer su morfología. Se realizaron electro-recubrimientos a partir de soluciones  $S_0$  ( $= 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 2.8 \text{ M KCl} + 0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) +  $x \text{ M Dimetil amina borano (DMAB)}$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.08, 0.10$  y  $0.16$ ) a  $\text{pH} = 5.0$ , sobre electrodos de acero AISI 1018, aplicando una densidad de corriente de  $8.6 \text{ mA cm}^{-2}$  por 56 minutos. La figura 1.13 muestra la obtención de los recubrimientos de Co-B, a partir de la técnica de placas paralelas, a simple vista se observa que los electrodepósitos de Co-B son brillosos y muestran buena adherencia al sustrato. Los recubrimientos obtenidos fueron analizados por Espectroscopía por descarga Luminiscente GDS (por sus siglas en inglés) y Microscopía electrónica de barrido SEM (por sus siglas en inglés).



**Figura 1.13** Electrodepósitos obtenidos a partir de las soluciones: a)  $S_0 + 0.01 \text{ M DMAB}$ , b)  $S_0 + 0.05 \text{ M DMAB}$ , c)  $S_0 + 0.08 \text{ M DMAB}$ , d)  $S_0 + 0.10 \text{ M DMAB}$  y e)  $S_0 + 0.16 \text{ M DMAB}$ .

La figura 1.14 muestra el comportamiento típico obtenido por GDS para un recubrimiento obtenido a partir de una solución  $S_0 + 0.16 \text{ M DMAB}$ . El análisis de la muestra se realizó hasta que la señal del sustrato (Fe) fue constante. La figura muestra que el espesor del recubrimiento fue de aproximadamente  $9 \mu\text{m}$ . En la superficie del recubrimiento ( $< 0.2 \mu\text{m}$ ), se observa una alta concentración de oxígeno (O) asociado a la oxidación de la superficie. Después de remover la película de óxido superficial, se observan las señales de Co, B, O, N y C, las cuales presentan un comportamiento prácticamente constante en todo el espesor del recubrimiento. Es importante observar que tanto Co, como B, N y C se comportan de la misma manera, lo que demuestra la codeposición simultánea de Co y B, así como la adsorción del dimetil amina borano en la matriz del recubrimiento.



**Figura 1.14** Espectro GDS para un depósito de Co-B, obtenido a partir de la solución de  $S_0 + 0.16 \text{ M DMAB}$ .

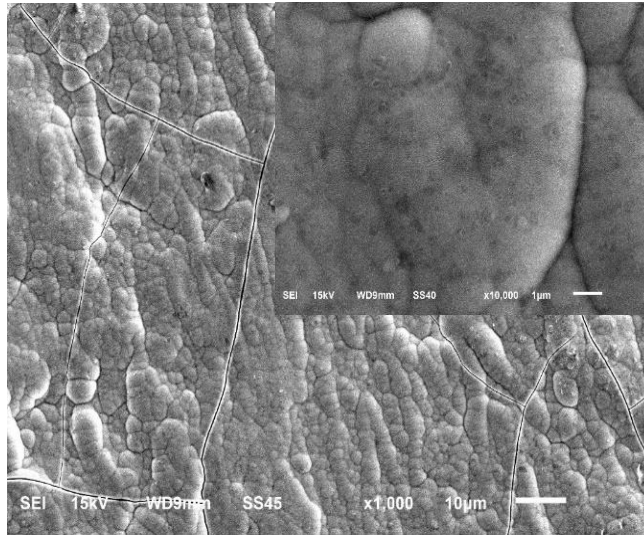
La tabla 1.3 muestra la variación del contenido de B (at. %) en los recubrimientos Co-B obtenidos, en función de la concentración de DMAB en la solución electrolítica.

**Tabla 1.3** Composición de Boro obtenido en los recubrimientos a partir de las diferentes concentraciones de DMAB en  $S_0$ .

<b>[DMAB] / M; (g/L)</b>	<b>At. % B en el recubrimiento</b>
0.01; (0.59)	2.10
0.05; (2.94)	5.40
0.08; (4.71)	10.78
0.10; (5.89)	14.71
0.16; (9.42)	16.52

Se observa un incremento directamente proporcional del at.% B con respecto a la concentración de DMAB en la solución.

La figura 1.15 muestra la morfología típica observada en todos los recubrimientos Co-B obtenidos a las diferentes condiciones de trabajo. Se observa la formación de un recubrimiento amorfo, compacto y con micro-grietas superficiales, asociada al estrés interno del recubrimiento.



**Figura 1.15** Morfología obtenido por SEM del depósito Co-B obtenido a partir de la solución  $S_0 + 0.16 \text{ M DMAB}$ .

### **1.5 Conclusión.**

Los resultados obtenidos en esta sección demuestran que en presencia de DMAB en la solución electrolítica, la especie formada durante el barrido de potencial en dirección catódica es la aleación Co-B, esto ocurre en el rango de potencial entre  $-1.0$  y  $-1.45 \text{ V vs SCE}$ . Asimismo, la formación de la aleación Co-B ocurre por la codeposición simultánea de Co y B, así como de la oclusión de DMAB durante el proceso de electrodeposición. Asimismo, se encontró que la cantidad de Boro (at. %B) en el recubrimiento se incrementa proporcionalmente con la concentración de DMAB en la solución, obteniendo recubrimientos de estructura amorfa.

## 1.6 Bibliografía.

- [1] O.R. Monteiro, S. Murugesan, V. Khabashesku, Electrodeposited Ni-B films and Ni-B matrix diamond nanocomposite coatings, *Surf. and Coat. Technol.* 272 (2015) 291-297.
- [2] Y. W. Riddle, T. O. Bailerare, Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys, *JOM* 57. 4 (2005) 40-45.
- [3] C.F. Malfatti, J. Zoppas Ferreira, C.B. Santos, B.V. Souza, E.P. Fallavena, S. Vaillant, J.P. Bonino, NiP/SiC composite coatings: The effects of particles on the electrochemical behavior, *Corrosion Sci.* 47 (2005) 567- 580.
- [4] Yu.N. Bekish, S.K. Poznyak, L.S. Tsybul'skaya, T.V. Gaev'skaya. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 2223-2231.
- [5] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri, Electrodeposited Ni-B coatings: Formation and evaluation of harness and wear resistance, *Materials Chemistry and Physics.* 99 (2006) 300-308.
- [6] J.R. López, P.F. Méndez, J.J. Pérez-Bueno, G. Trejo, G. Stremmsdoerfer, Y. Meas, The effect of Boron content, crystal structure, crystal size on the hardness and the corrosion resistance of electrodeposited Ni-B coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 4231-4244.
- [7] H. Ogihara, K. Udagawa, T. Saji, Effect of Boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloys films, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2933-2940.
- [8] Y.S. Huang, F.Z. Cui, Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy, *Surf. Coat. Tech.* 201 (2007) 5416-5418.
- [9] S. Alirezaei, S.M. Monirvaghefi, M. Salehi, A. Saatchi, Wear behavior of Ni-P and Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electroless coatings, *Wear* 262 (2007) 978-985.
- [10] D. Nava, C.E. Dávalos, A. Martínez-Hernández, F. Manríquez, Y. Meas, R. Ortega-Borges, J.J. Pérez-Bueno, G. Trejo. Effects of heat Treatment on the tribological and corrosion properties of electrodeposited Ni-P alloys, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8 (2013) 2670-2681.
- [11] L. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q. Xue, Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits. *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7361-7372.

- [12] Z. Shi, D. Wang, Z. Ding. Surface strengthening pure copper by Ni-B coating Appl. Surf. Sci. 221 (2004) 62-68.
- [13] B. Oraon, C. Majumdar, B. Ghosh, Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing, Mater. Des. 29 (2008) 1412-1418.
- [14] H. Ogihara, H. Wang, T. Saji, Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance, Appl. Surf. Sci. 296 (2014) 108-113.
- [15] T.S.N. Sankara Narayanan, K. Krishnaveni, S.K. Seshadri, Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, materials Chemistry and Physics. 82 (2003) 771-779.
- [16] M.I.S.T. Faria, T. Leonardi, G.C. Cowlho, C.A. Nunes, R.R. Avillez, Microstructural characterization of as-cast Co-B alloys, Materials characterization. 58 (2007) 358-362.
- [17] C. Lerner, M.C. Cadeville, Sur la solubilité du bore dans le cobalt, Scripta Metallurgica. 9 (1973) 941-944.
- [18] J.O. Duruibe, M.O.C. Ogwuegbu, J.N. Ekwurugwu, Heavy metal pollution and human biotoxic effects, International J. of Physical Sciences. 5 (2007) 112-118.
- [19] H. Li, Y. Wu, H. Luo, M. Wang, Y. Xu, Liquid Phase Hydrogenation of acetonitrile to ethylamine over Co-B amorphous alloys catalyst, J. Catal. 214 (2003) 15-25.
- [20] L. Hui, W. Chengzuo, Z. Qingfei, L. Hexing, Co-B amorphous alloy nanochains with enhanced magnetization and electrochemical activity prepared in a biphasic system, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 7516-7521.
- [21] D.S. Lu, W.S. Li, X. Jiang, C.L. tan, R.H. Zeng, Magnetic field assisted chemical reduction preparation of Co-B alloys as anode material for alkaline secondary battery, J. Alloys and Compounds. 485 (2009) 621-626.
- [22] L. Yi, W. Yijing, X. Lingling, S. Dawei, W. Yaping, J. Lifang, Y. Huatang, Structure and electrochemical behaviors of a series of Co-B alloys, Electrochim. Acta. 53 (2008) 2265-2271.
- [23] Y.D. Wang, X.P. Ai, H.X. Yang, Electrochemical Hydrogen Storage Behaviors of Ultrafine Amorphous Co-B Alloy Particles, Chem. Mater. 16 (2004) 5194.
- [24] Y. Wang, L. Li, WY. Wang, D. Song, G. Liu, Y. Han, L. Jiao, H. Yuan, Crystalline CoB: Solid state reaction synthesis and electrochemical properties, J. Power Sources 196 (2011) 5731-5736.

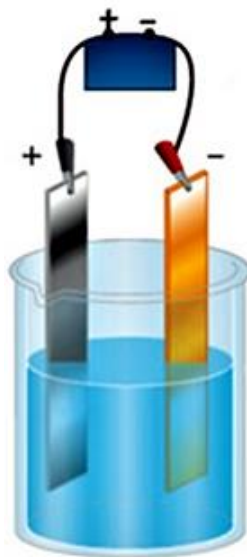


- [25] D.S. Lu, W.S. Li, X. Jiang, C.L. Tan, Q.M. Huang, In situ electrochemical oxidation of ethylenediamine on Co-B alloy electrode during cycling for improving its electrochemical properties at elevated temperature, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4540-4543.
- [26] M. Anik, N. Küçükdeveci, A. Yilmaz, Charge/discharge characteristics of electroless CoB films, *Thin solid films.* 527 (2013) 69-75.
- [27] P. Gao, S. Yang, Z. Xue, G. Liu, G. Zhang, L. Wang, G. Li, Y. Sun, Y. Chen, High energy ball-milling preparation of Co-B amorphous alloy with high electrochemical hydrogen storage ability, *J. Alloy and Compounds.* 239 (2012) 90-96.
- [28] N. Patel and A. Miotello, Progress in Co-B related catalyst for hydrogen production by hydrolysis of boron-hydrides: A review and perspectives to substitute noble metals, *International J. of Hydrogen Energy.* 40 (2015) 1429-1464.
- [29] A. Subramanian, C. Shunmuganathan, T. Vasudevan, V.S. Muralidharan, Amorphous Cobalt-Boron Alloys Electrodeposition and Dissolution, *Trans IMF* 79 (3) (2001) 119-122.
- [30] Y.N. Bekish, S.S. Grabchikov, L.S. Tsybul'skaya, V.A. Kukareko, S.S. Perevoznikov, Electroplated Cobalt-Boron alloys: Formation and Structures Features, *Protection of metals and Physical Chemistry of Surfaces* 49 (2013) 319-324.
- [31] M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado. Study of anion adsorption on polycrystalline Pt by electrochemical quartz crystal microbalance, *Electrochem. Comm.* 2 (2000) 692-696.
- [32] H. Uchida, N. Ikeda, M. Watanabe. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on gold electrodes Part II. Further discussion on the specific adsorption of anions from solutions of perchloric and sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 5-12.
- [33] H. Uchida, M. Miura, M. Watanabe. Electrochemical quartz crystal microbalance study of silver ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 261-265.
- [34] K. Shimazu, H. Kita. In situ measurements of water adsorption on a platinum electrode by an electrochemical quartz crystal microbalance, *J. Electroanal. Chem.* 341 (1992) 361-367.
- [35] G. Vatankhah, J. Lessard, G. Jerkiewicz., A. Solfaghari., B. E. Conway. Dependence of the reliability of electrochemical quartz-crystal nanobalance mass responses on

the calibration constant,  $C_i$ : analysis of three procedures for its determination  
Electrochim. Acta. 48 (2003) 1613-1622.

- [36] G.A. Snook, A.M. Bond, S. Fletcher, The use of massograms and voltammograms for distinguishing five basic combinations of charge transfer and mass transfer at electrode surfaces, J. Electroanal. Chem. 526 (2002) 1-9.
- [37] S. Gilman in A.J. Bard (Ed), Electroanalytical Chemistry, Arnold, London, 2 (1967) 111.
- [38] R. Woods, Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area, J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem. 49 (1974) 217-226.
- [39] T. Biegler, D.A.J. Rand and R. Woods, Limiting oxygen coverage on platinized platinum; Relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, J. Electroanal. Chem. 29 (1971) 269-277.
- [40] A. Brenner, Electrodeposition of alloys: principles and practice, Academic Press, N.Y. USA. 1 (1963) 78.
- [41] M. Onoda, K. Shimizu, Y. Tateishi, T. Watanabe, Mechanism of Boron Codeposition in Electrodeposited Ni-B Alloy Films and Calculation of the Amount of Codeposited Boron, Trans. IMF 77. 1 (1999) 44-48.

**2**



**ELECTRODEPOSICIÓN DE RECUBRIMIENTOS  
COMPÓSITOS CO-B/SiC: CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA  
TEMPERATURA SOBRE LA DUREZA Y  
PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS.**

## **2 Electrodeposición de recubrimientos compósitos Co-B/SiC: caracterización y evaluación del efecto de la temperatura sobre la dureza y propiedades tribológicas.**

### **2.1 Introducción.**

La degradación superficial es uno de los principales daños que experimentan las partes metálicas de maquinaria expuesta a condiciones de trabajo extremo en medios ambientales agresivos. La degradación superficial de estos componentes causa un deterioro en sus propiedades mecánicas, tales como dureza, resistencia al desgaste o fricción, lo que ocasiona fallas y mal funcionamiento de la maquinaria. Durante muchos años, recubrimientos duros, tales Cadmio (Cd), Níquel (Ni), o Cromo (Cr) han sido utilizados como recubrimientos para proteger contra el desgaste de componentes metálicos y herramientas. Sin embargo, a pesar de que Cd, Ni y Cr son excelentes recubrimientos protectores, durables y fácil de usar, la Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), tiene clasificados a estos elementos metálicos como contaminantes prioritarios, y son considerados dentro de los 17 metales pesados más tóxicos [1]. Por estas razones, materiales alternativos han sido estudiados durante muchos años. En este sentido, los recubrimientos compósitos metálicos han sido estudiados recientemente como una alternativa a los recubrimientos de Cr duro. Los recubrimientos compósitos están formados por 2 fases: la matriz metálica, que es la fase principal y la segunda fase compuesta de nano o micro partículas ocluidas en la matriz metálica [2, 3]. Las micro o nanopartículas insoluble ocluidas en la matriz metálica pueden ser: nitruros, carburos u óxidos ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC, WC,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , grafito) y su función es incrementar la resistencia al desgaste y dureza de los recubrimientos [4, 5, 6, 7]. Este fenómeno es principalmente atribuido al endurecimiento de la fase metálica a consecuencia de las micro o nanopartículas finamente distribuidas en la matriz metálica. Ogihara y col. [8] reportaron que recubrimientos compósitos con Ni-B como la matriz metálica y partícula de SiC como segunda fase, presentaron valores de dureza de 845 HV sin tratamiento térmico, y 1490 HV con tratamiento térmico. Balaraju and Seshadri mostraron que: cuando incrementa el contenido de partículas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ocluidas en la matriz metálica de Ni-P, la resistencia al desgaste del compuesto Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  también incrementa sustancialmente [9]. Min-Chieh y col. [7] reportaron que la adición de partículas de SiC a la matriz metálica Ni-P, reduce el estrés residual del depósito y por lo tanto elimina las micro-grietas superficiales. También diversos estudios han reportado significativas mejoras en la resistencia al desgaste cuando partículas de SiC son

adicionadas a la matriz de Ni [10, 11]. En otros estudios, se ha demostrado que la adición de partículas de B<sub>4</sub>C a la matriz metálica de Ni-P(9%) incrementa la resistencia al desgaste del compuesto metálico Ni-P(9%)/B<sub>4</sub>C [12].

Recientemente, recubrimientos de Cobalto (Co) nanocristalino y aleaciones de Cobalto, han sido identificadas como opción viable para reemplazar a los recubrimientos duros de Cr, Cd, Ni, debido a que sus propiedades mecánicas son similares o incluso mejores [13, 14]. Adicionalmente, Co no está considerado como un metal pesado que afecte negativamente a la salud humana [10].

