



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA**

ÉCOLE CENTRALE DE LYON



**“RECUBRIMIENTOS MONOCAPA Y MULTICAPAS FUNCIONALES, A
BASE DE NÍQUEL, ELABORADOS POR TÉCNICAS DE
ELECTRODEPÓSITO Y DE DEPÓSITO QUÍMICO DINÁMICO (DCP)”**

**“REVÊTEMENTS MONOCOUCHE ET MULTICOUCHES
FONCTIONNELS À BASE DE NICKEL, ÉLABORÉS PAR DES
TECHNIQUES ÉLECTROCHIMIQUES ET DÉPÔT CHIMIQUE
DYNAMIQUE (DCP)”**

TESIS PRESENTADA Y SUSTENTADA POR:

THÈSE PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PAR:

M. en EQ. JUAN RAMÓN LÓPEZ LÓPEZ

PARA OBTENER EL GRADO DE / POUR OBTENIR LE GRADE DE:

**DOCTORADO EN ELECTROQUÍMICA
DOCTEUR DE L'ÉCOLE CENTRAL LYON**

Discipline: Génie de Matériaux

**Réferi/Rapporteur
Réferi/Rapporteur**

**M. J. MARTINEZ VEGA
M. E. CHAINET
M. G. TREJO CÓRDOVA
M. J. J. PÉREZ BUENO
M. S. BERNAYOUN
M. S. STREMSDOERFER
M. Y. MEAS VONG
M. G. STREMSDOERFER**

**Professeur
Docteur
Professeur
Professeur
Professeur
Ingénieur
Professeur
Professeur**

**Centro de Investigación y Desarrollo
Tecnológico en Electroquímica**

**École Centrale de Lyon- Laboratoire de Tribologie et
Dynamique des Systèmes**

REALIZADA POR / EFECTUÉE PAR
M. en EQ. JUAN RAMÓN LÓPEZ LÓPEZ

DIRIGIDA POR / DIRIGÉ PAR:
PROF. YUNNY MEAS VONG y PROF. GUY STREMSDOERFER
SUPERVISADA POR / SUPERVISÉE PAR:
PROF. GABRIEL TREJO CÓRDOBA

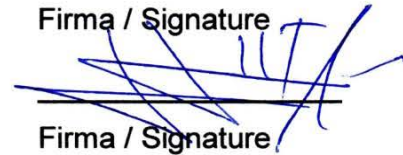
JURADO / JURY:

Prof. Stéphane Benayoun



Firma / Signature

Prof. Juan Martinez Vega (Réferi / Rapporteur)



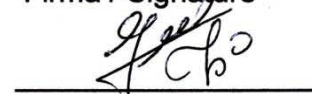
Firma / Signature

Dr. Eric Chainet (Réferi / Rapporteur)




Firma / Signature

Prof. Gabriel Trejo Córdoba



Firma / Signature

Prof. José de Jesús Pérez Bueno



Firma / Signature

Ing. Samuel STREMSDOERFER



Firma / Signature

Prof. Yunny Meas Vong



Firma / Signature

Prof. Guy STREMSDOERFER



Firma / Signature

Resumen

En este trabajo de tesis se investiga la elaboración de recubrimientos monocapa (una sola capa) y multicapas a base de níquel mediante el empleo de técnicas vía húmeda (electrodeposición y depósito químico dinámico). El objetivo principal es de obtener un recubrimiento con alta dureza (superior a 500 HV) y buena resistencia a la corrosión (superior a 500 h en cámara salina), en base a los requerimientos de la industria aeronáutica, principalmente el grupo SAFRAN.

En la primera parte de esta tesis se estudia la elaboración de recubrimientos de Ni mediante el empleo de la técnica de electrodeposición. A partir de un baño electrolítico de sulfamato con diferente concentración de samario, se puede obtener un recubrimiento con alta resistencia a la corrosión. En tanto que el uso de un baño electrolítico con el aditivo dimetil amina borano (DMAB) permite obtener un recubrimiento con alta dureza.

La elaboración de recubrimientos multicapas mediante el uso alternado de dos baños electrolíticos de composiciones diferentes, permite aprovechar las propiedades individuales de cada depósito. Así se elaboró un recubrimiento multicapa acero/Ni(Sm)/Ni-B, para aprovechar la buena resistencia a la corrosión de una capa de Ni obtenida a partir de un baño con samario y la dureza elevada de un recubrimiento Ni-B.

Por otra parte, mediante el empleo de la técnica de depósito químico dinámico (JetMetal) fue posible obtener recubrimiento Ni-B con alta dureza y un recubrimiento compuesto Ni-B-PTFE con buenas propiedades tribológicas.

Finalmente se elaboró un recubrimiento multicapa acero/Ni(Sm)/NiB-SDS/NiB-PTFE mediante el empleo combinado de la técnica de electrodeposición y la técnica de depósito químico dinámico, que presenta una muy alta resistencia a la corrosión, una alta dureza y un bajo coeficiente de fricción.

Palabras clave: Electrodeposición de Ni, depósito químico dinámico, resistencia a la corrosión, dureza, recubrimientos Ni-B, recubrimientos multicapas.

Résumé

Dans ce travail de thèse on étudie le développement de revêtements monocouches (simple couche) et multicouches à base de nickel en utilisant des techniques humides (électrodéposition et dépôt chimique dynamique). L'objectif principal est d'obtenir un revêtement d'une dureté élevée (supérieure à 500 HV) et une bonne résistance à la corrosion (plus de 500 heures en brouillard salin), sur la base des exigences de l'industrie aéronautique, principalement le groupe SAFRAN.

Dans la première partie nous présentons le développement de revêtements de Ni par la technique d'électrodéposition. À partir d'un bain électrolytique de sulfamate avec différentes concentrations de samarium, nous avons obtenu un revêtement avec une résistance à la corrosion élevée. L'utilisation d'un bain électrolytique avec un additif de diméthyle amine borane (DMAB) conduit à un revêtement avec une dureté élevée.

Ainsi, nous avons préparé un revêtement multicouche acier/Ni (Sm)/Ni-B, pour obtenir un dépôt avec bonne résistance à la corrosion (proportionné par la couche de Ni électrolytique obtenu à partir d'un bain avec samarium) et une dureté élevée (proportionné pour la couche Ni-B électrolytique).

En outre, en employant la technique de dépôt chimique dynamique (JetMetal) on a obtenu un revêtement de Ni-B ayant une dureté élevée et un revêtement composite de Ni-B-PTFE avec de bonnes propriétés tribologiques.

Finalement nous avons élaboré un revêtement multicouche acier /Ni (Sm)/NiB-SDS/NiB-PTFE à partir des technologies de dépôt électrochimique et la technique JetMetal, le revêtement obtenu présente une bonne résistance à la corrosion, une dureté élevée et un faible coefficient de frottement.

Mots-clés: Ni électrolytique, dépôt chimique dynamique, résistance à la corrosion, dureté, revêtements Ni-B, revêtements multicouches.

Abstract

In this thesis work we investigate the development of monolayer coatings (single layer) and nickel-based multilayers by using wet techniques (electrodeposition and dynamic chemical deposition). The main objective is to obtain a coating with high hardness (above 500 HV) and good corrosion resistance (over 500 hours in salt spray), based on the requirements of the aviation industry, mainly the SAFRAN group.

The first part of this thesis examines the development of Ni coatings by using electrodeposition technique. From an electrolytic sulfamate bath with different samarium concentrations, can be obtained coatings with high resistance to corrosion, while the use of an electrolytic bath with dimethyl amine borane (DMAB) leads to a coating with high hardness.

The development of multilayer coatings in an alternated way using two electrolytic baths (with different composition), was realized to take advantage of the individual properties of each deposit. Thus the steel/Ni (Sm)/Ni-B multilayer coating was obtained, in order to be use the good corrosion resistance of Ni layer obtained from a bath with samarium and the high hardness of a Ni-B coating.

On the other hand, by employing the dynamic chemical deposition technique (JetMetal), Ni-B coating with high hardness and a composite coating Ni-B-PTFE with good tribological properties could be obtained.

Finally, a multilayer coated steel/Ni(Sm)/NiB-SDS/NiB-PTFE was developed by combining the electroplating technology and dynamic chemical deposition technique, the obtained coating showed good corrosion resistance, high hardness and a low friction coefficient.