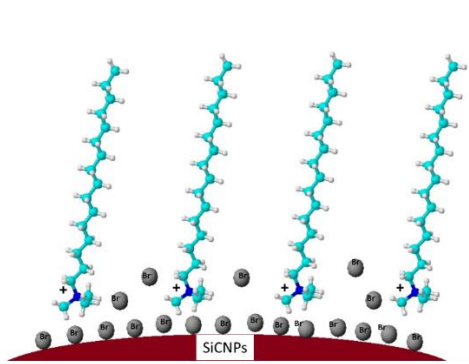
En esta sección se presenta la preparación de recubrimientos duros compósitos metálicos de Co-B/SiC, utilizando la técnica de electrodeposición. Estos recubrimientos responden a la necesidad de desarrollar recubrimientos con alta dureza y resistencia al desgaste y que sean una alternativa para sustituir a los recubrimientos de Cr duro, con potenciales aplicaciones en partes metálicas de maquinaria expuesta a trabajos en condiciones severas. El propósito de este trabajo fue estudiar el efecto de incorporar partículas de SiC en la matriz metálica de Co-B, sobre la dureza, resistencia al desgaste y coeficiente de fricción. Asimismo, el efecto del tratamiento térmico también fue estudiado

## 2.2 Estudio de estabilidad de partículas de carburo de silicio (SiCPs) en suspensión.

Una de las condiciones indispensables para formar compósitos metálicos, es decir para ocluir una fase inerte dentro de una fase metálica, es el mantener suspendidas las partículas inertes en la solución electrolítica, así como inducirle la carga superficial requerida para favorecer el proceso de oclusión en la matriz metálica durante la formación del recubrimiento. En esta sección se estudiará el efecto del dispersante catiónico sobre la estabilidad de nanopartículas de carburo de silicio (SiCPs) en un baño electrolítico para formar por electrodeposición el compósito metálico Co-B/SiC.

### 2.2.1 Introducción.

Para lograr la oclusión de las partículas de Carburo de Silicio (SiCPs) durante el proceso de electrodeposición del compósito Co-B/SiC, se requiere una dispersión estable de las SiCPs en la solución acuosa. La modificación de una superficie sólida a través de la adsorción de un polímero soluble en agua es un método eficaz y ampliamente utilizado para mejorar la estabilidad de la dispersión de una suspensión [15,16]. Los mecanismos electrostáticos y estéricos se consideran típicamente responsables de la estabilización de las suspensiones. La adición de un dispersante, debido a su estructura espacial y grupos funcionales hidrofílicos, puede mejorar la repulsión electrostática y el impedimento estérico entre SiCPs. Además, debido a la absorción del surfactante catiónico sobre las superficies de las nanopartículas de SiC, las SiCP's desarrollan una carga superficial positiva (ver Fig. 2.1), que facilita su migración hacia la superficie del cátodo (electrodo cargado negativamente), donde quedan ocluidas durante la formación del recubrimiento compósito Co-B/SiC.



**Figura 2.1** Modelo esquemático de la absorción de CTAB sobre superficie de SiCPs cargada.

### 2.2.2 Metodología Experimental.

Para este estudio se seleccionaron 6 surfactantes catiónicos con tamaño de cadena hidrocarbonada diferente, como se muestra en la tabla 2.1, de los cuales 4 contienen el mismo grupo funcional y diferente tamaño en su cadena hidrófoba y 2 contienen tamaño de cadena similar pero diferente grupo funcional.

**Tabla 2.1** Selección de surfactantes catiónicos.

<b>Surfactante catiónico</b>	<b>Peso Molecular [g/mol]</b>	<b>Fórmula molecular</b>
Bromuro de deciltrimetilamonio	280.29	C <sub>13</sub> H <sub>30</sub> BrN
Bromuro de dodeciltrimetilamonio	308.35	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> BrN
Bromuro de tetradeciltrimetilamonio	336.39	C <sub>17</sub> H <sub>38</sub> BrN
Bromuro de cetiltrimetilamonio	364.48	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN
Bromuro de cetilpiridinio	384.44	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> BrN
Cloruro de cetilpiridinio	358.00	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> ClN

De esta manera se evaluó el efecto de la longitud de la cadena y la concentración de los surfactantes, a una concentración constante de partículas de SiC (tamaño promedio de las SiCPs = 100 nm), como se muestra en la tabla 2.2.

**Tabla 2.1** Concentración del surfactante y de las partículas de SiC.

<b>Concentración del surfactante [mM]</b>	<b>Concentración de partículas [gL<sup>-1</sup>]</b>
9.9	15
27.4	
49.0	
99.0	

Todo el estudio se llevó a cabo a partir de soluciones base S<sub>0</sub>. En la tabla 2.3, se muestran las concentraciones de un baño electrolítico de cobalto en presencia de dimetilamina borano (DMAB) como fuente de boro (baño base S<sub>0</sub>).

**Tabla 2.2** Composición del Baño de Cobalto-Boro.

Compuesto	Concentración [M]
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.32
KCl	2.8
CoCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.14
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH·BH <sub>2</sub>	0.11

Todas las soluciones se prepararon inmediatamente antes de cada experimento con agua desionizada (18 MΩ cm) y reactivos de grado analítico (Sigma-Aldrich), para este estudio se varió la concentración del surfactante (tabla 2.2) como se muestra a continuación: S<sub>0</sub> + x mM de surfactante (x= 9.9, 27.4, 49.0 y 99.0 mM) + 15 gL<sup>-1</sup> SiC a pH = 5.0. Posteriormente a su preparación, las soluciones se zonificaron durante 20 minutos, después, la solución se introdujo en una celda cilíndrica de vidrio (vial), que contenía 20 ml de muestra. La muestra contenida en el vial ocupaba una longitud de 43 mm., al introducir el vial al analizador Turbiscan Lab Expert, se programó el equipo para obtener los gráficos de transmitancia y retrodispersión, durante 8 horas a 25°C, durante las cuales se recopilaban datos cada 2 minutos.

De los 6 surfactantes utilizados se seleccionó el surfactante y la concentración que mantiene un comportamiento constante de estabilidad sobre las SiCPs en suspensión. La técnica utilizada para determinar la estabilidad de la suspensión de partículas de SiC, fue mediante el análisis de dispersión de luz múltiple, utilizando un equipo Turbiscan Lab Expert. La técnica de dispersión de luz múltiple está fundamentada en la óptica difusiva [17], utilizando esta técnica, el equipo determina la estabilidad y/o inestabilidad de una suspensión mediante los gráficos de transmitancia y retrodispersión obtenidos. Mediante estos gráficos se puede determinar fácilmente fenómenos de migración de partículas (sedimentación, cremación) y la agregación y/o variación del tamaño de partículas (coalescencia, floculación). [18].

La construcción de los gráficos de transmisión y retro-dispersión se basan en el flujo de fotones (luz infrarroja con  $\lambda = 880\text{nm}$ ), que atraviesan y rebotan sobre la muestra (figura 2.2), el primer haz de luz es capturado por un detector sincrónico ubicado a 180° del cabezal óptico del equipo (medición de transmitancia), mientras que el flujo de fotones disperso hacia atrás de la muestra es captado por un detector ubicado a 45° del cabezal óptico del equipo [19]. El analizador realiza un escaneo de arriba hacia abajo a lo



largo del vial, que permite caracterizar la estabilidad o inestabilidad de nuestra suspensión.

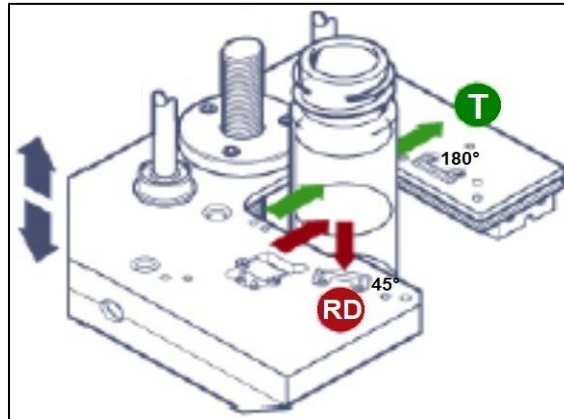


Figura 2.2 Principio de medición Turbiscan Lab.

## 2.2.3 Resultados.

### 2.2.3.1 Efecto de la concentración del surfactante sobre la estabilidad de la suspensión.

Para determinar la estabilidad de la suspensión de las partículas de carburo de silicio (SiCPs), se seleccionaron 4 surfactantes catiónicos con diferente tamaño de cadena hidrófoba y 2 con diferente grupo funcional, tal como se muestran en la figura 2.3. La influencia de la concentración de estos surfactantes (ver tabla 2.2) sobre la estabilidad de la suspensión de SiCPs fue analizada utilizando un analizador óptico (Turbiscan Lab). Las pruebas de estabilidad se realizaron a 25°C en un vial con una altura de muestra de 43 mm, recolectando datos cada 2 min., durante 8 horas.

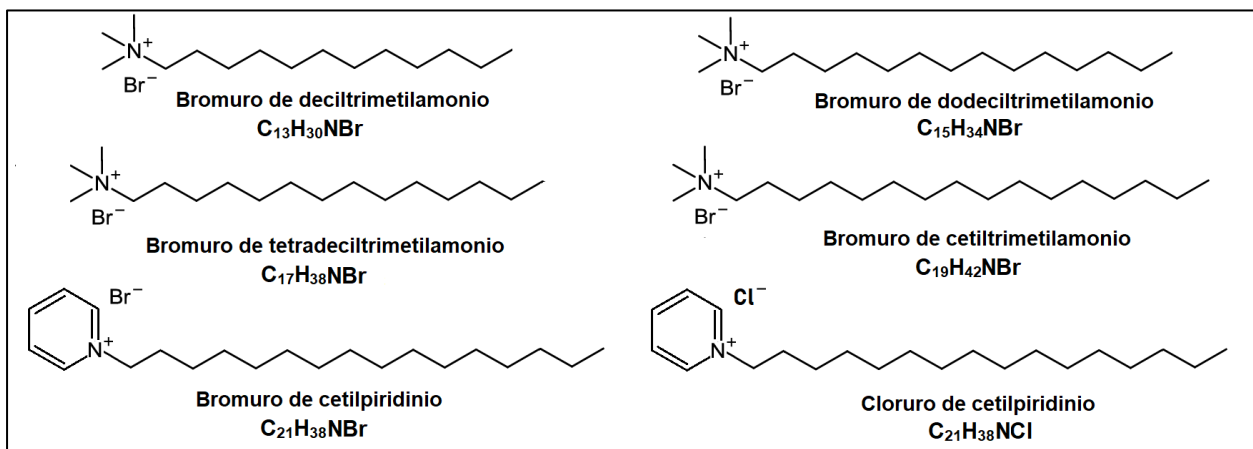
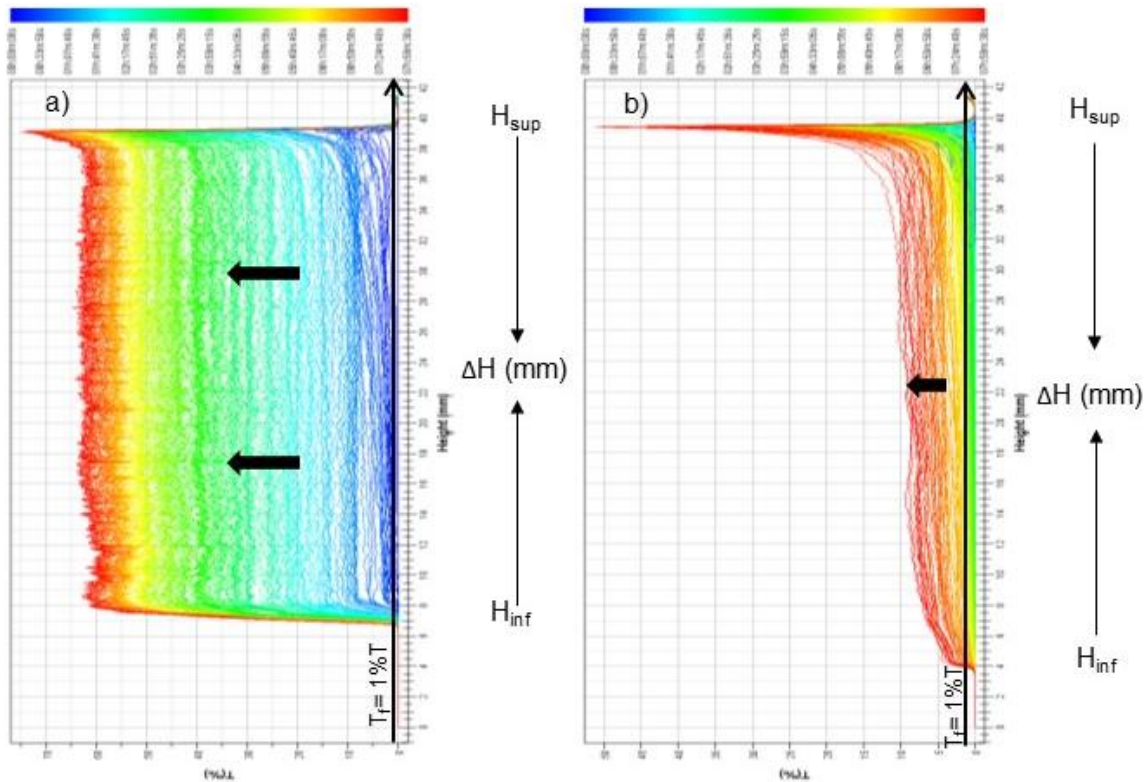


Figura 2.3 Surfactantes catiónicos utilizados en el estudio de estabilidad de una suspensión de SiCPs.

A manera de ejemplo, la figura 2.4a muestra el comportamiento típico de los perfiles de transmitancia de la suspensión  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC} + 9.9 \text{ mM}$  de bromuro de deciltrimetilamonio ( $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NBr}$ ) (DTAB), obtenidos durante un periodo de 8 horas. Mientras que la figura 2.4b muestra el comportamiento típico de la suspensión  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC} + 99.0 \text{ mM}$  de DTAB durante 8 horas.



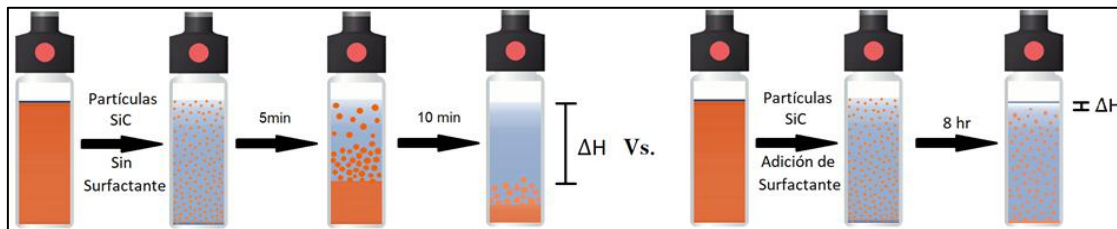
**Figura 2.4** Perfiles de transmitancia de las suspensiones: a)  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1} \text{ SiCPs} + 9.9 \text{ mM } \text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$  y b)  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1} \text{ SiCPs} + 99.0 \text{ mM } \text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$ .

El perfil de la figura 2.4a muestra que en el rango de 0 a 7 mm (parte inferior del vial), se obtuvo una transmitancia cercana a cero durante las 8 horas del experimento, indicando que las partículas de SiC se encuentran agrupadas en esta región del vial. Posteriormente, en el rango de 7 a 40 mm se observa un incremento en la transmitancia en función del tiempo, alcanzando valores de aproximadamente 60 %T, indicativo de la clarificación y de la inestabilidad de esta solución en este rango. Este comportamiento es indicativo de una rápida precipitación de las SiCPs.

Al incrementar la concentración del surfactante hasta 99.0 mM (Fig. 2.4b) se observa un comportamiento diferente. La figura 2.4b muestra una transmitancia promedio del 10% al cabo de las 8 horas, y alrededor de las 3.5 horas, los escaneos (líneas de color verde)

no rebasan el 1% de transmitancia fija (línea negra), indicativo de una suspensión estable.

Para determinar el grado de estabilidad de una suspensión de SiCPs se fijó arbitrariamente el valor de transmitancia ( $T_f$ ) en 1% ( $T_f = 1\% T$ ), por lo que ninguna suspensión que sobrepase el 1% T se considerará estable. Una vez fijo el valor de transmitancia, se construyeron los gráficos de la capa de clarificación  $\Delta H$  (mm) =  $H_{sup} - H_{inf}$ . El valor de  $H_{sup}$  se determinó como la altura total que ocupa la muestra (43 mm) y  $H_{inf}$  es la longitud resultante de la intersección de cada escaneo en función del tiempo con la transmitancia fija (ver Fig. 2.5). Donde los valores pequeños de  $\Delta H$  indican que la suspensión es estable, mientras que valores grandes de  $\Delta H$  indican una suspensión inestable, como se muestra en la figura 2.5.