Keywords: Ni electroplating, dynamic chemical deposition, corrosion resistance, hardness, Ni-B coatings, multilayer coatings.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y en la Ecole Centrale de Lyon bajo la dirección del

Prof. Yunny Meas Vong y Prof. Guy STREMSDOERFER

y la supervisión del

Prof. Gabriel Trejo Córdoba

Ce travail a été réalisé en co-tutelle entre le Centro de Investigación y Desarrollo tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) et l'Ecole Centrale de Lyon sous la direction de

Prof. Yunny Meas Vong et Prof. Guy STREMSDOERFER

et la supervision de

Prof. Gabriel Trejo Córdoba

Este trabajo lo dedico de manera especial a las siguientes personas que son parte fundamental en mi vida:

A mis padres, Adelaida y Leonardo a quienes debo mis logros y todo lo que soy. Gracias por su amor, comprensión y apoyo en todas las etapas de mi vida.

A mi esposa Perla por brindarme tu amor, comprensión y aceptarme como tu compañero de toda la vida para compartir nuestros logros y cumplir nuestros sueños.

A mi hija Fernanda, eres mi pequeño-gran motivo por el cual superarme cada día y brindarte lo mejor de mí, te amo pequeña.

A mis hermanos: Joel[†], Lupita, Arturo, Leonardo y María, gracias por su apoyo incondicional y por ser los mejores hermanos.

A mi familia política: Sra. Mari y Doña Gloria, gracias por su cariño y apoyo durante toda esta travesía.

A mi gran Familia: Tíos, primos y abuelos[†], que de alguna forma han contribuido en mi vida.

Agradecimientos

Remerciements

Al gobierno de México, a través del consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado, así como los gastos correspondientes del Programa de de Cooperación de Posgrado Francia-México (PCP).

Al gobierno de Francia, a través del Ministerio Nacional de educación, de Enseñanza superior y de Investigación por la beca asignada durante mi estancia en Francia.

Al Programa de de Cooperación de Posgrado Francia-México (PCP) y a sus coordinadores en ambos países.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y a la École Centrale de Lyon por la oportunidad de realizar mis estudios de doctorado en sus instalaciones, por todas las experiencias recibidas durante el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad Autónoma de Sinaloa por su confianza y apoyo económico para la realización de la tesis doctoral.

A M. Samuel Stremstoerfer por proporcionarme la confianza de poder trabajar en la Compañía que atinadamente dirige; JetMetal Technologies y por permitirme el uso de equipo y de las instalaciones del laboratorio.

A mis directores de tesis Dr. Yunny Meas Vong y Dr. Guy Stremstoerfer por brindarme su voto de confianza para la realización del presente trabajo, gracias por permitirme aprender de ustedes, por compartirme sus experiencias, por su invaluable apoyo y por motivarme en todo momento durante esta etapa de mi vida.

A mi comité tutorial, por sus observaciones y atinados comentarios a lo largo de estos tres años, los cuales me permitieron mejorar en todos los sentidos.

A los miembros del jurado de mi examen de grado, por su tiempo y dedicación en la revisión de la presente tesis, sin duda sus sugerencias permitieron mejorar en gran medida la presentación y discusión de resultados.

Al Dr. Gabriel Trejo Córdova, Dr. José de Jesús Pérez Bueno y Dr. René Antaño López por su orientación en el desarrollo del trabajo experimental, la interpretación y el análisis de resultados, por todas sus ideas y sugerencias.

Al personal de CIDETEQ, especialmente al departamento de microscopia y análisis químico por todo su apoyo para la realización de pruebas de SEM, Dureza, Cámara Salina, Espesor y Composición Química.

Al laboratorio LTDS por realizar tan amablemente las pruebas de caracterización de superficies (SEM, EDAX, ángulo de contacto, dureza, etc.).

A mis compañeros de JetMetal Technologies, por la oportunidad de crecer junto con ustedes, llevarme maravillosas experiencias y sobre todo grandes amistades.

A Mme. Christiane Stremsdoerfer y su apreciable familia, por permitirme entrar en su cálido hogar, por todas sus atenciones, por sus deliciosas comidas y cenas, me hicieron sentir como en casa.

A Edouard y Manuel por su apoyo recibido durante el arduo trabajo de laboratorio en mis estancias en Francia, pero sobre todo por brindarme su amistad.

A mis amigos Profe Nacho y Doris por su confianza y apoyo incondicional.

Introducción general	1
Introduction générale	5
Résumé Chapitre I	9
Capítulo I. Marco teórico	11
I.1 Introducción	
I.2 Recubrimientos de cromo y perspectivas de sustitución	
I.2.1 Propiedades principales de recubrimientos de cromo y sus aplicaciones	12
I.2.2 Posibles alternativas de sustitución a los recubrimientos de cromo	14
I.3 Generalidades de las técnicas de elaboración de recubrimientos mediante vía húmeda	
I.3.1 Introducción	19
I.3.2 Técnica de electrodeposición	20
I.3.2.1 Principios fundamentales	20
I.3.2.2 Cálculos básicos empleados en electrodeposición	21
I.3.2.3 Composición de baños electrolíticos empleados para electrodeposición de Ni	
I.3.2.3.1 Baño tipo Watts	23
I.3.2.3.2 Baño Watts duro	24
I.3.2.3.3 Baño a base de sulfamatos	25
I.3.2.3.4 Baño a base de cloruros	25
I.3.2.3.5 Baño a base de fluoboratos	26
I.3.2.4 Mecanismo de electrodeposición de Ni	26
I.3.3 Técnica de electroless	27
I.3.3.1 Principios fundamentales	28
I.3.3.2 Composición de los baños de electroless empleados para depósitos de Ni	29
I.3.3.2.1 Baños a base de hipofosfito	30

I.3.3.2.2 Baños a base de borohidruro (BH ₄ ⁻)	31
I.3.3.2.3 Baños a base de dimetilamina borano (DMAB)	33
I.3.3.2.4 Baños a base de Hidracina (N ₂ H ₄)	34
I.3.4 Técnica de Depósito químico dinámico (JetMetal™)	35
II.3.4.1 Principios fundamentales	35
II.3.4.2 Obtención de recubrimientos Ni-B	37
I.4 Conclusiones del capítulo	38
I.5 Referencias	38
Hipótesis	42
Objetivos	42
Hypothèse	44
	44
Objectifs	
Capítulo II. Desarrollo experimental	
II.1 Preparación del sustrato de acero	
II.1.1 Desengrase alcalino	46
II.1.2 Ataque ácido	46
II.2 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Ni con samario y elaboración de recubrimientos	
II.2.1 Preparación del baño electrolítico	47
II.2.2 Elaboración de recubrimientos de Ni	47
II.3 Estudio electroquímico efecto de samario en la electrodeposición de Ni	48
II.3.1 Estudio por voltametría cíclica	49
II.3.2 Estudio por impedancia electroquímica	49
II.4 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Cu y elaboración de recubrimientos multicapa Ni/Cu	49
II.4.1 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Cu	50
II.4.2 Procedimiento de elaboración de recubrimientos multicapas Ni/Cu	50
II.5 Elaboración de recubrimientos por la técnica JetMetal	
II.5.1 Elaboración de Recubrimientos Ni-B (JetMetal)	51
II.5.2 Elaboración de Recubrimientos de Cu (JetMetal)	52
II.5.3 Elaboración de Recubrimientos multicapa Ni/Cu (JetMetal)	52

II.6 Caracterización de los recubrimientos	
II.6.1 Pruebas de corrosión	53
II.6.1.1 Curvas de polarización	53
II.6.1.2 Impedancia electroquímica	54
II.6.1.3 Pruebas en cámara salina	54
II.6.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM) y difracción de rayos X (DRX)	55
II.6.3 Medición de microdureza Vickers	55
II.7 Referencias	57
Résumé Chapitre III	58
Capítulo III. Desarrollo de un recubrimiento electrolítico a base de níquel empleando un baño de sulfamatos	
III.1 Introducción	60
III.2 Elaboración de un recubrimiento multicapa Ni/Cu a partir de un baño electrolítico	
III.2.1 Procedimiento de elaboración	61
III.2.1.1 Baño electrolítico de Ni	61
III.2.1.2 Baño electrolítico de Cu	63
III.2.1.3 Elaboración de multicapas Ni/Cu	65
III.2.2 Caracterización de los recubrimientos	
III.2.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión	66
III.2.2.1.1 Estudio por curvas de polarización e impedancia electroquímica	66
III.2.2.1.2 Pruebas en cámara salina	71
III.2.2.2 Morfología	73
III.2.2.3 Determinación de la dureza	75
III.2.3 Conclusiones	76
III.3 Elaboración de un recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño electrolítico con samario (III)	
III.3.1 Procedimiento de elaboración	77
III.3.2 Caracterización de los recubrimientos	79
III.3.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión	79
III.3.2.1.1 Estudio por curvas de polarización e impedancia electroquímica	79
III.3.2.1.2 Pruebas en cámara salina	83
III.3.2.2 Microestructura y morfología de recubrimientos	84

III.3.2.3 Evaluación de la dureza	88
III.3.3 Efecto de la adición de samario en el proceso de electrodeposición de Ni	
III.3.3.1 Estudio por voltametría cíclica	89
III.3.3.2 Estudio por impedancia electroquímica	92
III.3.4 Conclusiones	95
III.4 Elaboración de un recubrimiento Ni-B con alta dureza (efecto adición de DMAB)	
III.4.1 Procedimiento de elaboración	96
III.4.2 Caracterización de los recubrimientos	98
III.4.2.1 Composición en boro y evaluación de la dureza en los recubrimientos	98
III.4.2.2 Microestructura y morfología de recubrimientos Ni-B obtenidos por electrodeposición	100
III.4.2.3 Efecto del tratamiento térmico	104
III.4.2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión	107
III.4.2.4.1 Estudio por curvas de polarización	107
III.4.2.4.2 Pruebas en cámara salina	108
III.4.3 Conclusiones	110
III.5 Elaboración de un recubrimiento de Ni a partir de un baño electrolítico con Sm⁺³ y DMAB	
III.5.1 Procedimiento de elaboración	111
III.5.2 Caracterización	
III.5.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión	112
III.5.2.1.1 Estudio por curvas de polarización	112
III.5.2.1.2 Pruebas en cámara salina	113
III.5.2.2 Morfología de los recubrimientos	114
III.5.2.3 Evaluación de la dureza	115
III.5.3 Conclusiones	116
III.6 Elaboración de un recubrimiento multicapa Ni (Sm)/Ni-B	
III.6.1 Procedimiento de elaboración	117
III.6.2 Caracterización	
III.6.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión	118
III.6.2.1.1 Estudio por curvas de polarización	118
III.6.2.1.2 Pruebas en cámara salina	119
III.6.2.2 Corte transversal del recubrimiento	120

III.6.2.3 Evaluación de la dureza	121
III.6.3 Conclusiones	122
III.7 Conclusiones del capítulo III	122
III.8 Referencias	123
Résumé Chapitre IV	127
Capítulo IV. Desarrollo de un recubrimiento a base de NiB mediante la técnica de depósito químico dinámico (DCP)	
IV.1 Introducción	130
IV.2 Elaboración de un recubrimiento Ni-B clásico (sin aditivos) mediante el proceso JetMetal	
IV.2.1 Procedimiento de elaboración	131
IV.2.2 Caracterización de los recubrimientos	132
IV.2.2.1 Morfología de recubrimientos Ni-B (JetMetal)	132
IV.2.2.2 Dureza de recubrimientos Ni-B elaborados por JetMetal	133
IV.2.2.3 Resistencia a la corrosión de un recubrimiento Ni-B (JetMetal)	133
IV.2.3 Conclusiones	133
IV.3 Efecto de la incorporación de SDS y del pH de la disolución oxidante sobre la elaboración de recubrimientos Ni-B (Jetmetal)	
IV.3.1 Procedimiento de elaboración	134
IV.3.2 Caracterización de los recubrimientos	136
IV.3.2.1 Medición de la dureza	136
IV.3.2.2 Morfología y microestructura de recubrimientos Ni-B	137
IV.3.3 Conclusiones	138
IV.4 Efecto de la incorporación de aditivos orgánicos e inorgánicos en la resistencia a la corrosión de un recubrimiento Ni-B (Jetmetal)	
IV.4.1 Composición de disoluciones utilizadas para la elaboración de recubrimientos Ni-B en presencia de aditivos orgánicos e inorgánicos	138
IV.4.2 Caracterización de los recubrimientos	139
IV.4.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión (pruebas en cámara salina)	139
IV.4.2.2 Morfología de recubrimientos Ni-B	141
IV.4.3 Conclusiones	142
IV.5 Elaboración de recubrimientos multicapas Ni-B/Cu mediante la técnica Jetmetal™ y su efecto en la resistencia a la corrosión	
IV.5.1 Procedimiento de elaboración	142

IV.5.2 Caracterización de los recubrimientos	144
IV.5.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión (pruebas en cámara salina)	144
IV.5.3 Conclusiones	145
IV.6 Elaboración de un recubrimiento Ni-B-PTFE mediante la técnica JetMetal	
IV.6.1 Procedimiento de elaboración	147
IV.6.2 Caracterización del recubrimiento	148
IV.6.2.1 Determinación de la concentración de PTFE en los depósitos obtenidos	148
IV.6.2.2 Morfología de recubrimientos Ni-B-PTFE	149
IV.6.2.3 Evaluación del ángulo de contacto	149
IV.6.2.4 Dureza y coeficiente de fricción de un recubrimiento Ni-B-PTFE (JetMetal)	150
IV.6.3 Conclusiones	151
IV.7 Elaboración de un recubrimiento multicapas combinando electrodeposición y DCP (Ni-Sm electrolítico/NiB-SDS/ NiB-PTFE)	
IV.7.1 Caracterización del recubrimiento	151
IV.7.1.1 Medición de la dureza	151
IV.7.1.2 Conclusiones	152
IV.8 Conclusiones del capítulo IV	153
VI.9 Referencias	154
Conclusiones generales	156
Conclusions générales	159
Anexos	
Annexes	
Anexo I Efecto del ácido bórico en el proceso de electrodeposición de Ni a partir de un baño electroquímico de sulfamatos	161
Anexo II Mojabilidad (ángulo de contacto) y caracterización	172

Lista de figuras

Liste des figures

Figura 1.1 Esquema simplificado de una celda electrolítica mostrando sus componentes principales.

Figura 1.2. Esquema simplificado del sistema utilizado para el proceso de electroless.

Figura 1.3 Estructura de los agentes reductores comúnmente usados en el proceso de electroless.

Figura 1.4 Esquema representativo del proceso depósito químico dinámico (DCP). F_r = fuerza debido a la viscosidad, F_g = fuerza de gravedad, F_a = fuerza de adsorción.

Figura 2.1. Celda electrolítica empleada para elaboración de electrodepositos de Ni.

Figura 2.2. Esquema experimental utilizado para realizar el estudio electroquímico por voltametría cíclica e impedancia electroquímica.

Figura 2.3. Procedimiento para elaboración de multicapas Ni/Cu.

Figura 2.4. Esquema del proceso de metalización mediante la técnica JetMetal.

Figura 2.5. Procedimiento para elaboración de multicapas Ni/Cu mediante la técnica JetMetal.

Figura 2.6 Celda de vidrio de tres electrodos marca PAR (K0235) utilizada para realizar las pruebas de de corrosión.

Figura 2.7 Esquema general del funcionamiento de la cámara de niebla salina.

Figura 2.8 Representación de una huella realizada con un indentador de forma piramidal con base cuadrada.

Figura 3.1 Imagen SEM (500X) de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño de sulfamatos con la siguiente concentración: 400 g/L de $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 40 g/L de H_3BO_3 , 6 mL/L tensoactivo AA y diferente pH; a) pH= 4 , b) 2, c) 1.5.

Figura 3.2 Resultados obtenidos durante la deposición de Cu en una celda Hull utilizando un baño un baño electrolítico de sulfamato con la siguiente composición: 153 g/L $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 20 g/L H_3BO_3 , pH=1.5, 2, 2.5, 3.0. T=25 °C, i= 1 A, t=10 min, agitación con aire.

Figura 3.3 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni y Cu obtenidos de los baños electrolíticos y las condiciones de operación indicadas en las tablas 3.2 y 3.3. Espesores determinados por corte metalografico.

Figura 3.4 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepositos de Ni y Cu: Ni (— • —), Cu (•••), Ni puro (— —), Ni/Cu3 (— —) y Ni/Cu7 (— • —).

Figura 3.5 Curvas de polarización para el recubrimiento de cobre indicando las diferentes etapas de disolución en una solución de NaCl 5 %.

Figura 3.6 Diagramas de Nyquist obtenidos para electrodepósitos de Ni, Cu y Ni/Cu multicapas en una disolución de NaCl 5 %. Ni (○), Cu (◇), Ni puro (X), Ni/Cu3 (□) y Ni/Cu7 (△). Datos simulados a partir del circuito equivalente (—).

Figura 3.7 Circuitos equivalentes utilizados para simular los espectros de impedancia de recubrimientos de Ni y multicapas Ni/Cu (a) y depósitos de Cu (b).

Figura 3.8 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina (tiempo en que falla el recubrimiento en función del tipo de recubrimiento). Indicando el espesor total del recubrimiento.

Figura 3.9 Imagen de las muestras después de pruebas de cámara salina. a) Ni, b) Cu, c) Ni/Cu3, d) Ni/Cu3b, e) Ni/Cu7.

Figura 3.10 Tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función del espesor de un depósito de Cu elaborado sobre una subcapa de 1.1 μm de Ni.