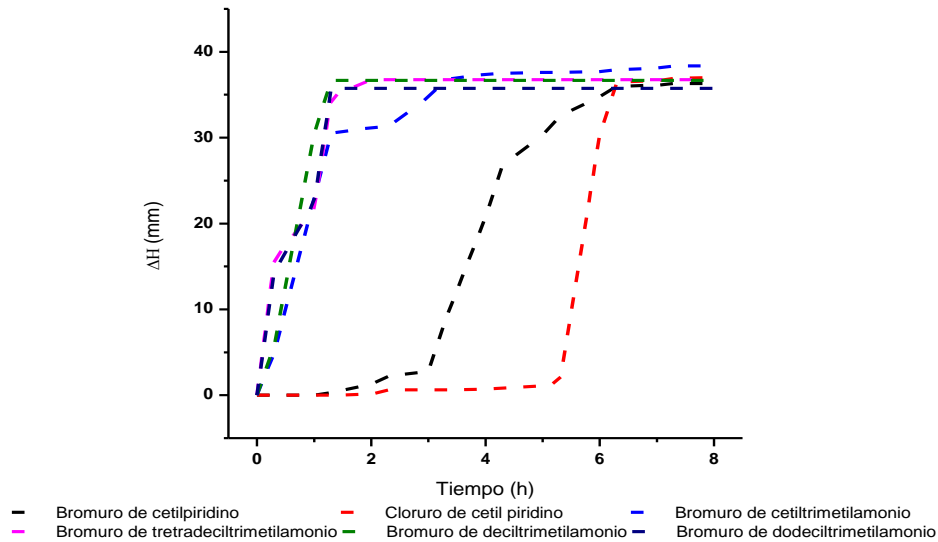


**Figura 2.5** Representación esquemática del comportamiento de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) en ausencia y en presencia de un surfactante.

El resultado de la capa de clarificación obtenido para ambas suspensiones de SiCPs utilizando el mismo surfactante (bromuro de deciltrimetilamonio) es muy diferente. Al utilizar una concentración de 9.9 mM de  $C_{13}H_{30}BrN$  en  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$  SiC, se obtuvo un valor de  $\Delta H = 36.5$  mm al cabo de las 8 horas. Mientras que al utilizar una concentración de 99.0 mM de  $C_{13}H_{30}BrN$  en  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$  SiC, se obtuvo un valor de  $\Delta H = 13$  mm al cabo de las 8 horas, indicando la disminución considerable del proceso de sedimentación de las SiCPs que se encuentran en suspensión.

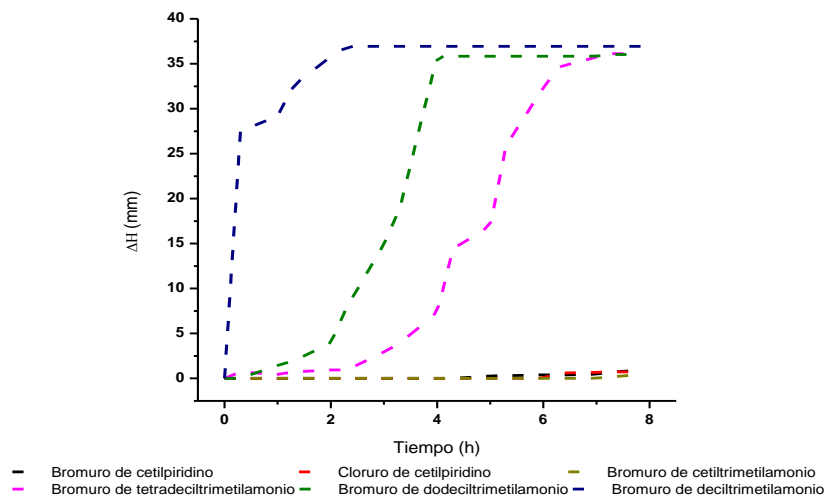
Un estudio similar fue realizado para todas las concentraciones indicadas en la tabla 2.2 para los diferentes surfactantes indicados en la figura 2.4. La figura 2.6 muestra el comportamiento del espesor de la capa de clarificación para los diferentes surfactantes en las suspensiones:  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$  SiC + **9.9 mM** de surfactante a pH = 5.0. La figura 2.6 muestra la variación del espesor de la capa de clarificación obtenido para cada surfactante. Para los surfactantes con longitud de cadena menor o igual a 19 carbonos se observa un rápido incremento de los valores de  $\Delta H$ , durante la primera hora de análisis hasta llegar aproximadamente a 37 mm. A tiempos mayores permanece constante. Para los surfactantes con longitud de cadena de 21 (con diferente halógeno, Br, Cl) se logra una estabilidad durante mayor tiempo, siendo el surfactante con iones Cl el de mayor

tiempo de estabilidad, logrando más de 5 horas con valores de  $\Delta H$  cercanos a cero.



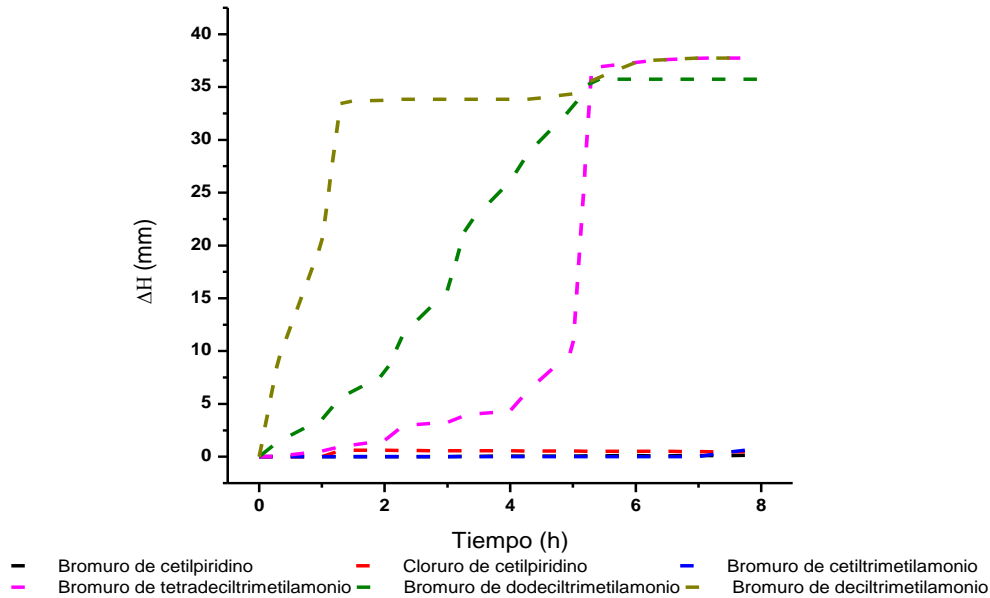
**Figura 2.6** Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante 9.9 mM en una suspensión de partículas de SiC ( $15\text{gL}^{-1}$ ).

La figura 2.7 muestra el comportamiento de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) en función del tiempo, para los diferentes surfactantes utilizados (ver figura 2.3) en las soluciones:  $S_0 + 27.4 \text{ mM}$  del surfactante +  $15 \text{ gL}^{-1}$  SiCPs a  $\text{pH} = 5.0$ . Para las suspensiones donde se utilizaron surfactantes con longitud de cadena mayor o igual a 19 carbonos, se obtuvieron valores en  $\Delta H$  cercanos a cero ( $\Delta H < 0.5 \text{ mm}$ ) durante las 8 horas del experimento, dando como resultado una suspensión de SiCPs estable. Mientras que para los surfactantes con longitud de cadena menor o igual a 17 carbonos se obtienen valores de  $\Delta H$  grandes. Se observa que la estabilidad de la suspensión aumenta al incrementar la longitud de la cadena del surfactante, así como su concentración en el electrolito.



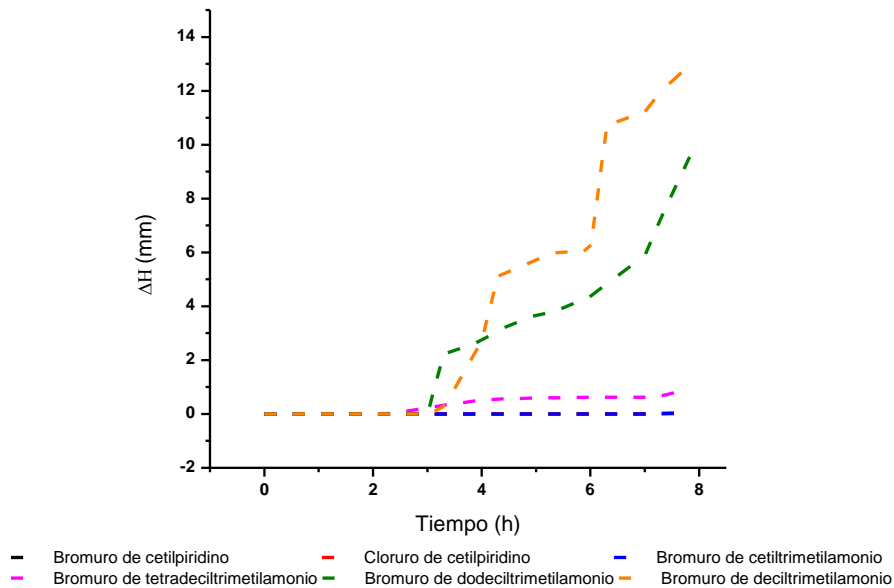
**Figura 2.7** Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante ( $27.4 \text{ mM}$ ) en una suspensión de partículas de SiC ( $15\text{gL}^{-1}$ ).

La figura 2.8 muestra el comportamiento sobre la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) de las suspensiones  $S_0 + 49.0 \text{ mM}$  del surfactante +  $15 \text{ gL}^{-1}$  SiCPs a  $\text{pH} = 5.0$ . Los surfactantes de cadena mayor o igual a 19 carbonos forman suspensiones estables durante 8 horas, por lo que se obtienen valores de  $\Delta H$  cercanos a cero. Mientras que al utilizar los surfactantes con longitudes de cadena menor o igual a 17 carbonos se obtienen suspensiones de SiCPs ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ) inestables, se observa el incremento de estabilidad respecto al tiempo, al aumentar la concentración de los surfactantes que contienen menor o igual a 17 carbonos en su cadena.



**Figura 2.8** Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante ( $49.0 \text{ mM}$ ) en una suspensión de partículas de SiC ( $15 \text{ gL}^{-1}$ ).

La figura 2.9 muestra la variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) en función del tiempo, de las suspensiones  $S_0 + 15 \text{ gL}^{-1}$  SiCPs +  $99.0 \text{ mM}$  del surfactante a  $\text{pH} = 5.0$ . Los primeros 4 surfactantes de cadena larga ( $\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{BrN}$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrN}$  y  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}$ ) en la suspensión, mantiene valores pequeños de  $\Delta H$  en función del tiempo como resultado de una suspensión estable. Por el contrario, los dos surfactantes de cadena corta ( $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$ ) demuestran la disminución del fenómeno de sedimentación durante las primeras 3 horas del análisis, sin embargo, después de 3 horas los valores de  $\Delta H$  aumentan, por lo que indican el inicio del fenómeno de sedimentación obteniendo como resultado suspensiones de SiCPs inestables.



**Figura 2.9** Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar cada surfactante (99.0 mM) en una suspensión de partículas de SiC ( $15\text{gL}^{-1}$ ).

### 2.2.3.2 Conclusión.

En esta sección se analizó el efecto de la concentración del surfactante sobre la estabilidad de una suspensión de partículas de SiC, al utilizar 6 surfactantes catiónicos, de los cuales 5 son surfactantes con diferente tamaño de cadena hidrocarbonada y 1 con diferente grupo halogenuro (Figura 2.3). Las mediciones de la capa de clarificación muestran el efecto de la longitud de la cadena hidrocarbono sobre la estabilidad de una suspensión de SiC.

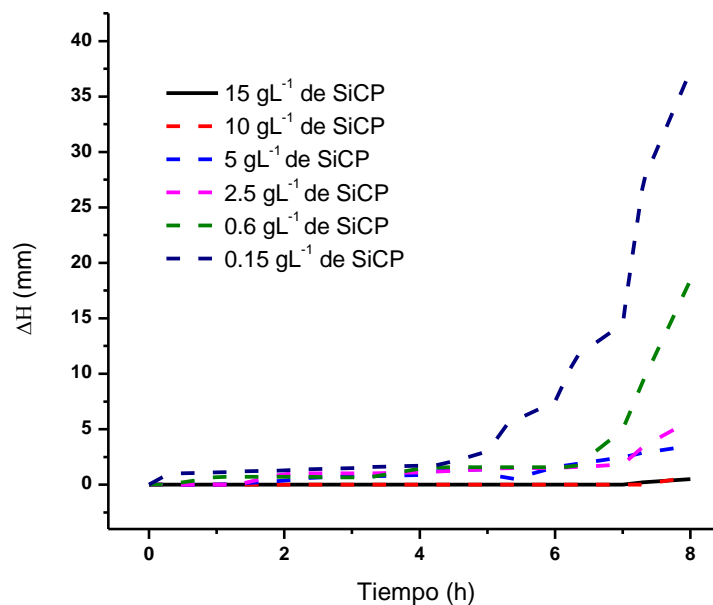
Al utilizar los surfactantes con cadenas de igual o mayor a 19 carbonos, se obtuvieron suspensiones estables de partículas de SiC a partir de la concentración de 27.4 mM durante 8 horas, la estabilidad de estos surfactantes permaneció constante al aumentar la concentración. Mientras que los surfactantes de cadena igual o menor a 17 carbonos, se obtuvieron suspensiones inestables al cabo de las 8 horas, el comportamiento de la estabilidad se observa al aumentar la concentración del surfactante en la suspensión, lo que disminuye significativamente los fenómenos sedimentación y coalescencia de las partículas de SiC. Por lo cual, se seleccionó al Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) a una concentración de 27.4 mM, como el surfactante ideal para mantener a las SiCPs en suspensión durante 8 horas.

### 2.2.3.3 Análisis de estabilidad del sistema de partículas de SiC (SiCPs)/Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en suspensión.

#### 2.2.3.3.a Influencia de la concentración de SiCPs en suspensión.

En esta sección se varió la concentración de SiC en la solución. Este estudio se realizó a partir de soluciones  $S_0 + 27.4 \text{ mM CTAB} + x \text{ gL}^{-1} \text{ SiCPs}$ , donde  $x = 0.15, 0.6, 2.5, 5.0, 10.0$  y  $15.0$  a pH 5, utilizando el equipo Turbiscan y la metodología descrita en la sección anterior. La figura 2.10 muestra la variación del espesor de la capa de clarificación  $\Delta H$  en función del tiempo, variando la concentración de las SiCPs.

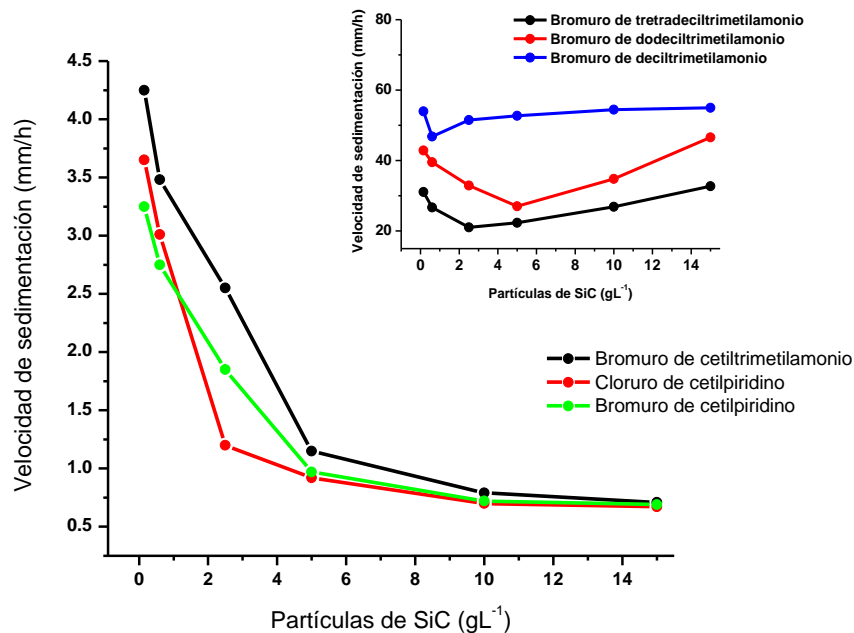
El aumento en la concentración de SiCPs en el baño electrofítico provoca una disminución significativa en los valores del espesor de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ). Se obtuvieron valores más bajos de  $\Delta H$  ( $\Delta H \approx 5 \text{ mm}$ ) para las concentraciones más altas de SiCPs ( $15$  y  $10 \text{ gL}^{-1}$ ) después de  $8 \text{ h}$ , mientras que se obtuvo un  $\Delta H = 37 \text{ mm}$  para la suspensión de  $0.15 \text{ gL}^{-1}$  de SiCPs en el mismo período de tiempo. La mayor estabilidad de las SiCPs en la suspensión se atribuye a la modificación de la superficie de las partículas sólidas de SiC a través de la adsorción superficial del dispersante CTAB [20]. Debido a su estructura espacial y grupos funcionales hidrofílicos del CTAB adsorbido, se puede mejorar la repulsión electrostática y el impedimento estérico entre las partículas de SiC para obtener una suspensión estable.



**Figura 2.10** Variación de la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) al utilizar CTAB como surfactante ( $27.4 \text{ mM}$ ) al variar la concentración de partículas de SiC.