Figura 3.11 Imagen SEM de la superficie (5000X) de los recubrimientos preparados: a) Cu, b) Ni, c) Ni/Cu3 y d) Ni/Cu7.

Figura 3.12 Imagen SEM de la superficie (5000X) del corte transversal de un recubrimiento tipo Ni/Cu7.

Figura 3.13 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni, Cu y multicapas Ni/Cu. Indicando el espesor total del recubrimiento.

Figura 3.14 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la composición (24.6 mM Sm^{+3}) y las condiciones de operación indicadas en las tabla 3.7 (•••). Los espesores fueron obtenidos por un corte metalografico del depósito.

Figura 3.15 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepósitos de Ni preparados a partir de un baño electrolítico con diferente concentración de Sm^{+3} : 0 mM (— •• — ; 0), 2.7 mM (••••; 1), 8.2 mM (— • — ; 2), 24.6 mM (— — ; 3).

Figura 3.16 a) Diagramas de Nyquist obtenidos en una disolución de NaCl 5 % para electrodepósitos de Ni preparados a partir de un baño electrolítico con diferente concentración de Sm^{+3} : 0 mM (○, 0), 2.7 mM (◇, 1), 8.2 mM (△, 2), 24.6 mM (□, 3). Datos simulados a partir del circuito equivalente (—). b) circuito equivalente empleado para simulación de los espectros de impedancia.

Figura 3.17 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina, para un depósito de aproximadamente 9 μm de espesor, indicando el tiempo en que falla el recubrimiento en función de la concentración de Sm^{+3} adicionado al baño electrolítico.

Figura 3.18 Imagen de las muestras después de pruebas de cámara salina. a) 0 mM Sm^{+3} , b) 2.7 mM Sm^{+3} , c) 8.2 mM Sm^{+3} , d) 24.6 mM Sm^{+3} .

Figura 3.19 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina en función del espesor de recubrimientos obtenidos a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de Sm^{+3} . Espesor estimado de la cinética de depósito a partir del tiempo de elaboración.

Figura 3.20 Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos de Ni; a) 0 mM de Sm^{+3} y b) 24.6 mM de Sm^{+3}

Figura 3.21 Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos de Ni, obtenidos a partir de una disolución con 24.6 mM de Sm^{+3} , después de exposición en cámara salina: a) 0 h, b) 96 h y c) 240 h.

Figura 3.22 Imagen SEM de la superficie (10000X) y del corte transversal (5000X) para electrodepósitos de Ni obtenidos a partir de un baño en ausencia y en presencia de samario (III); a) Superficie de Ni en ausencia de Sm^{+3} , b) superficie de Ni con 24.6 mM de Sm^{+3} , c) corte transversal de Ni ausencia de Sm^{+3} , d) corte transversal de Ni con 24.6 mM de Sm^{+3} .

Figura 3.23 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño con una concentración de 0 mM de Sm^{+3} y 24.6 mM Sm^{+3} . Indicando el espesor total del recubrimiento.

Figura 3.24. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución con la siguiente concentración: 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 sin adición de samario (—) y con 24.6 mM de Sm^{+3} (- - -); 50 mV/s.

Figura 3.25. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución 0.58 M de NH_2HSO_3 con diferentes concentraciones de samario: a) 0 mM de Sm^{+3} (—), b) 2.7 mM de Sm^{+3} (—), c) 5.4 mM de Sm^{+3} (—), d) 8.2 mM de Sm^{+3} (—).

Figura 3.26 Espectros de impedancia obtenidos a partir de una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 , aplicando un potencial de: a) -0.8 V, b) -0.85 V, c) -0.90, d) -1.0 V. Datos experimentales (O) y datos simulados a partir del circuito equivalente (—).

Figura 3.27 Espectros de impedancia obtenidos en los puntos indicados de la figura 4. Para una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 y 24.6 mM de Sm^{+3} : a) -0.8 V, b) -0.85 V, c) -0.90, d) -1.0 V.

Figura 3.28 Circuitos equivalentes empleados para simulación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de una disolución de 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 con (24.6 mM de Sm^{+3}) y sin adición de samario: a) para un potencial de -0.8 V, b) para los potenciales -0.85 V, -0.9 V y -1.0 V.

Figura 3.29 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la composición (3 g/L DMAB) y las condiciones de operación indicadas en las tabla 3.11. Valores experimentales obtenidos por medición del corte transversal (O).

Figura 3.30 Valores de dureza y de composición en boro para recubrimientos Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferentes concentraciones de DMAB.

Figura 3.31 Espectros de DRX para recubrimientos Ni con distinta composición de B, obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferentes concentraciones de DMAB. Todos los espectros fueron obtenidos en las mismas condiciones.

Figura 3.32 Valores de dureza y tamaño de cristal en función del contenido de boro en los electrodepuestos de Ni-B.

Figura 3.33 Imagen SEM de la superficie (2000X) para electrodepuestos de Ni obtenidos a partir de un baño con diferentes concentraciones de DMAB: a) 0 g/L DMAB, b) 1 g/L DMAB, c) 3 g/L DMAB y d) 5 g/L DMAB.

Figura 3.34 Imagen SEM del corte transversal (3500X) de un recubrimiento Ni-B obtenido a partir de un baño electrolítico con una concentración de 3 g/L DMAB.

Figura 3.35 Espectros de difracción de rayos X para recubrimientos de Ni-B, con diferente composición, antes y después de tratamiento térmico: a) 1.8 % B y b) 3.4 % B.

Figura 3.36 Espectro de difracción de rayos X para un recubrimientos de Ni-B (3.4 %B) después de tratamiento térmico a 350 °C por 1 h. Identificando los planos cristalográficos de la estructura cristalina ortorrómbica del Ni₃B.

Figura 3.37 Variación de la dureza y del tamaño de cristal para recubrimientos Ni-B (con diferente composición) después de un tratamiento térmico durante 1 h: 1.8% B (●) y 3.4 % B (○).

Figura 3.38 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepuestos de Ni-B con diferente composición en boro: 0 % B (— ● —, 0), 0.6 % B (—, 1), 1.8 % B (● ● ●, 2), 3.4 % B (— ● —, 3).

Figura 3.39 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina, indicando el tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función de la composición de boro en el recubrimiento de Ni. Espesor del recubrimiento estimado a partir de la cinética del depósito.

Figura 3.40 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) Ni (0 % B), b) Ni-B (1.8 % B), c) Ni-B (3.4 % B).

Figura 3.41 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepuestos de Ni obtenidos a partir de un baño con la siguiente concentración de Sm⁺³ y de DMAB: 0 mM Sm⁺³ + 3 g/L DMAB (— ● —, 1); 24.6 mM Sm⁺³ + 3 g/L DMAB (● ● ●, 2); 24.6 mM Sm⁺³ + 1 g/L DMAB (— ● —, 3); 24.6 mM Sm⁺³ + 0 g/L DMAB (—, 4).

Figura 3.42 Tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función de la composición de DMAB y Sm⁺³ en el baño electrolítico: NiB3 (3 g/L DMAB, sin Sm⁺³); NiB3-Sm (3 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm⁺³); NiB1-Sm (1 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm⁺³). Indicando sobre la grafica el espesor estimado por la cinética de depósito.

Figura 3.43 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) NiB3, b) NiB3-Sm, c) NiB1-Sm.

Figura 3.44 Imagen SEM (2000X) de la superficie de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la siguiente concentración de Sm^{+3} y de DMAB: a) 24.6 mM Sm^{+3} + 0 g/L DMAB; b) 24.6 mM Sm^{+3} + 1 g/L DMAB; c) 24.6 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB; d) 0 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB.

Figura 3.45 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni (13 a 18 μm de espesor) obtenidos a partir de un baño con la siguiente concentración: 24.6 mM Sm^{+3} + 0 g/L DMAB (Ni-Sm); 24.6 mM Sm^{+3} + 1 g/L DMAB (NiB1Sm); 24.6 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (NiB3-Sm); 0 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (NiB3).

Figura 3.46 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y los siguientes electrodepósitos: NiB3 (•••), multicapa acero/Ni(Sm)/NiB3 (—), Ni (24.6 mM de Sm^{+3}) (—•—).

Figura 3.47 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina para un recubrimiento multicapa Acero/Ni(Sm)/Ni-B y su comparación con un recubrimiento Ni-B (3 g/L DMAB) y Ni (24.6 mM Sm^{+3}). Indicando sobre la grafica el espesor total del recubrimiento.

Figura 3.48 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) NiB3, b) Multicapa N(Sm)/NiB3, c) Ni(Sm).

Figura 3.49 Imagen SEM del corte transversal (3500X) de un recubrimiento multicapa acero/Ni (24.6 mM Sm^{+3})/NiB3 (3 g/L DMAB).

Figura 3.50 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni-B (3 g/L DMAB), Ni(Sm)/Ni-B y Ni (24.6 mM de Sm^{+3}).

Figura 4.1 Espesor del recubrimiento como función del tiempo de deposición para recubrimientos de Ni-B elaborados por la técnica DCP (espesor del recubrimiento determinado por diferencia de peso).

Figura 4.2 Imagen SEM (2000X) de la superficie de un recubrimiento NiB obtenido por DCP.

Figura 4.3 Espesor depositado en función del tiempo de proyección para un depósito de Ni-B obtenido mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 y 7.1

Figura 4.4 Mediciones de durezas para recubrimientos Ni-B (SDS) obtenidos mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 y un pH de 7.1. Imagen mostrando zona de indentación sobre la superficie de la muestra.

Figura 4.5 Imagen SEM (3500X) de recubrimientos Ni-B obtenidos mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 (a) y un pH de 7.1 (b).

Figura 4.6 Imágenes obtenidas por SEM (2000X y 1000X) de los recubrimientos: a) NiB (2000X), b) NiB (1000X), c) NiB (sulfámico, 1000X), d) NiB (Ce^{+3} , 1000X), e) NiB (ASCONIUM, 1000X) y f) NiB (sacarina, 1000X).

Figura 4.7 Espesor del recubrimiento como función del tiempo de deposición para recubrimientos de Cu elaborado por la técnica DCP (espesor del recubrimiento determinado por diferencia de peso).

Figura 4.8 Velocidad de deposición para un recubrimiento Ni-B-PTFE en función de la concentración de emulsión PTFE adicionada a la disolución oxidante.

Figura 4.9 Composición de recubrimientos Ni-B-PTFE en función de la concentración de la emulsión de PTFE en la disolución oxidante.

Figura 4.10 Imágenes SEM (3500X) de un recubrimiento Ni-B-PTFE (4.4 % PTFE) obtenido utilizando una disolución oxidante con 10 mL/L de emulsión PTFE.

Figura 4.11 Medición del ángulo de contacto para depósitos Ni-B-PTFE en función de la concentración de PTFE incorporado.

Figura 4.12 Identación sobre la superficie del recubrimiento Ni-B-PTFE (4.4 % peso PTFE)

Figura 4.13 Mediciones de dureza para recubrimientos multicapas obtenidos mediante la combinación de las técnicas de electrodeposición y JetMetal. Imagen mostrando zona de indentación sobre la superficie de la muestra.

Lista de tablas

Liste des tableaux

Tabla 1.1 Clasificación de los recubrimientos de cromo duro (funcionales).

Tabla 1.2 Características necesarias de los recubrimientos alternativos al cromo.

Tabla 1.3 Características principales de recubrimientos a base de aleaciones con Ni, Co, Sn, Cu y W.

Tabla 1.4 Características principales de recubrimientos nano-compuestos a base de Ni.

Tabla 1.5 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño tipo Watts [40,41].

Tabla 1.6 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño Watts duro [40,41].

Tabla 1.7 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño convencional de sulfamato de Ni [40,42].

Tabla 1.8 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño de cloruro de Ni [40,41].

Tabla 1.9 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño de fluoborato de Ni [40,41].

Tabla 1.10 Composición típica y condiciones de operación de un baño de electroless a base de hipofosfito de sodio [41].

Tabla 1.11 Composición típica y condiciones de operación de un baño de electroless que emplea borohidruro de sodio como agente reductor [45].

Tabla 1.12 Composición típica y condiciones de operación de un baño electroless con DMAB como agente reductor [41].

Tabla 1.13 Composición típica y condiciones de operación de un baño electroless con DMAB como agente reductor [46].

Tabla 2.1 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel, con adición de samario.

Tabla 2.2 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de cobre utilizado en la elaboración de recubrimientos electrolíticos.

Tabla 3.1 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos multicapas.

Tabla 3.2 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de cobre utilizado en la elaboración de recubrimientos multicapas.

Tabla 3.3 Características e identificación de los recubrimientos elaborados para evaluar su resistencia a la corrosión.

Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para recubrimiento de Ni, Cu y Ni/Cu multicapas.

Tabla 3.5 Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante modelación de los espectros de impedancia de electrodepositos Ni, Cu y multicapas Ni/Cu en NaCl 5%.

Tabla 3.6 Características e identificación de los recubrimientos elaborados para evaluar la microdureza. El espesor indicado fue estimado a partir de la cinética de depósito.

Tabla 3.7 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos.

Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

Tabla 3.9 Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante modelación de los espectros de impedancia de electrodepositos de Ni en NaCl 5%.

Tabla 3.10 Orientación preferencial y tamaño de grano para electrodepositos de Ni obtenidos en ausencia y presencia de samario (III).

Tabla 3.11 Valores de la resistencia de la disolución (R_s) y de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), estimados por simulación de los espectros de impedancia obtenidos empleando una disolución sin samario y con samario.

Tabla 3.12 Composición y condiciones de operación del baño electrolítico utilizado para la obtención de recubrimientos Ni-B.

Tabla 3.13 Composición de los recubrimientos de Ni-B obtenidos mediante electrodeposición. Composición determinada mediante la técnica ICP.

Tabla 3.14 Orientación preferencial (I_{111}/I_{200}) y tamaño de cristal en función de la composición de B en el recubrimiento.

Tabla 3.15 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

Tabla 3.16 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos.

Tabla 3.17 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

Tabla 3.18 Composición y condiciones de operación de los baños electrolíticos utilizados para la elaboración de un recubrimiento multicapa Acero/Ni (Sm)/Ni-B.

Tabla 4.1 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B mediante la técnica de DCP.

Tabla 4.2 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Realizadas bajo las Normas ASTM B117 e ISO 10289.

Tabla 4.3 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B y evaluar su dureza.

Tabla 4.4 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su efecto en la dureza.

Tabla 4.5 Tipo de recubrimientos elaborados por DCP para estudiar sus propiedades anticorrosión.

Tabla 4.6 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Todas las muestras presentaron productos de corrosión roja después de 24 h.

Tabla 4.7 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos de Cu mediante el proceso JetMetal.

Tabla 4.8 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su resistencia a la corrosión. *Baño electrolítico de Cu con la composición indicada en la tabla 3.3 del capítulo III.

Tabla 4.9 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Todas las muestras presentaron productos de corrosión roja después de 24 h.

Tabla 4.10 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B-PTFE.

Tabla 4.11 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su efecto en la dureza.

Introducción general

Introduction générale

Introducción general

Los materiales metálicos y no metálicos constituyen uno de los pilares sobre los que está construido nuestro desarrollo tecnológico, su evolución ha influido profundamente en la forma del mundo en el que vivimos. Una amplia gama de objetos, ya sean herramientas, componentes, subconjuntos, máquinas o plantas enteras se construyen de una gran cantidad de materiales. Estos materiales, en la mayoría de los casos, tienen una vida limitada, que depende en gran medida de la acción de factores externos y el entorno operativo. Usualmente hay interacciones mecánicas entre los componentes en contacto uno con el otro, en ocasiones habrá reacción química o electroquímica con su entorno, generándose una modificación en la superficie, que tarde o temprano provocara un daño en la funcionalidad. En el peor de los casos, esto puede conducir a un colapso catastrófico, peligroso tanto para los seres humanos y el medio ambiente.

Uno de los principales avances en la historia de la tecnología fue el descubrimiento de que se puede proteger la superficie de un material, del ataque del medio ambiente para prolongar su vida, mediante la aplicación de un recubrimiento orgánico o inorgánico. Para la protección contra la corrosión y dar mayor vida útil a los materiales, se puede considerar 4 familias de tratamientos superficiales: los recubrimientos, los tratamientos de conversión, de difusión y las transformaciones estructurales. Los recubrimientos representan cerca de 65% de los tratamientos de superficies. Las técnicas utilizadas pueden ser “secas” o “húmedas”.

Las ventajas principales de este proceso son el permitir el uso de menos material o un material menos costoso, asociado con un ahorro significativo de energía. La diversidad de los métodos disponibles comercialmente para realizar estos procesos de recubrimiento son: Depósito físico por vapor (PVD), depósito químico por vapor (CVD), galvanizado por inmersión en caliente, aplicación de

recubrimientos orgánicos e inorgánicos por pintado, proyección por plasma, depósito químico dinámico, electroless y electrodeposición.

Los recubrimientos obtenidos por vía húmeda (principalmente por las técnicas de electroless y electrodeposición) son ampliamente utilizados en diversas aplicaciones, los sectores más importantes son la automotriz, la construcción y la aeronáutica, representando un 25 % de los negocios de tratamientos de superficies o sea 3850 millones de euros/año para Europa (extendida a los 25 países). Alemania e Italia concentran prácticamente el 50 % de las ventas y Francia está clasificada en tercera posición con un 13 % del negocio, correspondiendo a 500 millones de euros/año.