### 2.2.3.4 Influencia de las partículas de SiC en la velocidad de sedimentación.

La velocidad de sedimentación es un parámetro hidrodinámico que define el tiempo de vida de una suspensión, por lo que es fácil detectar fenómenos de difusión (sedimentación o floculación). Para calcular la velocidad de sedimentación de las suspensiones de las SiCPs, se eligió la concentración de 27.4 mM por los resultados obtenidos en la capa de clarificación ( $\Delta H$ ) de los surfactantes de cadena larga. La velocidad de sedimentación fue calculada utilizando la ley Stokes (ver Anexo 2), a partir de los gráficos de transmitancia (cuando  $T = 1\%$ ). La figura 2.11 muestra la velocidad de sedimentación (mm/h), de las suspensiones  $S_0$  con 27.4 mM del surfactante + x  $\text{gL}^{-1}$  SiCPs, donde x = 0.15, 0.6, 2.5, 5.0, 10.0 y 15.0 a pH 5.0. Como resultado del análisis, las velocidades altas corresponden a una separación de fases, debido al aumento en el tamaño de las partículas (coalescencia), donde tiende a formar agregados que son muy pesados para el dispersante, de tal forma que precipitan con mayor velocidad. Por el contrario, las velocidades bajas indican que el surfactante retarda el efecto de coalescencia entre las partículas disminuyendo los fenómenos de sedimentación y/o floculación, que son perjudiciales para la obtención de una suspensión de SiCPs estable. Dado que las velocidades de sedimentación son muy parecidas para los surfactantes de cadena larga, se eligió el surfactante CTAB como un dispersante eficaz de los SiCPs en el baño electrolítico.



**Figura 2.11** Variación de la velocidad de sedimentación sobre las SiCPs con una concentración de 27.4 mM del surfactante catiónico.



### 2.2.3.5 Conclusión.

Los resultados obtenidos de la presencia de un surfactante de cadena larga, p.e.  $C_{19}H_{42}BrN$ ,  $C_{21}H_{38}BrN$  o  $C_{21}H_{38}ClN$  en una concentración de 27.4 mM en la solución  $S_0$ , demuestra la estabilidad de las partículas de SiC ( $10$  y  $15 \text{ gL}^{-1}$ ) para formar una suspensión estable durante 8h, el efecto del tamaño del surfactante en las partículas fue evitar que estas se aglomeren y precipiten.

El efecto de los surfactantes de cadena corta al utilizarlos como dispersantes de las SiCPs en las diferentes concentraciones del análisis (9.9, 27.4, 49.0 y 99.0 mM), demuestran la inestabilidad para formar una suspensión de SiCPs en  $S_0$ .

Las velocidades de sedimentación obtenidas con valores pequeños, indican los tiempos de vida de la suspensión de SiCPs al iniciar la desestabilización ( $T > 1$ ), por lo que los surfactantes de cadena larga presentan mayor estabilidad a concentraciones altas de partículas en la suspensión, en comparación con los surfactantes de cadena corta, que muestran la inestabilidad de la suspensión por las interacciones estéricas generadas por el tamaño del surfactante para dispersar las SiCPs en la suspensión. Por lo tanto, se seleccionó al CTAB (27.4 mM) como dispersante efectivo de SiCPs en soluciones  $S_0$ , para formar una suspensión estable de SiCPs durante 8 horas.

Las concentraciones de las SiCPs más adecuadas para obtener suspensiones estables al utilizar 27.4 mM de CTAB son: 5, 10 y  $15 \text{ gL}^{-1}$  SiCPs en las soluciones  $S_0$ , por lo que se obtuvieron los valores de  $\Delta H$  y velocidades de sedimentación más pequeñas, atribuido a la adsorción y distribución del surfactante en la superficie de las SiCPs, retardando el fenómeno de sedimentación en un lapso de 8 horas. Por lo que se recomienda el uso del surfactante de CTAB para obtener suspensiones de SiCPs.

## 2.3 Electrodeposición de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC.

### 2.3.1 Metodología experimental.

Una vez determinadas las concentraciones de DMAB y CTAB adecuadas, se procedió a evaluar la influencia de la concentración de las SiCPs en los baños electrolíticos, sobre las características físicas y composición de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC obtenidos. Los recubrimientos compósitos metálicos Co-B/SiC fueron obtenidos en condiciones galvanostáticas, aplicando una densidad de corriente de  $8.6 \text{ mA cm}^{-2}$  por 56 min. a partir de una suspensión coloidal de la siguiente composición:  $S_0$  (=  $0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.19 \text{ M}$  (11.19 g/L) dimetil amina borano (DMAB) +  $27.4 \text{ mM}$  bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)) +  $x \text{ gL}^{-1}$  SiCP ( $x = 0.0, 0.15, 0.60, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0$ ) a  $\text{pH} = 5.0$ . Como celda electroquímica (Fig. 2.12), se utilizó una celda de placas paralelas, con una distancia de 5 cm entre los electrodos. Como cátodo se utilizaron placas de acero AISI 1018 con área expuesta de  $13.75 \text{ cm}^2$  y como ánodos se utilizaron placas de grafito. El espesor de los recubrimientos obtenidos fue de aproximadamente  $7.3 \pm 1.3 \mu\text{m}$ , valor obtenido a partir de los análisis por GDS.

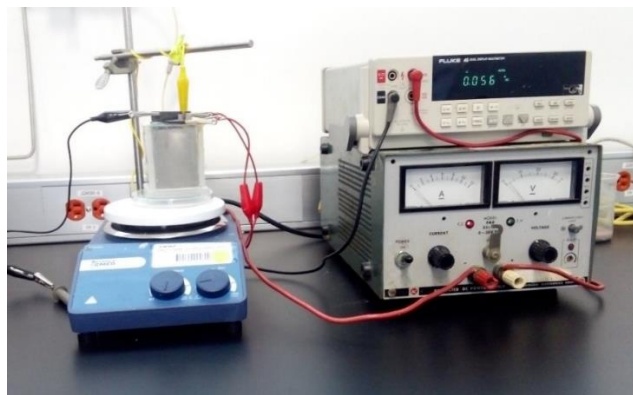


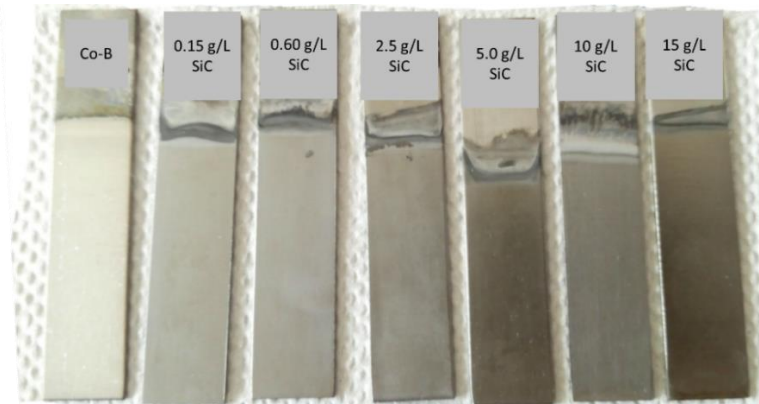
Figura 2.12 Celda de placas paralelas con la solución y la placa de acero conectada a la fuente de poder y el multímetro.

### 2.3.2 Resultados.

#### 2.3.2.1 Caracterización de los recubrimientos Co-B/SiC con diferente contenido de SiC (at.%).

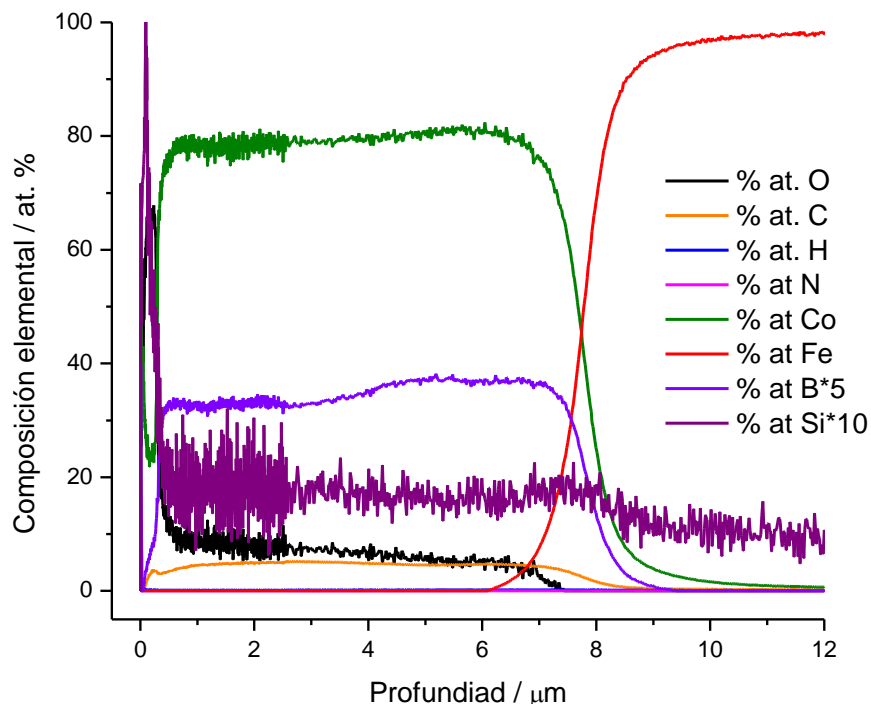
##### 2.3.2.1.a Caracterización de los recubrimientos por GDS.

Los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones  $S_0$  con diferentes concentraciones de SiC (Fig. 2.13), fueron analizados por GDS para determinar el perfil de composición elemental en todo el espesor de los recubrimientos.



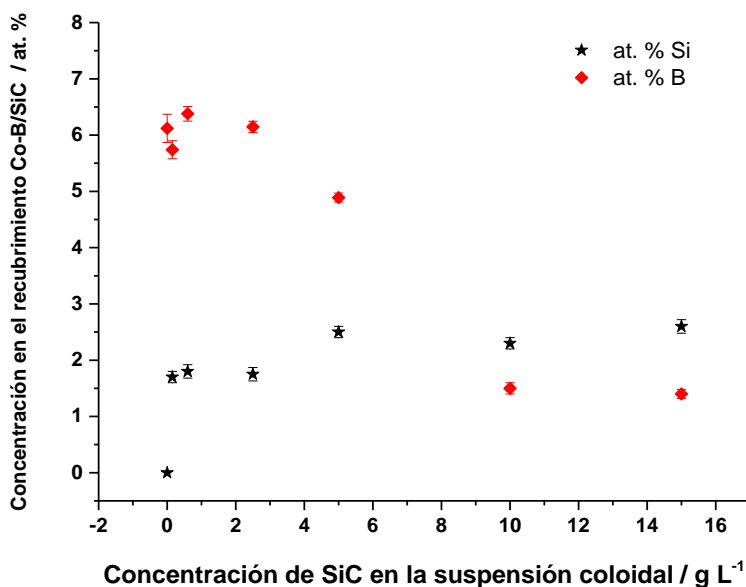
**Figura 2.13** Placas con recubrimiento Co-B/SiC obtenidas a partir de las diferentes concentraciones de SiC en el baño electrolítica.

La figura 2.14 muestra el comportamiento típico de un análisis GDS obtenido sobre un recubrimiento Co-B/SiC. En el eje de las Y se representa la variación del porcentaje atómico del elemento (at.%), mientras que en X se representa el espesor del recubrimiento ( $\mu\text{m}$ ). El análisis fue detenido cuando la señal del sustrato (Fe) fue constante y cercana a 100 at.%. Para este análisis se supone que la señal detectada para Si corresponde a SiC. Asimismo, para apreciar mejor el comportamiento de los elementos, la señal correspondiente a B fue amplificada 5 veces y la señal correspondiente a Si fue amplificada 10 veces. La figura muestra los perfiles típicos obtenidos por GDS de la composición elemental (at.%) de Co, B, Si, O y C, en función de la profundidad de un recubrimiento Co-B/SiC obtenido. Sobre la superficie del recubrimiento, se observa la presencia de oxígeno (O) y Co, indicativo de la formación de una película de óxido superficial, cuyo espesor fue de aproximadamente  $0.45 \mu\text{m}$ . Después de remover la película de óxido, las señales de C ( $\sim 5$  at.%), O ( $\sim 7$  at.%), Si ( $\sim 1.7$  at.%), Co ( $\sim 75.0$  at.% y B ( $\sim 7$  at.%) fueron detectadas. Estas señales fueron prácticamente constantes a través de todo el espesor del recubrimiento (aproximadamente  $7 \mu\text{m}$ ). Posteriormente, estas señales decrecen rápidamente, mientras que la señal del sustrato (Fe) se incrementa, formando una interfase entre el sustrato (Fe) y el recubrimiento de Co-B/SiC. A profundidades mayores a  $8 \mu\text{m}$ , la señal del sustrato (Fe) permanece constante y cercana a 100 at.%, indicativo de que el análisis llegó al sustrato (Fe). Adicionalmente, se puede observar que las señales correspondientes a Si, C y B tienen un comportamiento similar al de Co, pero a menores concentraciones. Este comportamiento es indicativo de la codeposición simultánea de Co, B y Si. Asimismo, el perfil GDS de los elementos demuestra la distribución homogénea de los elementos en todo el espesor de los recubrimientos. Es importante mencionar que todos los recubrimientos Co-B/SiC tuvieron un comportamiento similar.



**Figura 2.14** Perfiles de composición elemental de espectrometría de descarga luminiscente (GDS) de un compuesto de Co-B/SiC. Recubrimiento obtenido por electrodeposición a partir de una suspensión coloidal  $S_0$  ( $=0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.11\text{M DMAB} + 10 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$ ).

Para cada uno de los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos, se realizó el análisis GDS. La figura 2.15 muestra la variación del contenido de B y Si (at.%) en los recubrimientos Co-B/SiC, en función de la concentración (g/L) de SiC en la suspensión coloidal. En la misma figura se aprecia que el contenido de Si en los recubrimientos incrementa y alcanza un punto de saturación de  $2.5 \pm 0.06 \text{ at.}\%$  Si, para concentraciones mayores o iguales a 5 g/L de SiC en la suspensión coloidal. Por el contrario, el contenido de B en los recubrimientos disminuye al incrementar la concentración de SiC en la suspensión. A concentraciones mayores o iguales a 10 g/L SiC, el contenido de B permanece constante a  $5 \pm 0.08 \text{ at.}\%$  B. Un comportamiento similar, para la variación de P, durante la electrodeposición de Ni-P/SiC, ha sido reportado por varios autores [21,22].



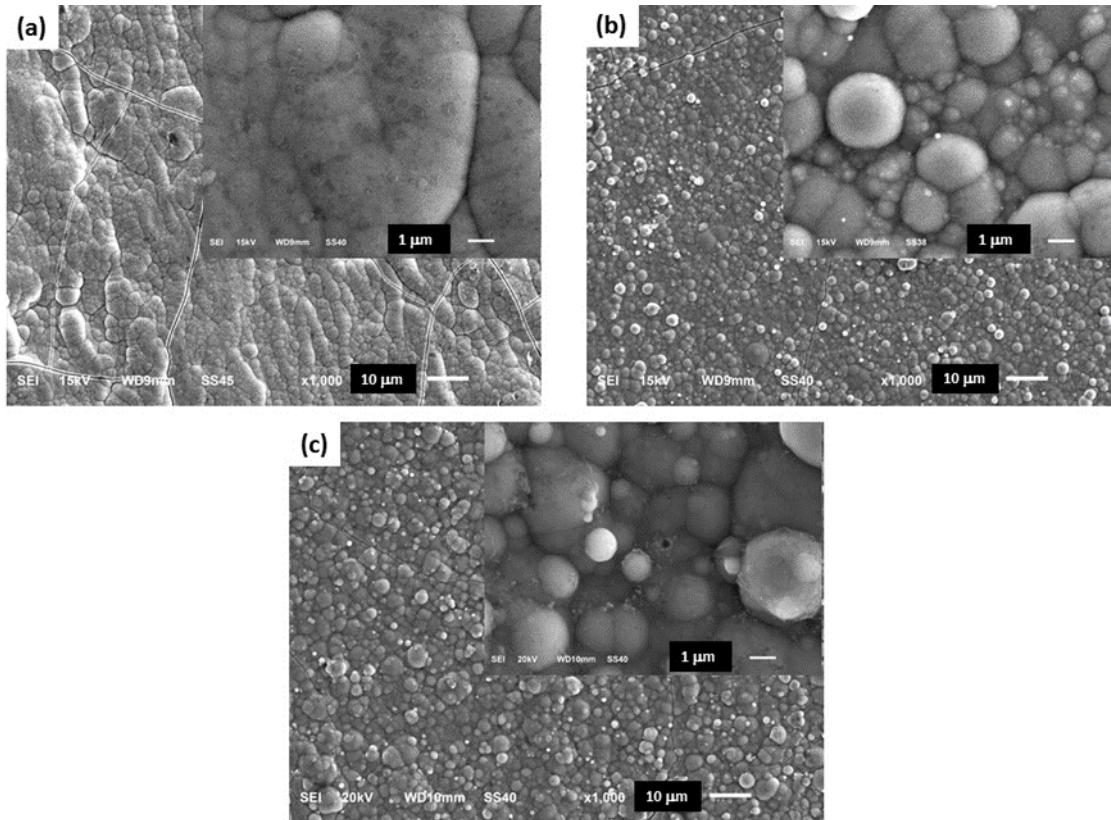
**Figura 2.15** Cambios en el contenido de B (at. %) y Si (at. %) en los recubrimientos compósitos de Co-B/SiC de acuerdo con la concentración de SiC en la suspensión coloidal.

### 2.3.2.1.b Caracterización por SEM.

Las morfologías de los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones  $S_0$  ( $= 0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.19 \text{ M dimetil amina borano (DMAB)} + 27.4 \text{ mM bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)} + x \text{ g L}^{-1} \text{ SiCP}$  ( $x = 0.0, 0.15, 0.60, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0$ ) at pH = 5.0, (es decir, con diferente at.% en el recubrimiento) fueron analizadas utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). La figura 2.16 muestra las micrografías SEM de los recubrimientos Co-B/SiC formados. Las imágenes SEM obtenidas a partir de un recubrimiento obtenido de soluciones  $S_0$  sin partículas de SiC (0 at.% SiC) (Fig. 2.16a) muestran la formación de un recubrimiento compacto, suave, adherente de aleación Co-B. Asimismo, se pueden observar la formación de microfisuras en la superficie del recubrimiento, indicativo de alto estrés interno en el recubrimiento, ocasionado posiblemente por la reacción de evolución de hidrógeno, la cual ocurre durante el proceso de electrodeposición de la aleación Co-B. El recuadro de la figura 2.16a muestra la estructura amorfa, característica de los recubrimientos Co-B.

Un cambio importante en la morfología de los recubrimientos es observado cuando éstos fueron obtenidos a partir de suspensiones coloidales con SiC. La adición de partículas de SiC en la matriz de la aleación Co-B provoca una transición hacia estructuras más cristalinas de los compósitos Co-B/SiC obtenidos (ver figura 2.16b (1.76

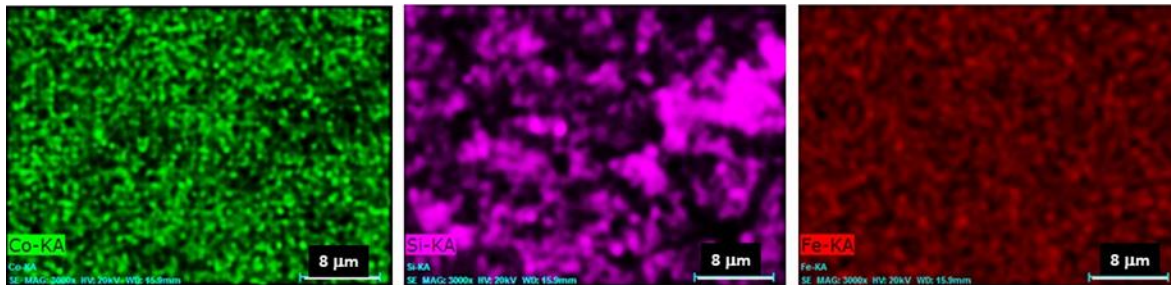
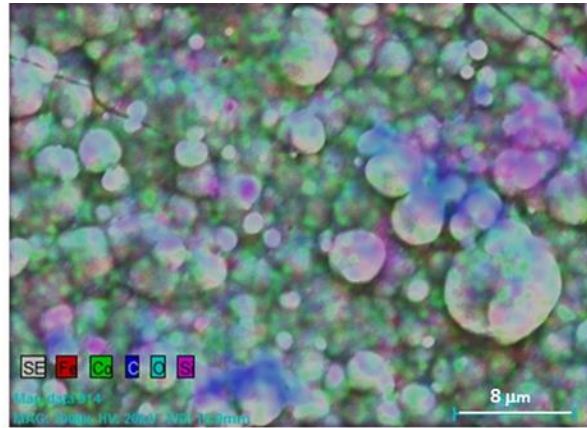
at.% SiC) y Figura 2.16c (2.56 at.% SiC)). Asimismo, estructuras semiesféricas de tamaño nanométrico fueron formadas en la superficie del clúster para cada caso. Adicionalmente, como resultado del incremento del contenido de SiC en los recubrimientos, el tamaño y cantidad de las microfisuras superficiales disminuyó, indicativo de un menor estrés interno en los recubrimientos. Este comportamiento es asociado con la inhibición de la reacción de evolución de hidrógeno, debido a la adsorción del dispersante CTAB sobre la superficie del sustrato.



**Figura 2.16:** (a) Imágenes SEM de los recubrimientos de Co-B obtenidos de  $S_0$  ( $= 0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.11 \text{ M DMAB}$ ); (b) Imágenes SEM de los recubrimientos compuestos de Co-B/SiC obtenidos de la suspensión coloidal  $S_0 + 27.4 \text{ M DMAB} + 2.5 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$ ; (c) Imágenes SEM de los recubrimientos compuestos de Co-B/SiC obtenidos de la suspensión coloidal  $S_0 + 27.4 \text{ M DMAB} + 15.0 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$ .

El análisis elemental por mapeo de la superficie de los recubrimientos Co-B/SiC, evidenció la distribución homogénea de SiC sobre la superficie. La siguiente figura (Fig. 2.17) muestra la distribución de los elementos Co, Si y Fe sobre la superficie de un recubrimiento Co-B/SiC (2.56 at.% SiC), como se puede observar, existe una distribución de Si en toda la superficie. Estos resultados, junto con los obtenidos por GDS demuestran que las partículas de SiC, están ocluidas y distribuidas homogéneamente en todo el recubrimiento Co-B/SiC. Un comportamiento similar fue obtenido para todos los recubrimientos formados. Este comportamiento es el resultado de mejorar la migración

de las partículas de SiC hacia el electrodo cargado negativamente (cátodo), debido al incremento de la carga eléctrica positiva de las partículas SiC, que ocurre debido a la adsorción del dispersante catiónico CTAB sobre la superficie de las partículas de SiC [23].

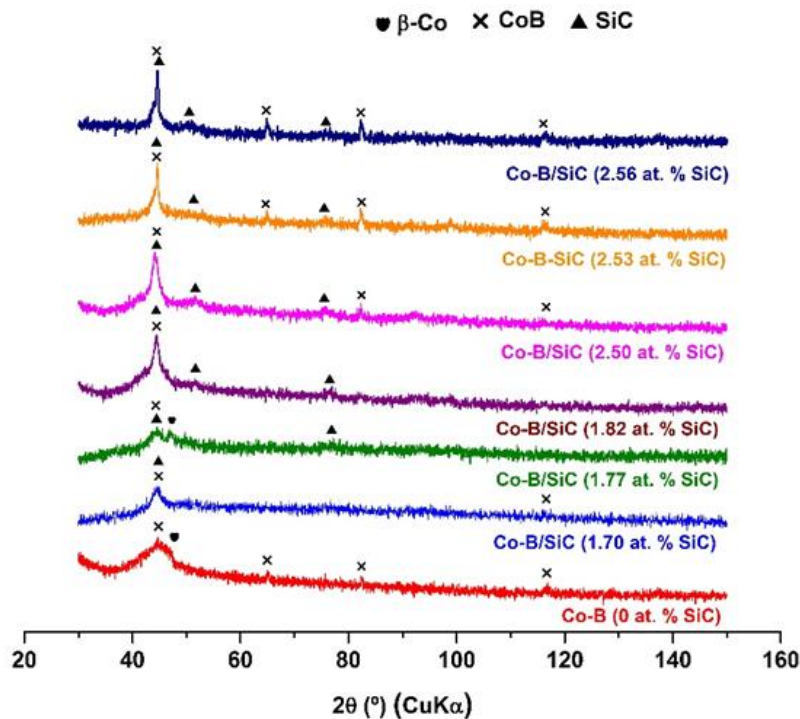


**Figura 2.17** Perfil de mapeo elemental de un recubrimiento compuesto Co-B/SiC obtenido de una suspensión coloidal  $S_0$  + 27.4 mM CTAB + 10 gL<sup>-1</sup> SiC.

### 2.3.2.1.c Caracterización por Difracción de Rayos-X (XRD).

Los cambios estructurales de los recubrimientos Co-B/SiC con diferente contenido (at.%) de SiC, fueron analizados utilizando la técnica de Difracción de Rayos-X (XRD, por sus siglas en inglés). La figura 2.18 muestra los difractogramas XRD obtenidos a partir de recubrimientos Co-B/SiC con diferentes porcentaje atómico de SiC (at.% SiC). Para el recubrimiento Co-B (0 at.% SiC), el difractograma presenta un pico ancho a  $2\theta = 44.44^\circ$ , que es típico de una fase amorfa. Este comportamiento es modificado cuando las partículas son ocluidas en la matriz metálica de la aleación Co-B para formar el compuesto Co-B/SiC. Conforme el contenido de partículas SiC incorporadas en la matriz de Co-B fue incrementando, la cristalinidad de los compósitos Co-B/SiC también incrementó, como se puede inferir al hacerse más agudos los picos de los difractogramas. Estos resultados confirman el comportamiento observado en las micrografías SEM en la fig. 3.5a-c. Bozzini y col. [24,25] observaron un comportamiento similar durante la oclusión de partículas B<sub>4</sub>C en la matriz de una aleación Ni-P. Este comportamiento fue

tentativamente explicado considerando que las partículas promueven la cristalización a bajas temperaturas, proporcionando sitios de nucleación para la precipitación de núcleos en la matriz amorfa.



**Figura 2.18** Diagramas de XRD obtenidos a partir de recubrimientos compuestos de Co-B/SiC con un porcentaje atómico diferente de SiC (en% SiC) formado en condiciones galvanostática ( $8,6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 56 min).

## 2.4 Análisis de las propiedades tribológicas de los recubrimientos Co-B/SiC.

### 2.4.1 Análisis de la microdureza de los recubrimientos Co-B/SiC.

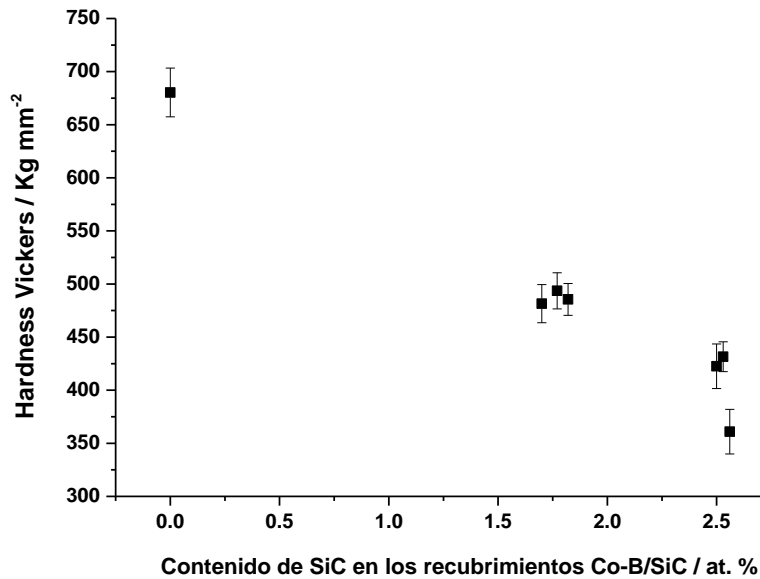
Los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos a partir de soluciones  $S_0$  ( $= 0.14 \text{ M CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0.19 \text{ M Dimetil amina borano (DMAB)}$  (DMAB fue usado como fuente de Boro)  $+ 27.4 \text{ mM CTAB}$ )  $+ x \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$  ( $x = 0.0, 0.15, 0.6, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0$ ) a  $\text{pH} = 5.0$  fueron sometidos a pruebas de dureza.

Las pruebas de dureza fueron hechas usando un durómetro automático (Matsuzawa, mod. MXT-ALFA, Tokyo, Japan), aplicando una carga de 25 gf durante 15 seg. Para cada recubrimiento, las mediciones fueron realizadas en 5 lugares diferentes y el resultado presentado es el promedio de las 5 mediciones.

La figura 2.19 muestra el comportamiento de los resultados de la microdureza medidos sobre los recubrimientos Co-B/SiC, en función del contenido de SiC en el recubrimiento.



La microdureza de los recubrimientos disminuye al incrementar el contenido de SiC en los recubrimientos compósitos Co-B/SiC. Este comportamiento puede ser asociado con la disminución del contenido de B al incrementar el contenido de SiC en el recubrimiento (ver Fig. 2.15). En trabajos reportados en la literatura, se ha mostrado que al incrementar el contenido de B en los recubrimientos Co-B, se incrementa la dureza del recubrimiento. Este comportamiento es asociado con la formación de la especie inter-metálica dura Co-B [26, 27]. En este sentido, en la sección anterior, se mostró (ver figura 2.15) que, al incrementar el contenido de SiC en la suspensión coloidal, se incrementa el contenido de SiC y disminuye el contenido de B en los recubrimientos. Por lo tanto, la disminución observada en la microdureza puede ser atribuida a la disminución de B en el recubrimiento.



**Figura 2.19** Variación en la dureza del recubrimiento compuesto Co-B/SiC en función del contenido de SiC en el recubrimiento.

#### 2.4.2 Evaluación de la pérdida de volumen de desgaste (Resistencia al desgaste) y coeficiente de fricción.

La evaluación de la pérdida de volumen de desgaste y coeficiente de fricción fue evaluada conforme a la Norma ASTM G99 [28], ambas medidas fueron realizadas simultáneamente. Para el cálculo del volumen de desgaste se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Pérdida de volumen de la muestra} = 2\pi R \left[ r^2 \sin^{-1} \left( \frac{d}{2r} \right) - \left( \frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{3}{4}} \right]$$

Donde:

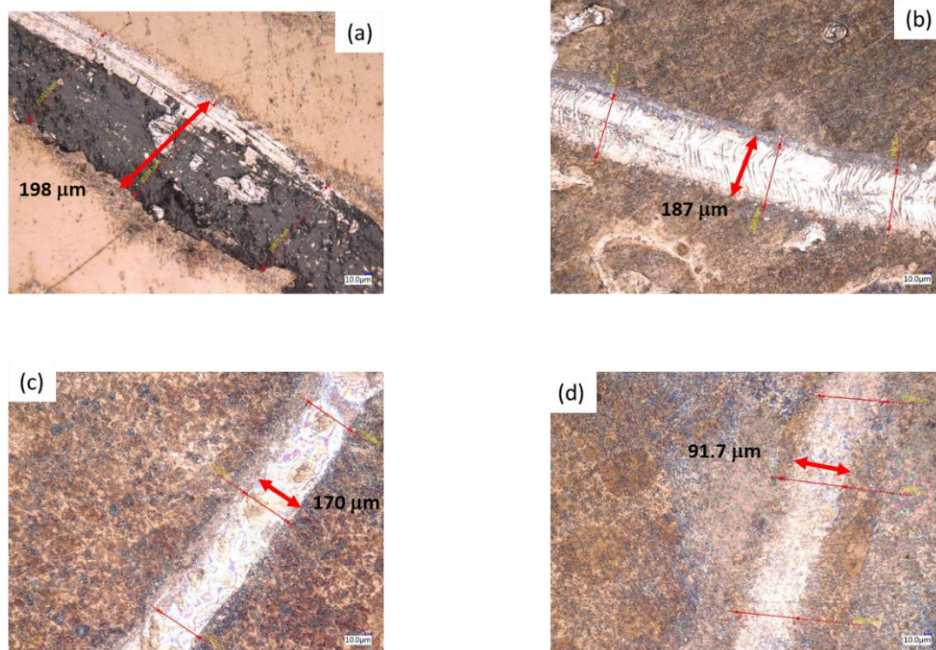
R = el radio de prueba.

d = ancho de la huella de desgaste.

r = radio del balín de WC.

Las pruebas de volumen de desgaste fueron realizadas utilizando un equipo "Ball-on-disk" ((CSM instruments, Needham MA, USA), a 25 °C y 39 % de humedad relativa sin lubricación. Como contra-cuerpo se utilizaron balines de WC de 6 mm de diámetro con una dureza de 3500 HV. La carga normal fue de 2 N y velocidad de deslizamiento de 4.2 cm s<sup>-1</sup>. Durante las pruebas, el tiempo de desgaste y coeficiente de fricción fueron gravados simultáneamente.

La figura 2.20 muestra las huellas de desgaste obtenidas durante la evaluación de la pérdida de volumen de desgaste para los diferentes recubrimientos Co-B/SiC obtenidos. Claramente se observa que el recubrimiento Co-B (Fig. 2.20a) presenta una huella más ancha y profunda. Por el contrario, conforme se incrementa el contenido de SiC en los recubrimientos el ancho disminuye, así como la profundidad, indicativo de un menor volumen de desgaste (mayor resistencia al desgaste).



**Figura 2.20** Mediciones de la huella de desgaste para los recubrimientos: a) Co-B, b) Co-B/SiC (1.7 at. % SiC), c) Co-B/SiC (1.82 at.% SiC) y d) Co-B/SiC (2.56 at.% SiC).

La tabla 2.4 presenta los valores promedio de las mediciones de volumen de desgaste (obtenidos después de 300 m de distancia de deslizamiento) en función de la cantidad

de SiC en los recubrimientos compósitos Co-B/SiC. Se observa que, al incrementar la cantidad de SiC en los recubrimientos, el volumen de desgaste disminuye. Es decir, la resistencia al desgaste se incrementa debido a la oclusión de SiC en la matriz metálica Co-B. El menor valor de volumen de desgaste (mayor resistencia al desgaste) ( $23.0 \mu\text{m}^3/\text{Nm}$ ) fue obtenido para el recubrimiento Co-B/SiC (2.5 at.% SiC): Este valor es menor al volumen de desgaste reportado para recubrimientos como: Ni-P-FGD [29], Ni-B [30], Ni-P/SiC [31], Ni-P(9%)/B<sub>4</sub>C [13], o Co-B [26] y similar al de un recubrimiento de Cr duro [29] ( $50 \mu\text{m}^3/\text{Nm}$ ).