Los recubrimientos de cromo duro, generalmente elaborados por la técnica de electrodeposición, son de gran importancia en la industria aeronáutica debido a que proporcionan excelentes propiedades como buena resistencia a la corrosión (200 a 800 h en cámara salina) y elevada dureza (800 a 1000 HV) y un bajo coeficiente de fricción (0.12 a 0.25), sin embargo a través de los años se han originado grandes problemas ambientales generados por la toxicidad de las sales hexavalente de cromo, empleadas durante los procesos de electrodeposición. Por ejemplo, para los efluentes gaseosos de Cr (VI), la norma sobre la concentración máxima era de 0.1 mg/m^3 en 1993 en condiciones normales de presión y temperatura. Ahora, el valor límite establecido por el "Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale" es de 0.05 mg/m^3 . Con respecto a los efluentes líquidos, la reglamentación, hecha en 1985 en Francia y completada en 1993, establece niveles inferiores a 0.1 mg/L para el Cr(VI) e inferiores a 3 mg/L para el Cr(III), considerando una concentración de Cromo total [Cr (VI) + Cr (III)] inferior a 0.5 mg/l . Desde enero de 2012, el Níquel, como el Cromo desde antes, están clasificados CMR (es decir Cancerígeno, Mutageno y "Reprotoxico") y los niveles máximos en los efluentes pasaron de 5 mg/l en 1993 a 0.5 mg/l el día de hoy.

En este sentido una de las necesidades del sector aeronáutico, en especial el grupo SAFRAN presente en Querétaro (con la empresa Messier Services, Messier Bugati, Messier Dowty) y EADS (Eurocopter), es de encontrar un recubrimiento

con una resistencia a la corrosión del orden de 500 h en cámara salina, una dureza superior a 500 HV y un coeficiente de fricción menor o igual a 0.2, con el fin de sustituir los recubrimientos de cromo duro que actualmente se utilizan.

Dentro de este contexto se propone la elaboración de recubrimientos monocapas y multicapas a base de Níquel y cobre mediante el empleo de las técnicas vía húmeda, para obtener un recubrimiento con alta dureza y buena resistencia a la corrosión. Este trabajo se divide en cuatro capítulos principales los cuales se describen a continuación.

En el capítulo I se presenta una revisión bibliográfica sobre la elaboración de aleaciones de Ni así como la elaboración de recubrimientos compuestos de Ni. Se analizan las propiedades como resistencia a la corrosión, dureza y coeficiente de fricción y el proceso de elaboración utilizado. En la segunda parte de este capítulo se presentan las generalidades de las técnicas de electroless, electrodeposición y depósito químico dinámico.

En el capítulo II se presentan las condiciones experimentales necesarias para la obtención de los recubrimientos. Primero se describe el procedimiento general de la preparación del sustrato de acero, preparación del baño electrolítico de disoluciones de Ni y del baño electrolítico de Cu. Después se describe la composición y el procedimiento utilizado para la elaboración de recubrimientos por la técnica de JetMetal. Finalmente se describen las técnicas de caracterización utilizadas para evaluar propiedades como resistencia a la corrosión, morfología, microestructura y dureza de los recubrimientos.

En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos a partir de la elaboración de recubrimientos monocapa y multicapas mediante el uso de la técnica de electrodeposición. Los resultados de resistencia a la corrosión y la dureza de recubrimientos de Ni (a partir de un baño con samario), Ni-B (a partir de un baño con DMAB), multicapa Ni/Cu y multicapa Ni(Sm)/NiB son analizados y discutidos.

En el capítulo IV se muestran los resultados obtenidos a partir de la elaboración de recubrimientos mediante el empleo de la técnica de depósito químico dinámico

(JetMetal). En esta sección se estudia el efecto de la incorporación de diferentes aditivos en las disoluciones utilizadas para el proceso, sobre la resistencia a la corrosión y la dureza de los recubrimientos. Se estudia la elaboración de un depósito compuesto Ni-B-PTFE con el fin de proporcionar una propiedad tribológica a un recubrimiento multicapa duro y con resistencia a la corrosión.

Finalmente en la conclusión se da una síntesis de los resultados con el fin de permitir al desarrollo de procesos industriales para responder a diferentes especificaciones.

Al final de la tesis se adjuntan 2 anexos con el fin de proporcionar más detalle de algunos estudios realizados en este trabajo.

Introduction générale

La Science des matériaux constitue un des piliers du développement technologique. Les différents « âges des matériaux » (fer, bronze, polymères, nanomatériaux...) ont profondément façonné le monde dans lequel nous vivons. Les matériaux interviennent à toutes les échelles et dans tous les domaines d'activités humaines. Ces matériaux, dans la plupart des cas, ont une durée de vie limitée, qui dépend largement de l'action de facteurs externes et des conditions de services.

De nombreux facteurs contribuent à la ruine des matériaux. Ces facteurs agissent souvent à la surface ou à l'interface des matériaux et contribuent à la perte des propriétés intrinsèques de ces matériaux. Parmi ces facteurs, on peut citer la corrosion, l'usure, la fatigue qui proviennent d'interactions mécaniques, chimiques, électrochimiques.... Le coût de la corrosion représente 23 milliards d'euros/an en France et celui de l'usure 25 milliards !

Le fait de pouvoir modifier, protéger, fonctionnaliser la surface d'un matériau, augmente d'une part, les propriétés de ce matériau et d'autre part, stabilise la surface ou l'interface en allongeant la durée de vie du matériau soumis à des contraintes externes. Les traitements de surface se déclinent en 4 grandes familles : les revêtements, les traitements de conversion, de diffusion et les transformations structurales. Les revêtements représentent près de 65% des traitements de surface. Les techniques utilisées pour élaborer un revêtement se regroupent en deux familles : les dépôts par voie « sèche » et les dépôts par voie « humide ». Dans la première on trouvera un grand nombre de techniques faisant souvent intervenir le vide, les hautes énergies (sputtering, PVD, plasma, CVD,...) Le domaine des peintures et vernis est souvent mis à part compte tenu du poids économique que ce secteur représente. Là encore des subdivisions existent entre les peintures et vernis solvantés, aqueux, UV, les poudres ou solutions électrostatiques.

Les revêtements obtenus par voie humide (techniques galvanique, électroformage, electroless) sont largement utilisés dans diverses applications. Les secteurs les plus importants sont l'automobile, la construction et l'aérospatiale. Les revêtements par voie « humide » représente 25% de l'activité des traitements de surface. Cela correspond à 3,85 milliards €/an pour l'Europe (étendue à 25 pays). L'Allemagne et l'Italie concentrent à peu près 50% du chiffre d'affaires et la France occupe la troisième place avec 13% de l'activité, ce qui correspond à 500 millions €/ an.

Les revêtements de chrome dur, principalement élaborés par la technique galvanique sont d'une grande importance dans l'industrie aéronautique, car ils offrent d'excellentes propriétés telles que : la résistance à la corrosion (200 à 800 h en brouillard salin), une dureté élevée (800 à 1000 HV) et un faible coefficient de friction (0,12 à 0,25).

La réglementation concernant les risques liés à l'utilisation du chrome VI (hexavalent) ou du chrome III (trivalent) ainsi que de solutions d'acide chromique, n'a cessé de se durcir. A terme, l'objectif est l'émission zéro. Par exemple, pour les rejets sous forme gazeuse de Cr VI, la norme de concentration maximale admissible était en 1993, fixée à 0,1 mg/m³ dans les conditions normales de pression et température. Aujourd'hui, la valeur limite d'exposition dans l'air imposée par l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale est de 0,05 mg/m³. Dans le domaine des effluents liquides, la réglementation en France en matière de pollution des eaux était fixée par l'arrêté du 26 septembre 1985, complétée par l'arrêté du 1er mars 1993. Le rejet de Cr VI devait être inférieur à 0,1 mg/L et celui du Cr III inférieur à 3 mg/L. Pour le chrome, cette norme tient compte aujourd'hui de la notion de chrome total (inférieur à 0,5 mg/L en Cr VI + Cr III) en maintenant pour le chrome hexavalent la teneur maximale de 0,1 mg/L. Aujourd'hui, de nombreux produits et éléments sont classés CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Le chrome en fait partie et, depuis janvier 2012, le nickel. Néanmoins ce dernier reste moins toxique que le Cr VI, malgré le fait que le rejet de Ni est passé de 5mg/L (1993) à 0,5 mg/L aujourd'hui.