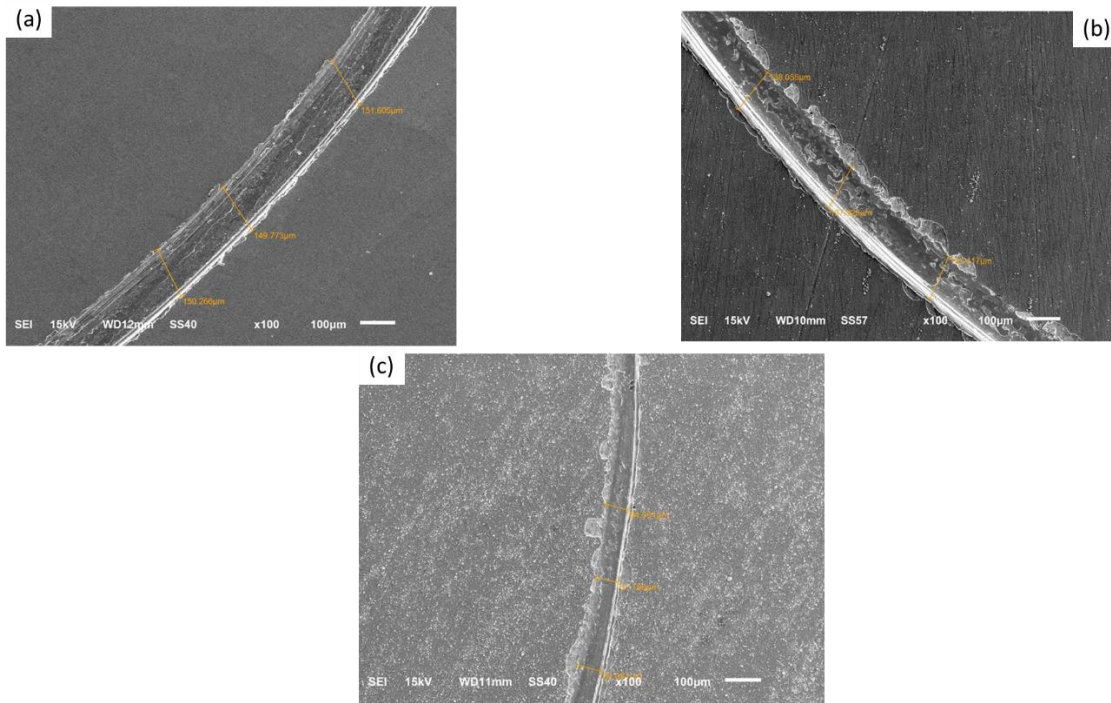
**Tabla 2.3** Relación entre el contenido de SiC en los recubrimientos de Co-B/SiC y el volumen de desgaste y los coeficientes de fricción de los recubrimientos de Co-B/SiC depositados en condiciones galvanostáticas ( $8.6 \text{ mA cm}^{-2}$  durante 56 minutos).

Concentración de SiC en la suspensión coloidal ( $\text{gL}^{-1}$ )	SiC en los recubrimientos (at. %)	Pérdida de volumen de desgaste ( $\times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ )	Coefficiente de fricción ( $\mu$ )
0.00	0	$11.80 \pm 0.13$	$0.444 \pm 0.03$
0.15	1.70	$3.49 \pm 0.19$	$0.417 \pm 0.008$
0.60	1.77	$2.83 \pm 0.21$	$0.353 \pm 0.012$
2.50	1.82	$0.46 \pm 0.12$	$0.304 \pm 0.008$
5.00	2.50	$0.23 \pm 0.08$	$0.312 \pm 0.010$
10.00	2.54	$0.23 \pm 0.10$	$0.313 \pm 0.010$
15.00	2.56	$0.27 \pm 0.11$	$0.312 \pm 0.082$

Para identificar el mecanismo de desgaste de los recubrimientos Co-B/SiC, después de la prueba se analizó la superficie desgastada de cada recubrimiento, utilizando la técnica microscópica SEM. En el recubrimiento Co-B (figura 2.21a), la presencia de partes desprendidas dentro de las huellas de desgaste es una evidencia típica de una deformación plástica que se estaba llevando a cabo en este proceso, lo que indica que el mecanismo principal fue por desgaste adhesivo. Además, al aumentar el contenido de partículas de SiC hasta el 2.5 at.% (figura 2.21b), fue posible observar la formación de las ranuras más delgadas en la superficie desgastada. Este comportamiento fue evidencia del efecto beneficioso de la incorporación de SiC, que mejoró la resistencia al desgaste y disminuyó la fricción.

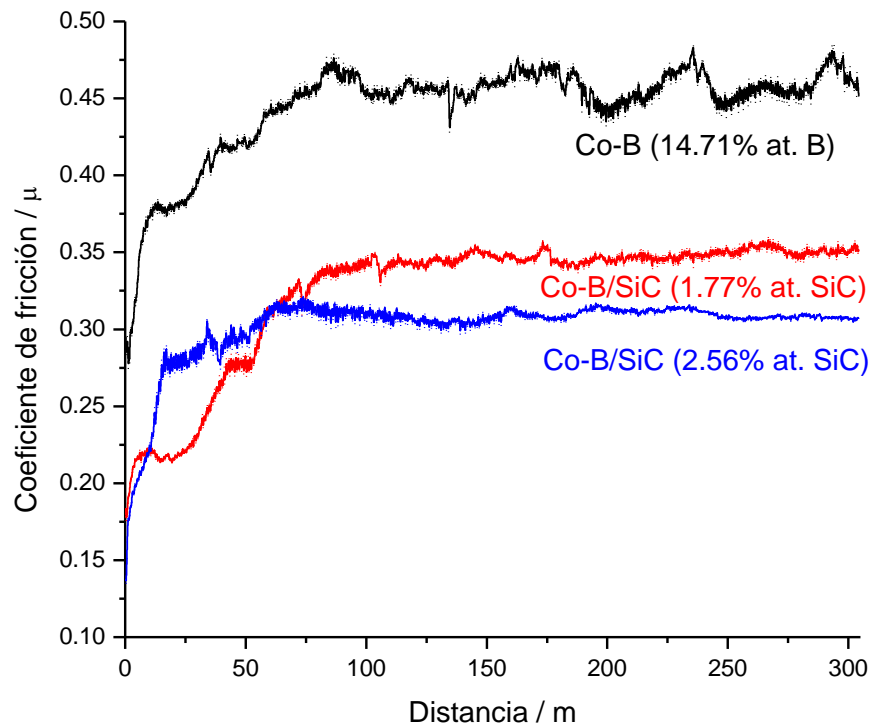
Un comportamiento similar fue observado en todos los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos. Adicionalmente, como se muestra en la figura 2.21c, el recubrimiento Co-

B/SiC con 2.56 at. % SiC exhibió la menor profundidad y ancho de las huellas de desgaste. Estos resultados indican que este recubrimiento presentó el mejor comportamiento en cuanto a resistencia al desgaste.



**Figura 2.21** Mediciones de las huellas de los recubrimientos: a) Co-B (14.71% at. b), Co-B/SiC (1.70% at. SiC) y d) Co-B/SiC (2.56% at. SiC).

Asimismo, los valores promedio de los coeficientes de fricción ( $\mu$ ) de los recubrimientos de Co-B/SiC, que se obtuvieron simultáneamente durante las prueba de desgaste, disminuyeron a medida que aumentaba el porcentaje atómico (at.%) de SiC en el recubrimiento y alcanzó un valor constante de  $\approx 0.31$  a las concentraciones más altas de SiC. Los valores de los coeficientes de fricción (figura 2.22) obtenidos fueron más bajos que otros reportados para sistemas como Ni-P/SiC [31], Ni-B [32], Ni-B-diamante [33], y Ni-SiC [34], pero fueron más altos que los reportados para los recubrimientos de Ni-P-GDF y Cr duro [29] (0.04). Los resultados anteriores implican que las partículas de SiC ocluidas en la matriz del recubrimiento actuaron como un lubricante, ya que cuando el contenido de partículas de SiC en los recubrimientos de Co-B/SiC aumentó, las propiedades lubricantes de los recubrimientos aumentaron.



**Figura 2.22** Mediciones del coeficiente de fricción para los recubrimientos: Co-B (14.71% at. B), Co-B/SiC (1.77% at. SiC) y Co-B/SiC (2.56% at. SiC) al aplicar 2N de fuerza en 300m de distancia.

Los resultados obtenidos muestran que la oclusión de partículas de SiC en la matriz metálica de Co-B, principalmente incrementa la resistencia al desgaste de los recubrimientos Co-B/SiC y disminuye el coeficiente de fricción, y se comporta como un lubricante.

Por el contrario, la dureza de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC disminuye al incrementar el contenido de SiC en los recubrimientos. Este efecto está relacionado con la disminución del contenido de B en el recubrimiento, ya que se ha demostrado que, en presencia de una fuente de B, se forma la aleación dura Co-B. En nuestro caso, el contenido de B disminuye al incrementar el contenido de SiC en el recubrimiento, por lo tanto, al disminuir el contenido de B en el recubrimiento, la cantidad de especie dura Co-B formada también disminuye y con ello la dureza del recubrimiento.

## **2.5 Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC.**

En recientes años, recubrimientos de aleaciones Ni-P [35, 36] y Ni-B [33, 37,38] ya sea obtenidos por electrodeposición o electroless, con estructuras amorfas o nanocristalinas, han sido propuestos como candidatos a sustituir a los recubrimientos de Cr duro. Diversos estudios han mostrado que los recubrimientos Ni-P y Ni-B son de estructura amorfa en su forma natural y cuando son tratados térmicamente a temperaturas menores a 300 °C. Sin embargo, cuando los recubrimientos son tratados a temperaturas superiores a 300 °C, las fases duras de: fosfito de níquel (Ni<sub>3</sub>P) [39] y níquel-boruro (Ni<sub>3</sub>B) [40] son producidas en los respectivos recubrimientos. Dependiendo de la temperatura de tratamiento térmico, así como de la concentración elemental de la nueva fase (Ni<sub>3</sub>P o Ni<sub>3</sub>B), la dureza de los recubrimientos se incrementa de 850 a 1300 HV [8]. Aunque las aleaciones de Níquel presentan muy buenas características físicas y durabilidad, la EPA tiene clasificado al Níquel como uno de los 14 metales pesados más tóxicos. De esta manera, los recubrimientos de Níquel son una alternativa de corta duración. Recientemente Prado y col. [13] propusieron a los recubrimientos nanocristalinos de Co-P como una alternativa a los recubrimientos de Cr duro, debido a sus propiedades de alta dureza y baja velocidad de desgaste, con la ventaja de que Co no es considerado por la EPA como un metal pesado que afecte negativamente a la salud [10]. También se ha reportado que en la presencia de una fuente de Boro (B) es posible formar la aleación Co-B, que tiende a formar el compuesto intermetálico Co<sub>3</sub>B después de tratar el recubrimiento Co-B a temperaturas en el rango de 200 a 400 °C [41].

En esta sección se analiza el efecto del tratamiento térmico en los recubrimientos Co-B/SiC, sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos.

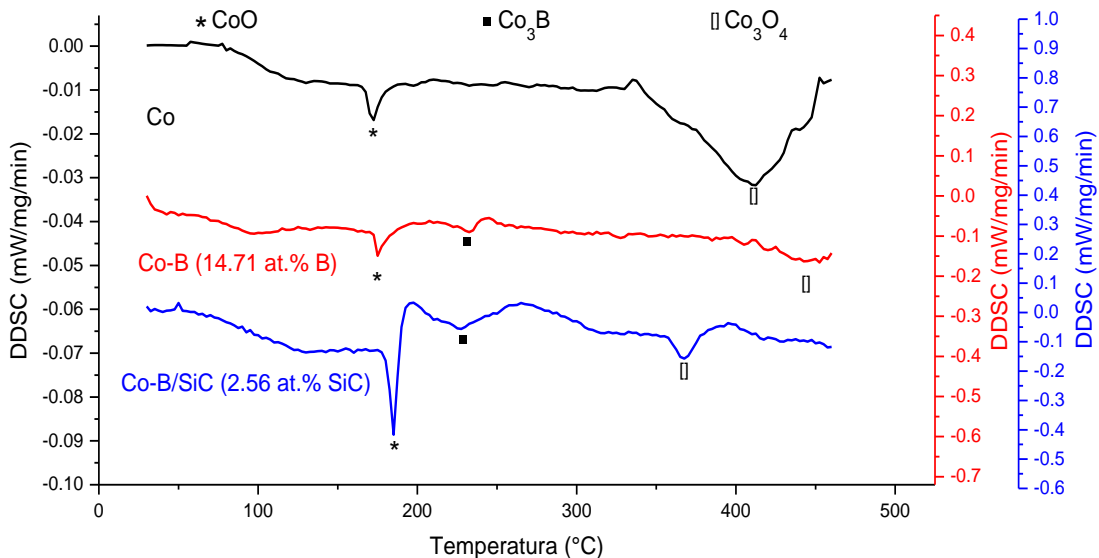
### **2.5.1 Metodología experimental.**

Los recubrimientos compósitos metálicos Co-B/SiC fueron obtenidos en condiciones galvanostáticas, aplicando una densidad de corriente de 8.6 mA cm<sup>-2</sup> por 56 min., a partir de una suspensión coloidal de la siguiente composición: S<sub>0</sub> (= 0.14 M CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O + 2.8 M KCl + 0.32 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.19 M (11.19 g/L) dimetil amina borano (DMAB) + 27.4 mM bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB)) + x gL<sup>-1</sup> SiCP (x = 0.0, 0.15, 0.60, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0).

## 2.5.2 Resultados.

### 2.5.2.a Análisis TGA.

Para estudiar el comportamiento térmico de los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos, se realizaron pruebas termogravimétricas en el rango de temperaturas de 25 °C a 460 °C. La figura 2.23 presenta los gráficos de la primera derivada (DDSC) de la curva DSC para los recubrimientos Co, Co-B (14.71 at. %B) y Co-B/SiC (2.56 at. %SiC). En las tres curvas se observa un primer pico exotérmico entre 175 y 185 °C, el cual es asociado a la formación del óxido de Cobalto (CoO) [42]. Para los recubrimientos que contienen B; Co-B (14.71 at. %B) y Co-B/SiC (2.56 at. %SiC)), un segundo pico exotérmico es observado entre 227 °C y 235 °C, que corresponde a la formación y cristalización de la especie  $\text{Co}_3\text{B}$ . Por último, el pico observado entre 367 °C y 455 °C es atribuido a la formación de la especie  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

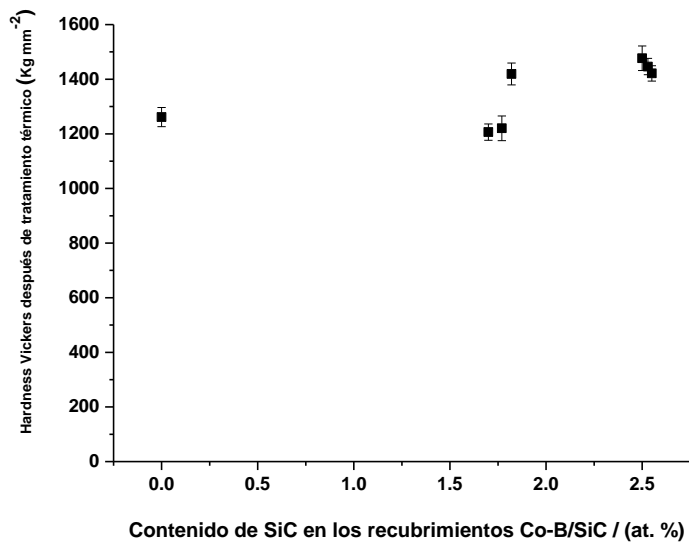


**Figura 2.23** Análisis DDSC de las transiciones de fase para los recubrimientos de: Co, Co-B (14.71 at. %B) y Co-B/SiC (2.56 at. %SiC), en una atmósfera de aire (50 ml/min) y a una velocidad de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>.

A partir del estudio termogravimétrico, se determinó tratar térmicamente a 350 °C durante 1 h. en atmósfera de aire, a los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos.

### 2.5.2.b Efecto del tratamiento térmico sobre las propiedades tribológicas de recubrimientos Co-B/SiC.

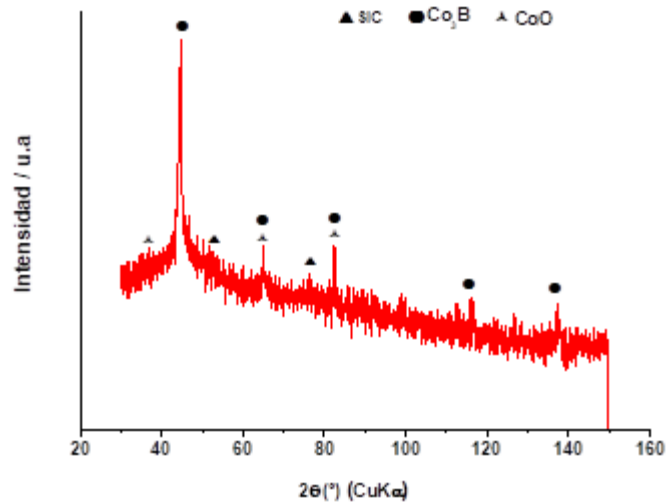
Los recubrimientos Co-B/SiC obtenidos con diferente contenido de porcentaje atómico (at. %) de SiC, fueron tratados térmicamente a 350 °C en atmósfera de aire durante 1 h. Posteriormente se evaluó su dureza, volumen de desgaste y coeficiente de fricción. Los resultados de microdureza son mostrados en la figura 2.24. Como se esperaba, la dureza de los recubrimientos se incrementa considerablemente después de que son tratados térmicamente. Los valores de dureza obtenidos estuvieron en el rango entre 1200 y 1500 HV para el rango de contenido de SiC en los recubrimientos de 0 a 2.56 at. %SiC. Estos resultados demuestran que la oclusión de SiC en la matriz metálica de la aleación Co-B, tiene poca influencia sobre su dureza.