Dans ce contexte, le groupe SAFRAN présent à Querétaro (avec la société Messier Services Messier Bugatti, Messier Dowty) et EADS (Eurocopter), cherche à développer un revêtement alternatif au chrome dur (Cr VI et III) présentant les caractéristiques suivantes : un revêtement protecteur qui garantisse une tenue à la corrosion de 500 heures (test brouillard salin) et une dureté de l'ordre de 500 HV avec un coefficient de frottement de l'ordre de 0,2.

L'objet de ce travail de recherche a été de mettre au point des revêtements élaborés en milieu « humide » répondant à ce cahier des charges. Les éléments nickel et cuivre ont été privilégiés, avec la perspective de formation de multicouches. Le travail présenté dans ce manuscrit est divisé en quatre chapitres.

Le chapitre I se présente en deux parties. La première décrit un état de l'art de l'élaboration et de la caractérisation des alliages Ni ainsi que le développement des revêtements composites de Ni. Dans cette recherche bibliographique l'accent est mis sur les techniques de mise en œuvre ainsi que sur les propriétés comme la résistance à la corrosion, la dureté, le coefficient de frottement. Dans la deuxième partie de ce chapitre nous faisons un rapide tour d'horizon des techniques par voie « humide », à savoir : la galvanoplastie, les techniques électroless et chimique et la nouvelle technique de dépôt chimique dynamique (DCD) appelée également JetMetal.

Les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de revêtements sont décrites dans le chapitre II. Nous décrivons, en particulier, la préparation de traitement de surface des substrats. Cette préparation est essentielle au regard des propriétés ultérieures du revêtement. La formulation et le « montage » des bains de nickel et de cuivre pour la mise en œuvre des dépôts par la technique galvanique sont précisés ainsi que pour la mise en œuvre des dépôts par JetMetal. Enfin, nous rappelons les techniques de caractérisation que nous avons utilisées tout au long de ce travail et qui nous ont permis d'évaluer les propriétés telles que la résistance à la corrosion, la morphologie, la microstructure et la dureté des revêtements.

Le travail présenté au chapitre III concerne l'élaboration de revêtements de nickel ou de multicouches nickel-cuivre par la galvanoplastie. La composition des bains, le rôle des additifs, la procédure de mise en œuvre des dépôts et bien entendu les diverses propriétés de ces revêtements sont décrits.

Dans le chapitre IV nous présentons les résultats obtenus sur des revêtements d'alliages NiB obtenus à partir de la technique de dépôt chimique dynamique. Sachant que la présence des additifs dans les bains de galvanoplastie, joue un rôle important, nous présentons une étude du rôle de divers additifs sur les propriétés des dépôts NiB. Le chapitre IV se termine par une étude de mise en œuvre d'un dépôt composite Ni-PTFE.

Dans la conclusion, nous rappelons les résultats majeurs obtenus au cours de cette étude et nous proposons un synoptique qui puisse être utile aux industriels devant répondre à des spécifications légèrement différentes.

A la fin de la thèse sont attachées deux annexes afin de fournir plus de détails sur certains points de cette étude.

Capítulo I
Marco Teórico

Chapitre I
Etude bibliographique

Résumé Chapitre I

Les revêtements de chrome sont utilisés dans deux applications importantes: la décoration (chrome décoratif) et la fonctionnalisation de surface (chrome dur). De manière générale, les revêtements de chrome sont réalisés au moyen de bains électrolytiques dans lesquels le chrome est au degré d'oxydation six.

Au cours de ces dernières années, l'utilisation et les rejets de chrome hexavalent ont été soumis à un contrôle sévère par les organismes de réglementation (comme l'EPA) en raison de leurs effets nocifs pour la santé et l'environnement. Le chrome hexavalent est toxique et est classé CMR (Cancérogène, Mutagène, et toxique pour la reproduction).

Compte tenu de ce problème, la mise en œuvre des dépôts de chrome dur par des techniques humides est compromise. Une alternative consiste à remplacer l'élément chrome par d'autres éléments moins toxiques. L'enjeu est d'obtenir des revêtements ayant des propriétés mécaniques et physico-chimiques identiques aux revêtements de chrome. La mise au point d'alliages à base, entre autres, de nickel est une possibilité. Un autre axe concerne la mise au point de multicouches. L'enjeu est d'obtenir des revêtements durs et présentent une barrière à la corrosion.

Dans la première partie de ce chapitre, on présente l'état de l'art concernant différents revêtements et alliages à base de nickel. Les techniques d'élaboration, les conditions de dépôt, la composition des bains et bien entendu, les propriétés de ces revêtements sont analysées. Par exemple, des alliages à base de nickel comme Ni-B, Ni-B-W et Ni-Co, alliages possédant une dureté élevée, sont étudiés. Notre analyse bibliographique porte également sur des revêtements multifonctionnels, ayant une dureté élevée, un faible coefficient de frottement et une résistance à la corrosion élevée.

La deuxième partie de ce chapitre traite du domaine des techniques d'élaboration en milieu humide, à savoir : l'électrodéposition, l'electroless et la nouvelle technique de dépôt chimique dynamique (JetMetal). Comme nous le verrons dans ce chapitre, la technique JetMetal présente de nombreux avantages par rapport aux techniques conventionnelles (electroless et électrolytique).

Ce chapitre se termine par une analyse de la bibliographie. Cette étude montre la difficulté d'obtenir un alliage présentant les mêmes propriétés que le chrome dur. D'autre part, on constate que l'obtention de revêtements multifonctionnels (dureté élevée, résistance à la corrosion, faible coefficient de frottement), impliquent des élaborations de films multicouches.

I.1 Introducción

Durante muchos años, el cromo se ha utilizado ampliamente en el área de recubrimientos metálicos, con el fin de proporcionar mayor resistencia al desgaste y una capa protectora contra la corrosión a diversos materiales. Sin embargo su empleo cada vez es más restringido (regulado) por los problemas ambientales y los riesgos a la salud humana que se generan durante los procesos de recubrimientos. El empleo del cromo genera un problema de exposición ocupacional para los trabajadores expuestos a sales de Cr (VI), utilizadas en los baños electrolíticos para procesos de cromado, incrementan el riesgo de desarrollar cáncer pulmonar por una exposición crónica y daños a las fosas nasales, garganta y ojos por una exposición aguda [1,2]. Actualmente este metal y sus compuestos son considerados como altamente tóxicos por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) y muchos países han eliminado su uso exceptuando solo su empleo en la industria aeroespacial.

Debido a esta problemática se ha suscitado una gran discusión sobre la necesidad de sustitución de este metal, iniciando una exhaustiva búsqueda para desarrollar recubrimientos alternativos, a través de un proceso que genere un menor impacto ambiental y que sea viable económicamente. En esta búsqueda de alternativas posibles se han generado una gran cantidad de trabajos, donde se analizan el proceso de elaboración y las propiedades del recubrimiento obtenido [4-9]. De forma general los procesos de obtención abordados son: depósito físico por vapor (sputtering, plasma), proyección térmica (HVOF, plasma), electrodeposición y electroless. Las alternativas evaluadas principalmente proponen el empleo de una aleación o un recubrimiento compuesto que contiene por lo menos uno de los siguientes metales: aluminio, zinc, níquel, cobalto, estaño, tungsteno y hierro. En este apartado se discutirán solamente los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de electrodeposición, electroless y depósito químico dinámico (métodos vía húmeda), debido a que desde el punto de vista particular son alternativas con mayor posibilidad de ser más viables a nivel industrial.

I.2 Recubrimientos de cromo y perspectivas de sustitución

I.2.1 Propiedades principales de recubrimientos de cromo y sus aplicaciones

La elaboración de recubrimientos de cromo por la técnica de electrodeposición es una práctica común mediante la cual se puede elaborar un recubrimiento metálico, con el fin de proporcionar ciertas propiedades a la superficie de un sustrato. De acuerdo a las propiedades que se interesa proporcionar, los recubrimientos de cromo se pueden dividir en dos grandes grupos: *chromo decorativo* y *chromo duro*.

La preparación de un recubrimiento de cromo decorativo, generalmente se lleva a cabo sobre superficies recubiertas previamente con una capa de níquel (o capas de cobre y níquel), estas subcapas tienen como objetivo esencial, de dar las características de brillo a la capa de cromo. La resistencia al empañamiento de este metal (cromo), asociada a su dureza, hace que esta capa decorativa (del orden de un micrómetro) proporcione un aspecto brillante que puede ser mantenido durante muchos años [10].

El cromo duro (también llamado cromo funcional), se diferencia del cromo decorativo debido a lo siguiente: a) su espesor es más grande (mayor que 2.5 μm), b) salvo ciertas excepciones, el recubrimiento de cromo es depositado directamente sobre el metal base, y c) el depósito de cromo es elaborado con el objetivo de proporcionar una superficie con un bajo coeficiente de fricción, alta dureza y resistencia a la corrosión.