**Figura 2.24** Variación en la dureza de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC en función del contenido de SiC en el recubrimiento, tratados térmicamente a 350 °C en una atmósfera de aire durante 1 hora.

Por lo tanto, el incremento en la dureza es principalmente asociado con la formación y cristalización de la especie intermetálica  $\text{Co}_3\text{B}$ , la cual se forma entre 200 °C y 300 °C, como se demostró en el análisis TGA (ver Fig. 2.23). Esta suposición fue confirmada por análisis XRD de una muestra Co-B/SiC (2.56 at. %SiC) tratada térmicamente a 350 °C en atmósfera de aire, durante 1 h. El difractograma XRD (figura 2.25) muestra que cuando el recubrimiento Co-B/SiC (2.56 at. %SiC) fue tratado térmicamente a 350 °C, un material más cristalino es obtenido. Asimismo, los picos correspondientes a las fases cristalinas  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{CoO}$  aparecen. Un comportamiento similar fue observado en todos los recubrimientos.





**Figura 2.25** Patrón normalizado XRD del recubrimiento compuesto Co-B/SiC después del tratamiento térmico a 350°C: SiC (JCPDS 00-042-1360), Co<sub>3</sub>B (JCPDS 03-065-2414), CoO (JCPDS 00-043-1003).

La tabla 2.5 presenta los valores de volumen de desgaste y coeficiente de fricción ( $\mu$ ) obtenidos a partir del análisis de los recubrimientos Co-B/SiC con diferente contenido de SiC y tratados térmicamente a 350 °C en atmósfera de aire, durante 1 h. Ambos valores decrecen al incrementar el contenido de SiC en los recubrimientos. Adicionalmente, al comparar con los valores obtenidos a partir de los recubrimientos sin tratar térmicamente (ver tabla 2.4), se observa que son similares. Por lo tanto, el tratamiento térmico no tiene una influencia significativa sobre el volumen de desgaste y coeficiente de fricción, los cuales disminuyen principalmente por la presencia de SiC en los recubrimientos. Sin embargo, el tratamiento térmico tiene una gran influencia sobre la dureza, debido a la formación del compuesto intermetálico duro Co<sub>3</sub>B.

**Tabla 2.4** Relación entre el contenido de SiC en los recubrimientos compósitos de Co-B/SiC y el volumen de desgaste y los coeficientes de fricción de los recubrimientos de Co-B/SiC depositados en condiciones galvanostáticas (8,6 mA cm<sup>-2</sup> durante 56 min). Valor obtenido después del tratamiento térmico de los recubrimientos a 350°C por 1 hora.

<b>Concentración de SiC en las suspensiones coloidales (gL<sup>-1</sup>)</b>	<b>SiC en los recubrimientos (at. %)</b>	<b>Pérdida de volumen de desgaste después de T.T. (x10<sup>-7</sup> mm<sup>3</sup> N<sup>-1</sup> m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coefficiente de fricción después de T.T. (μ)</b>
0.00	0	3.82 ± 0.09	0.260 ± 0.03
0.15	1.70	2.72 ± 0.11	0.255 ± 0.01
0.60	1.77	1.32 ± 0.08	0.245 ± 0.03
2.50	1.82	0.93 ± 0.10	0.238 ± 0.03
5.00	2.50	0.44 ± 0.08	0.213 ± 0.08
10.00	2.54	0.35 ± 0.10	0.215 ± 0.02
15.00	2.56	0.19 ± 0.07	0.208 ± 0.01

## 2.6 Bibliografía.

- [1] S. Eskin, O. Berkh, G. Rogalsky, J. Zahavi. Co-W Alloys for Replacement of Conventional Hard Chromium. *Plat. Surf. Finish.* 85 (1998) 79-83.
- [2] A. Hovestad, L.J.J. Janssen. Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix. *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 519-527.
- [3] W. Wang, F-Y. Hou, H. Wang, H-T. Guo. Fabrication and Characterization of Ni-ZrO<sub>2</sub> composite nano-coatings by pulse electrodeposition. *Scripta Materialia*.53 (2005) 613-618.
- [4] Z. Shahri, S.R. Allahkaram. Effect of plating parameters on microstructure and tribological properties of Co-B(hexagonal) nano composite coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 23 (2013) 2929-2938.
- [5] B. Venkataraman, G. Sundararajan, The sliding wear behavior of Al-SiC particulate composites-I. Macrobehaviour. *Acta Mater.* 44 (1996) 451-460.
- [6] A.J Sanchez Egea, V. Martynenko, G. Abate, N. Deferrari, D. Martínez Krahmer, L.N. López de Lacalle. Friction capabilities of graphite-based lubricants at room and over 1400 K temperaturas. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2019.doi.org/10.1007/s00170-019-03290-4.
- [7] Ch. Min-Chieh, G. Ming-Der, K. Shih-Tsung, H. Ya-Ru, W. Shinn-Tyan. The Ni-P-SiC composite produced by electro-codeposition. *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 146-151.
- [8] H. Ogihara, Wang,T. Saji. Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance. *Appl. Surf. Sci.* 296 (2014) 108-113.
- [9] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri. Syntesis and corrosion behavior of electroless Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings. *J. Materials. Sci. Lett.* 17 (1998) 1297-1299.
- [10] J.O. Duruibe, M.O.C. Ogwuegbu, J.N. Egwurugwu. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *Int. J. Phys. Sci.* 2 (2007) 112-118.
- [11] I. Garcia, Fransaer coatings containing micron and submicron SiC particles. *Surf. Coat. Technol.* 148 (2001) 171-178.
- [12] B. Bozzini, C. Martini, P.L. Cavalloti, E. Lanzoni. Relationships among crystallographic structure, mechanical properties and tribological behaviour

of electroless Ni-P(9%)/B<sub>4</sub>C. *Wear.*, 225-229 (1999) 806-813

- [13] R.A. Prado, D. Facchini, N. Mahalanobis, F. Gonzalez, G. Palumbo. Electrodeposition of nanocrystalline cobalt alloy coatings as a hard chrome alternative. In: DoD Corrosion Conference, Gaylord National, Washington DC 2009. USA, (2009) 10-14.
- [14] H. Friedman, O. Eidelman, Y. Feldman, A. Moshkovich, V. Perfiliev, I Rapoport, H. Cohen, A. Yoffe, R. Tenne. Fabrication of self-lubricating cobalt coatings on metal surface. *Nanotechnology.* 18 (2007) 115703-115710.
- [15] A.V. Nguyen, H.J. Schulze, *Colloidal Science of Flotation*, Marcel Dekker, NewYork. (2004).
- [16] H. Chen, S. Ravishankar, R. Farinato, Rotational polymer design for solid–liquid separations in mineral processing applications, *Int. J. Miner. Process.* 72 (2003) 75–86.
- [17] L. Gan, M. Zhou, D. Yang, X. Qiu. Preparation and Evaluation of Carboxymethylated Lignin as Dispersant for Aqueous Graphite Suspension Using Turbiscan Lab Analyzer, *J. Dispers. Sci. Technol.* 34 (2013) 644–650.
- [18] M. G. Puech K, I. Cayré, *FORMULACTION*, Editor, Secod World congress on emulsion, Bordeaux, France (1997) 7.
- [19] R.Vie, N. Azema, J. C. Quantin, E. Touraud, and M. Fouletier, Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particle interactions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 298 (2007) 192–200.
- [20] B. Cerruti, C. de Souza, A. Castellan, R. Ruggiero, E. Frollini. Carboxymethyl lignin as stabilizing agent in aqueous ceramic suspensions. *Ind. Crops. Prod.* 36 (2012) 108–115.
- [21] C.F. Malfati, J.Z. Ferreira, C.T. Oliveira, E.S. Rieder, J.P. Bonino. Electrochemical behavior of Ni-P/SiC composite coatings: Effect of heat treatment and SiC particle incorporation. *Mater. Corros.* 63 (2012) 36–43.
- [22] K.-H. Hou, W.-H. Hwu, S.-T. Ke, M.-D. Ger. Ni-P/SiC composite produced by pulse and direct current plating. *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006) 54–59.
- [23] S.G. González-Arellano, Avilés-Arellano, Ma. R. Luz, J. Manríquez, J. T orres, R.

- Ortega, Y. Meas, G. Trejo, A. Méndez-Albores. Study of the stability of silver particles suspended using Cetylpyridinium Bromide (CPB) as surfactant. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 4 (2015) 809–816.
- [24] B. Bozzini, P.L. Cavallotti, G. Parisi. Corrosion and erosion of electrodeposited Ni-P/B<sub>4</sub>C composites. *Brit. Corros. J.* 36 (2001) 49–55.
- [25] B. Bozzini, N. Lecis, P.L. Cavallotti. Structure and Magnetic properties of nanocrystalline Ni-P prepared by autocatalytic chemical deposition. *J. Phys. IV France* 8 (1998) 371–374.
- [26] A. Martínez-Hernández, Y. Meas, J. Pérez-Bueno, L. Ortiz-Frade, J. Flores-Segura, A. Méndez-Albores, G. Trejo. Electrodeposition of Co-B hard coatings: Characterization and tribological properties. *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 1863–1873.
- [27] T. Lim, J.J. Kim. Effect of B and W contents on hardness of electroless Co alloys thin films. *Korean Chem. Eng. Res.* 56 (2018) 895–900.
- [28] P.C. Fazio, et al., editors. *Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion*. ASTM G99-05. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. Philadelphia: ASTM 2010.
- [29] W. Liping, G. Yan, X. Tao, X. Qunji. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behavior of novel Ni-P graded alloy as alternative to hard Cr deposits. *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 7361–7372.
- [30] K.H. Lee, D.S. Chang, C. Know. Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloys films. *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4538–4543.
- [31] I.R. Aslanyan, J.-P. Bonino, J.-P. Celis. Effect of reinforcing submicron SiC particles on the wear of electrolytic NiP coatings, Part 2: Bi-directional sliding. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 581–589.
- [32] K. Krishnaveni, T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri. Electrodeposited Ni-B coatings: formation and evaluation of hardness and wear resistance. *Mater. Chem. Phys.* 99 (2006) 300–308.
- [33] O.R. Monteiro, S. Murugesan, V. Khabashesku. Electrodeposited Ni-B and Ni-B metal matrix diamond nanocomposite coatings. *Surf. Coat. Technol.* 272 (2015)

291–297.

- [34] L. Benea, P.L. Bonora, A. Berello, S. Martelli. Wear corrosion properties of nanostructured SiC nickel composite coatings obtained by electroplating. *Wear* 249 (2002) 995–1003.
- [35] T. Hoomaert, Z.K. Hua, J.H. Zhang. Hard wear-resistant coatings: A Review, *Proceedings of CIST2008 & ITS-IFTtoMM2008*. (2008) 774-779.
- [36] Y.S. Huang, F.Z. Cui. Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 5416-54187.
- [37] H. Ogihara, K. Udagawa, T. Saji. Effect of Boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B Alloy films. *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 2933-2940.
- [38] J.R. López, P.F. Méndez, J.J. Pérez-Bueno, G. Trejo, G. Stremmsdoerfer, Y. Meas. The Effect of Boron content, crystal structure, crystal size on the hardness and the corrosion resistance of electrodeposited Ni-B coatings. *Int. J. Electrochem. Sci.* 11 (2016) 4231-4244.
- [39] D. Nava, C.E. Dávalos, A. Martínez-Hernández, F. Manríquez, Y. Meas, R. Ortega-Borges. Effects of Heat Treatment on the Tribological and Corrosion Properties of Electrodeposited Ni-P Alloys. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 2670-2681.
- [40] B. Oraon B, C. Majumdar, B. Ghosh. Improving hardness of electroless Ni-B coatings using optimized deposition conditions and annealing. *Mater. Des.* 29 (2008) 1412-1418.
- [41] MIST. Faria, T. Leonardi, G.C. Cowlho, C.A. Nunes, R.R. Avillez. Microstructural characterization of as-cast Co-B alloys. *Mater. Charact.* 58 (2007) 358-362.
- [42] G. Brauer, *Handbook of preparative inorganic chemistry*. 1 (1964) 1859.

### 3 Conclusiones generales.

El objetivo de esta tesis fue obtener, por electrodeposición, recubrimientos compósitos Co-B/SiC con diferente contenido de partículas de SiC ocluidas en la matriz metálica Co-B. La composición, dureza, volumen de desgaste (resistencia al desgaste) y coeficiente de fricción de los recubrimientos antes y después de ser tratados térmicamente a 350 °C en atmosfera de aire, durante 1 h., fueron analizados.

Los resultados mostraron que recubrimientos compósitos Co-B/SiC de composición homogénea fueron obtenidos por electrodeposición usando CTAB como dispersante de partículas SiC en una suspensión coloidal.

Al estudiar la influencia de la concentración de partículas SiC en la suspensión coloidal, sobre la composición de los recubrimientos Co-B/SiC, se observó que la cantidad de partículas SiC ocluidas en el compósito Co-B/SiC incrementó, mientras que el contenido de B disminuyó, al aumentar la concentración de SiC en la suspensión coloidal. La variación en la composición de los recubrimientos afectó sustancialmente sus características físicas. Los recubrimientos Co-B/SiC con alto contenido de B y menor contenido de SiC, presentaron una mayor dureza y menor resistencia al desgaste, mientras que los recubrimientos con menor contenido de B y mayor contenido de SiC presentaron menor dureza y mayor resistencia al desgaste. Por lo tanto, la oclusión de SiC en la matriz metálica incrementa la resistencia al desgaste de los recubrimientos compósitos Co-B/SiC y disminuye el coeficiente de fricción, por lo que las partículas SiC ocluidas actúan como lubricante.

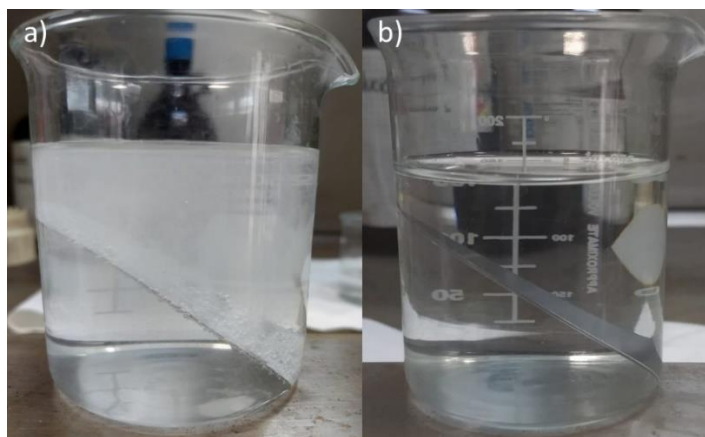
Asimismo, se demostró que el tratamiento térmico a 350 °C en atmosfera de aire, durante 1 h., tiene poca influencia sobre el volumen de desgaste (resistencia al desgaste) y coeficiente de fricción de los recubrimientos Co-B/SiC. Por el contrario, se encontró que el tratamiento térmico tiene una fuerte influencia sobre la dureza de los recubrimientos Co-B/SiC, debido principalmente a la formación del compuesto intermetálico  $\text{Co}_3\text{B}$ . Cuando los recubrimientos fueron tratados térmicamente, la dureza de incrementó considerablemente, obteniendo valores entre 1200 y 1500 HV para los recubrimientos con contenido de SiC en el rango de 0 a 2.56 at. %SiC.

A partir de los resultados obtenidos es posible proponer que los recubrimientos Co-B/SiC pueden ser aplicados para protección contra el desgaste de partes metálicas de maquinaria, siendo una posibilidad para sustituir a los recubrimientos de Cr duro.

## Anexos

### I. Decapado y activado de las placas de acero AISI 1018.

Antes de realizar los electrodepósitos, las placas de acero AISI 1018 se decaparon y activaron. El decapado para todas las placas de acero, se llevó a cabo al sumergir la placa de acero en una solución de ácido clorhídrico al 30% durante 20 minutos (ver figura 1.a), posteriormente se enjuago hasta desprender cualquier residuo del decapado, después se colocó en una solución de ácido clorhídrico al 10% durante 20 segundos para activar la placa (ver figura 1.b) y posteriormente obtener los electrodepósitos.



**Figura 8.** Placa de acero AISI: a) decapándose en HCl 30% y b) activado en HCl 10%.

La figura 2.a muestra la placa de acero AISI 1018 sin el proceso de decapado y activado, mientras que la figura 2.b muestra una placa de acero libre del galvanizado y lista para los recubrimientos compósitos.

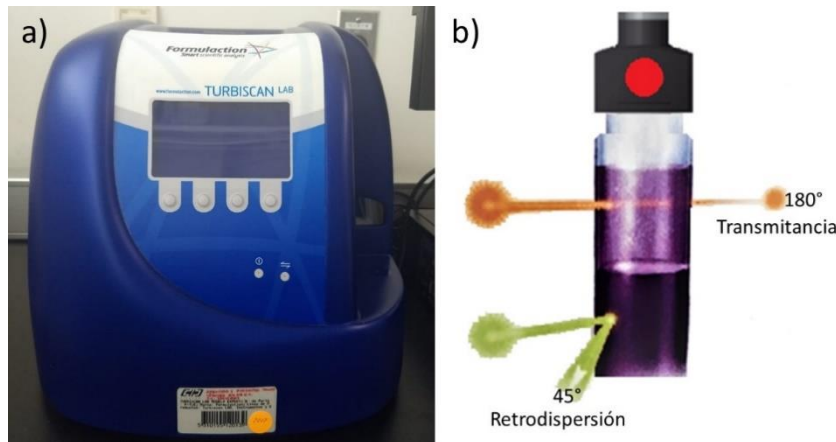


**Figura 9.** Placas de acero AISI: a) Sin limpieza y b) decapada y activada.



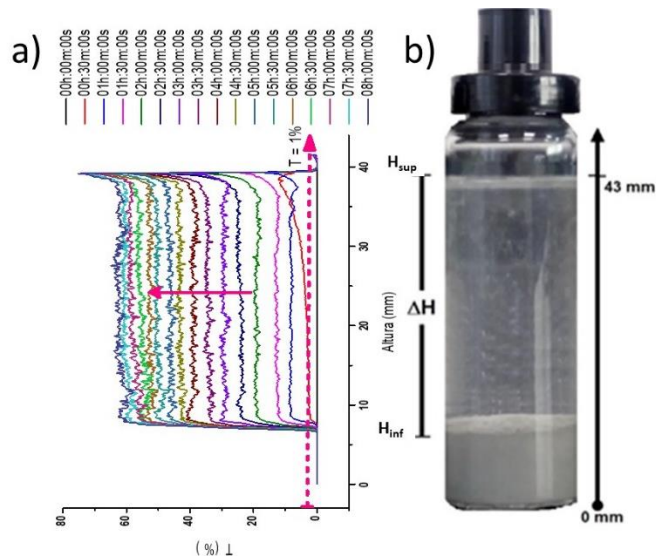
## II. Turbiscan Lab Expert.

Turbiscan Lab Expert como se muestra en la figura 3a es un analizador de estabilidad de suspensiones y/o emulsiones, el cual está fundamentado en la óptica difusiva. Los principales fenómenos presentes en una suspensión que causan la desestabilidad son la floculación y la sedimentación, que son provocados por la repulsión estérica entre las partículas que se encuentran dispersas. Turbiscan realiza las mediciones de estabilidad por medio de los gráficos de transmitancia y retrodispersión, la construcción de los gráficos de transmisión y retro-dispersión se basan en el flujo de fotones (luz infrarroja con  $\lambda = 880\text{nm}$ ), que atraviesan y rebotan sobre la muestra (figura 3.b), el primer haz de luz es capturado por un detector sincrónico ubicado a  $180^\circ$  del cabezal óptico del equipo (medición de transmitancia), mientras que el flujo de fotones disperso hacia atrás es captado por un detector ubicado a  $45^\circ$  del cabezal óptico del equipo (medición de retrodispersión) [1,2].



**Figura 10a)** Equipo Turbiscan Lab Expert y **3b)** fundamento de medición del equipo Turbiscan.

La interpretación de los resultados se muestra en la figura 4a-b [3]. El gráfico 4.a muestra el perfil de transmitancia típico del fenómeno de sedimentación. Donde el eje de las abscisas se observa la altura que ocupa una muestra de 20 ml en un vial de vidrio de la suspensión S ( $S = 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 2.8 \text{ M KCl} + 9.9 \text{ mM C}_{13}\text{H}_{30}\text{NBr} + 10 \text{ gL}^{-1} \text{ SiC}$ ), y en el eje se tiene la transmitancia obtenida del análisis en un periodo de 8 horas, realizando escaneos cada 30 minutos.



**Figura 11a)** Gráfico de % transmitancia de la suspensión S en 8h y **4b)** Vial con la solución S al termino de las 8 h de análisis.

El perfil del fenómeno de sedimentación (figura 4a) muestra como en los primeros instantes de tiempo transcurrido la transmitancia aumenta considerablemente hasta llegar a un 60% de transmitancia en un rango de 7 a 40 mm, lo que indica que esta zona no se encuentran partículas SiC suspendidas, mientras que en el rango de 0 a 7 mm la transmitancia permaneció constante alrededor del 0% de transmitancia durante las 8 horas, indicando que las partículas de SiC se encuentran el fondo del vial (figura 4b).

Por otro lado, Turbiscan permite calcular la velocidad de sedimentación, que es un parámetro hidrodinámico que define el tiempo de vida de un producto coloidal. La ley de Stokes (ecuación 1) da una expresión analítica sobre el flujo de partículas que llegan al fondo del vial, debido a que el comportamiento de las partículas esta dado por medio de los fenómenos de: sedimentación, floculación, coalescencia y cremación [4].

$$V(\Phi, d) = \frac{(p_p - p_c) * g * d^2}{18 * v * p_c} * \frac{(1 - \Phi)}{1 + \frac{4.6\Phi}{(1 - \Phi)^3}} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde:

V= Velocidad de sedimentación (mm/s).

$p_c$ = Viscosidad de fase continua (km/m<sup>3</sup>).

$p_p$ = Viscosidad de fase continua (kg/m<sup>3</sup>).

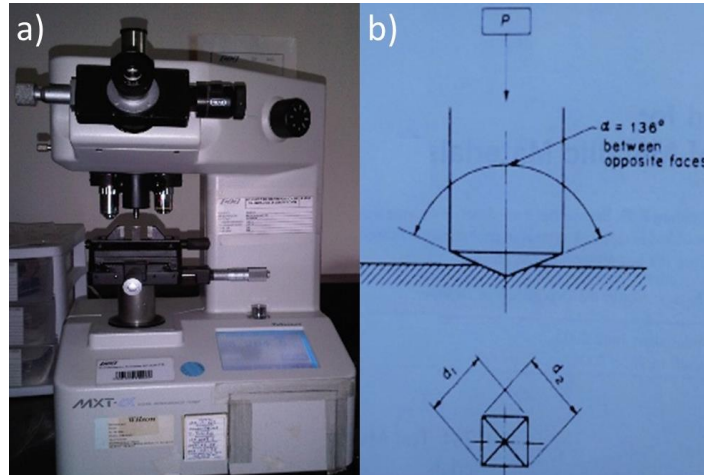
d= Diámetro de la partícula (μm).

$\Phi$ = Fracción de volumen (%).

v= Densidad de fase continua (cP).

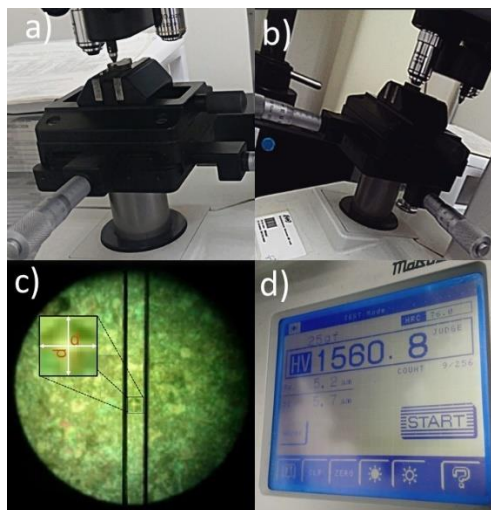
### III. Pruebas de dureza.

Las pruebas de dureza se realizaron en un equipo Matsuzawa MXT-ALFA como se muestra en la figura 5a. La técnica consiste en aplicar una fuerza determinada sobre la superficie del recubrimiento, en la cual, la superficie quedara marcada por una pirámide que penetro un indentador de diamante piramidal de base cuadrada con ángulos iguales de cara a  $136^\circ$ , como se muestra en la figura 5b [5].



**Figura 12a)** Equipo para medir la dureza Matsuzawa MXT-ALFA y **5b)** Fundamento para medir dureza.

Las pruebas de dureza se realizaron utilizando 25 gramos fuerza (gf) por 15 segundos, la indentación del diamante en los recubrimientos se observa en forma piramidal tal como se muestra en la figura 6c.



**Figura 13a)** Indentación sobre la superficie del recubrimiento, **6b)** Microscopio 100x **6c)** Medición de la huella de indentación **6d)** Obtención de la dureza del recubrimiento.

Para obtener la dureza se utiliza un microscopio óptico para medir las diagonales de la pirámide una vez retirada la carga y el mismo equipo da un resultado expresado en Vickers (HV) según la distancia entre las diagonales (ver figuras 6a-d), o bien, conociendo las distancias de la pirámide indentada en el recubrimiento, la dureza se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$HV = 2P \operatorname{sen}(\alpha/2d)/d^2 = 1.8544P/d^2 \quad (\text{ecuación 2})$$

Donde:

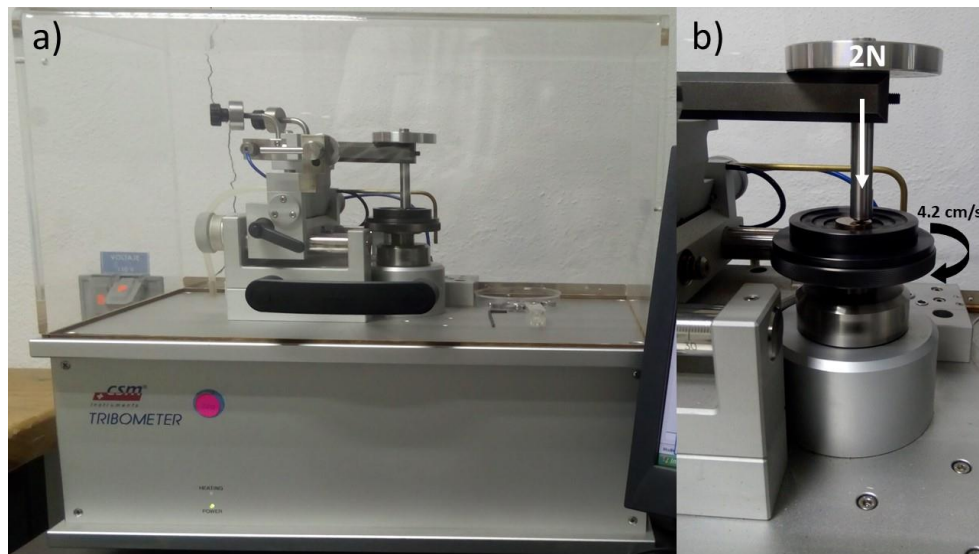
P = Fuerza (Kgf)

d = Promedio de la distancia del diamante indentado (mm).

$\alpha$  = Cara del ángulo del diamante = 136°.

#### IV. Pruebas de desgaste.

Las pruebas de desgaste se realizaron con un tribómetro (CSM TRIBOMETER) como se muestra en la figura 7a-b, en el cual se utilizó una carga de 2N y una velocidad lineal de  $4.2 \text{ cm s}^{-1}$  en una distancia de 300 m. Las pruebas se realizaron en la modalidad ball-on-disk, a temperatura ambiente y sin lubricante, como contra cuerpo se utilizó una bola de carburo de tungsteno de 3500 HV de dureza ubicada a 6 mm del centro de la pieza. Simultáneamente, durante las pruebas de desgaste el equipo obtuvo el coeficiente de fricción para cada prueba.



**Figura 14a)** Tribómetro CSM TRIBOMETER **7b)** Aplicación de la prueba tribológica sobre la superficie del recubrimiento.

El tratamiento de datos se realizó de acuerdo a lo indicado en la norma G99-05 Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on Disk Apparatus [6], los resultados se expresan como el volumen perdido entre la fuerza por unidad de distancia. La ecuación empleada es la siguiente:

$$\text{Volumen removido} = \frac{2\pi R \left\{ \left[ r^2 \sin^{-1} \left( \frac{d}{2r} \right) \right] - \left[ \left( \frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}}{\text{fuerza} * \text{distancia}} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde:

R = el radio de prueba.

d = ancho de la huella de desgaste.

r = radio del balín de WC.

## V. Bibliografía de anexos.

- [1] L. Peng-wei, Y. Dong-jie, L. Hong-ming- Q. Xue-qing. Study on the stability of coal water slurry using dispersión-stability analyzer. Journal of fuel chemistry and technology. 36 (2008) 524 -529.
- [2] Vie R, Azema N, Quantin J.C, Study of suspension settling: A approach to determine suspension classification and particle interactions, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 298 (2007) 192–200.
- [3] González-Arellano S.G, Avilés-Arellano L.M, Manríquez J, et al. Study of the stability of silver particles suspended using Cetylpyridinium Bromide (CPB) as surfactant. Chem. Sci. Rev. Lett. 4 (2015) 809–816.
- [4] G. Linhuo, Z. Mingsong, Y. Dongjjie, Q. Xuequing. Preparation and evaluation of carboxymethylated lignin as dispersant for aqueous grafite suspensi3n using Turbiscan Lab Analyzer. Journal of dispersi3n Science and Tecnology. 34 (2013) 644-650.
- [5] Annual Book of ASTM Standard. E92-82 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials. Vol. 03.01. (2003).
- [6] Fazio, P.C. et al., editors. Annual Book of ASTM Standards, Wear and Erosion; Metal Corrosion. ASTM G99-05. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus. Philadelphia: ASTM 2010.

## VI. Congreso.



# Certificado de Presentaciones

El Comité Organizador tiene el placer de informar que la comunicación,  
aceptada como presentación póster, titulada

## **Electrodeposición y propiedades tribológicas del composito Co-B-SiC.**

S1-P46

por los autores:

Ingeniero Arturo Villa Mondragón  
Dr. Yunny Meas

M. en C. Alma Martínez  
Dr. Raúl Ortega

Dr. José de Jesús. Pérez  
Dr. Gabriel Trejo




ha sido presentada durante el  
**XXIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica**  
del 3 al 8 de Junio de 2018 en Cusco, Perú.

Dr. Adolfo La Rosa-Toro Gómez  
*Presidente de la Comisión Organizadora SIBAE 2018*  
*Sociedad Peruana de Electroquímica*



Article

## Electrodeposition of Co-B/SiC Composite Coatings: Characterization and Evaluation of Wear Volume and Hardness

A. Villa-Mondragón<sup>1</sup>, A. Martínez-Hernández<sup>1</sup>, F. Manríquez<sup>1</sup>, Y. Meas<sup>1</sup>, J. J. Pérez-Bueno<sup>1</sup> , Francisco J. Rodríguez-Valadez<sup>1</sup>, J.C. Ballesteros<sup>2</sup>, J. Morales-Hernández<sup>1</sup> , Alia Méndez-Albores<sup>3</sup> and G. Trejo<sup>1,\*</sup> 

<sup>1</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Sanfandila, Pedro Escobedo C.P. 76703, Querétaro, Mexico; avilla@cideteq.mx (A.V.-M.); marheralma@gmail.com (A.M.-H.); fmanriquez@cideteq.mx (F.M.); yunnymeas@cideteq.mx (Y.M.); jperez@cideteq.mx (J.J.P.-B.); frodriguez@cideteq.mx (F.J.R.-V.); jmorales@cideteq.mx (J.M.-H.)

<sup>2</sup> Universidad Politécnica de Lázaro Cárdenas (UPLC), Laboratorio de Sustentabilidad Energética, Avenida Galeanas S/N, Colonia Las 600 Casas, Lázaro Cárdenas C.P. 60950, Michoacán, Mexico; jballesteros\_pacheco@yahoo.com.mx

<sup>3</sup> Science Institute-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad Universitaria Puebla, Puebla 72530, Mexico; alia.mendez@correo.buap.mx

\* Correspondence: gtrejo@cideteq.mx

Received: 8 March 2019; Accepted: 9 April 2019; Published: 25 April 2019



**Abstract:** In this research work, Co-B/SiC composite coatings were synthesized by electrochemical deposition from colloidal suspensions with different content of SiC. The Co-B/SiC films obtained were heat treatment at 350 °C. The composition, morphology, and structure of the Co-B/SiC composite coatings were analyzed using glow discharge spectrometry (GDS), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy-dispersive spectroscopy (EDS), and X-ray diffraction (XRD). Hardness and tribological properties were also studied. The results showed that an increase in the SiC concentration in the colloidal suspensions resulted in both an increase in the SiC content and a decrease in the B content in the obtained Co-B/SiC coatings. The Co-B/SiC coatings were adherent, glossy, and soft, and exhibited a homogeneous composition in all thicknesses. Besides, an increase in the SiC particle content of the Co-B/SiC composite coating from 0 to 2.56 at.% SiC reduced the hardness of the film from 680 to 360 HV and decreased the wear volume values from 1180 to 23  $\mu\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ , respectively (that is, the wear resistance increased). Moreover, when the Co-B/SiC coatings with SiC content ranging from 0 to 2.56 at.% SiC were subjected to a heat treatment process, the obtained coating hardness values were in the range of 1200 to 1500 HV, and the wear volume values were in the range of 382 to 19  $\mu\text{m}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ .

**Keywords:** Co-B/SiC composite coatings; electrodeposition; hard coatings; wear volume