Los depósitos de cromo duro son ampliamente utilizados en áreas cuando sus características combinadas de adherencia, dureza, resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste son únicas. Por ejemplo, en el ámbito de las industrias automotriz, aeronáutica y aeroespacial, su uso se extiende para el tren de aterrizaje, actuadores, en componentes de motores rotación, pistones de freno, partes de motores de combustión interna, cilindros hidráulicos y otros más.

Los recubrimientos de cromo duro se pueden clasificar en dos tipos (en función del espesor depositado) de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM

B650 (ver tabla 1.1). Los recubrimientos tipo I (2.5 a 25 μm de espesor) son utilizados para disminuir la fricción donde se requiere ligera resistencia al desgaste y los recubrimientos tipo II (espesor mayor que 25 μm) para requerimientos de alta resistencia al desgaste [11].

Clase	Espesor (μm)	Aplicación
1	2.5 a 25	En aplicaciones para reducir la fricción donde se requiere ligera resistencia a la corrosión
2	Mayor que 25	En requerimientos de alta resistencia al desgaste

Tabla 1.1 Clasificación de los recubrimientos de cromo duro (funcionales).

En la tabla 1.2 se muestran las características principales que debe tener un recubrimiento para este tipo de aplicaciones y que pueden servir como una referencia para evaluar alternativas a estos recubrimientos [12].

Propiedad	Criterio de aceptabilidad
Espesor requerido	7.62 a 381 μm (0.0003 a 0.015 in)
Rugosidad	0.4064 μm (16 μm) Ra típica, algunas alternativas pueden requerir hasta 0.1016 μm (4 μm) Ra
Coefficiente de fricción	Los valores deben estar en el rango de los parámetros presentados por los recubrimientos de cromo (0.12 – 0.25)
Dureza	Comparable o mejor que la que presentan los recubrimientos de cromo (800-1000 HV)
Resistencia a la corrosión	Mejor desempeño que los recubrimientos de cromo en cámara salina (200 h – 800 h)
Fatiga	No debe exceder de los valores que presentan los recubrimientos de cromo
Temperatura de deposición	Para recubrimientos sobre acero de alto esfuerzo la temperatura debe ser menor que 250 $^{\circ}\text{C}$ y para aluminio menor que 150 $^{\circ}\text{C}$

Tabla 1.2 Características necesarias de los recubrimientos alternativos al cromo.

I.2.2 Posibles alternativas de sustitución a los recubrimientos de cromo

Hasta el momento las principales alternativas propuestas para sustitución de recubrimientos de cromo, en ciertas aplicaciones, son aleaciones, recubrimientos compuestos y multicapas a base de Ni, Co, Sn, Zn, Cu y W. En la tabla 1.3 se presentan algunos resultados de estudios sobre recubrimientos que consideran solamente aleaciones de estos metales, en tanto que la tabla 1.4 contiene alternativas considerando recubrimientos compuestos. En base a esta información se puede apreciar que las opciones más estudiadas contemplan al níquel como componente principal, debido a las propiedades anticorrosivas de este metal. Un ejemplo de esto es la incorporación de boro en un recubrimiento de níquel para incrementar la dureza, la resistencia al desgaste y disminuir el coeficiente de fricción.

Un recubrimiento comercial (UltracemTM) de Ni-B con un contenido de 5-6% de B y con 50 μm de espesor, puede alcanzar una dureza superior a 1200 HV (después de un tratamiento térmico a 400 °C) y presenta un coeficiente de fricción de 0.08 [13]. Estos valores de dureza son comparables con las propiedades que presentan los recubrimientos de cromo duro y en el caso del coeficiente de fricción es inferior. Los resultados de las pruebas de corrosión en cámara salina, para estos recubrimientos, indican que pueden soportar más de 380 h antes de presentar productos de corrosión roja, un valor aceptable pero relativamente inferior a los recubrimientos de cromo.

Otro recubrimiento que presenta valores de dureza altos es la aleación ternaria Ni-W-B, un depósito obteniendo por electrodeposición puede alcanzar valores de 612 HV y 947 HV después de un tratamiento térmico [14], son valores que pueden ser aceptables en ciertas aplicaciones del cromo, pero inferiores a los valores obtenidos para un recubrimiento NiB obtenido por electroless.

Una alternativa para buscar mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni-B, es la incorporación de P al recubrimiento formando aleaciones ternarias Ni-B-P que presentan mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos Ni-P o Ni-B [15]. Un recubrimiento de Ni-B-P con una composición

4% de P y 4% de B fue obtenido recientemente, mediante la técnica de depósito químico dinámico (DCP) mostrando mejor resistencia a la corrosión que un recubrimiento de NiP [16].

Un recubrimiento de Ni-Co, obtenido por electrodeposición, puede tener mejor resistencia a la corrosión, comparado con un recubrimiento Ni-B o Ni-P, sin embargo presenta un valor de dureza es ligeramente inferior. Los estudios de este recubrimiento indican que tiene buena resistencia a la corrosión en un medio alcalino ($E_{\text{corr}} = -0.475$ V vs ESC en NaOH 10%) y una dureza de 572 HV [17,18] comparada con un valor de 750 HV para un recubrimiento NiB (ambos sin tratamiento térmico). Otro recubrimiento a base de Ni-Co es la aleación ternaria Ni-Co-P (12.6 % Co, 7.4 % P) que puede alcanzar una dureza de hasta 1049 HV después de un tratamiento térmico [19], un valor comparable con los recubrimientos de cromo, sin embargo no se reporta información sobre su resistencia a la corrosión.

Otro tipo de recubrimientos que han sido estudiados son las aleaciones Ni-Cu-P [20, 21], Ni/Cu multicapas [22], Sn-Ni [23] y Cu-Sn-Zn [24], de forma general estos recubrimientos presentan mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos Ni-B, Ni-P y Ni-Co. Los resultados comparativos entre estos recubrimientos (mostrados en la tabla 1.3), indican que la aleación Sn-Ni (60% Sn, 40% Ni) presenta un potencial de corrosión de -0.05 V vs ECS en 3.5% de NaCl [23], que corresponde a las mejores propiedades de protección contra la corrosión. Sin embargo los recubrimientos multicapas de Ni/Cu tienen especial importancia ya que además de tener buena resistencia a la corrosión presentan buenas propiedades tribológicas [22, 25].

Recientemente los recubrimientos compuestos han tomado gran importancia en el estudio de recubrimientos alternativos, debido a que la incorporación de nanopartículas o macropartículas de compuestos inorgánicos u orgánicos, puede mejorar propiedades como la dureza, coeficiente de fricción y de resistencia a la corrosión. En la tabla 1.4 se muestran ejemplos de recubrimientos compuestos a base de níquel, donde se estudia el efecto de la incorporación de nanopartículas

de TiO_2 [26, 27], ZnO [28, 29], SiC [30-32], PTFE [33, 34], Al_2O_3 [35] y Si_3N_4 [36]. De estos recubrimientos analizados, el depósito de $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (7.58 % Al_2O_3) obtenida por la técnica de sedimentación codeposición (SCD), presenta las mejores propiedades anticorrosivas con un potencial de corrosión de 0.011 V vs ESC en 3.5% NaCl [35]. Mientras que el recubrimiento de Ni-W-P-SiC (83.55 % Ni, 2.75 % W, 8.75 % P, 5 % SiC) presenta un coeficiente de fricción de 0.01 [30], que corresponde el valor mínimo de estos recubrimientos y es un valor inferior comparado con los recubrimientos de cromo.

Es importante aclarar que la información analizada anteriormente presenta divergencia en criterios y condiciones para realizar ciertas pruebas como resistencia a la corrosión y el coeficiente de fricción. Por lo que la comparación entre los diferentes recubrimientos solo debe tomarse con ciertas reservas y no como algo concluyente.

Alternativa y sustrato	Proceso y Tratamiento posterior	Espesor μm	Composición % en peso	Propiedades anticorrosión			Dureza VH_{100}	Coeficiente de fricción	Referencia
				Ensayo ASTM B117	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{corr} V vs SCE			
Ni-B(Gen. 5) [Acero]	Electroless [tratamiento térmico]	≈ 50	95-94 % Ni 5-6% B	> 380 h (PCR)			750 [1200]	0.08	13
Ni-B-W [Acero]	Electrodepósito [tratamiento térmico]		67 % Ni 32 % W 1 % B				612 [947]		14
Ni-B-P [Cobre]	Depósito químico dinámico (DCP) [tratamiento térmico]	8-9	92 % Ni 4 % B 4 % P	Mayor comparada con él Ni-P	$R_{\text{ct}} = 16116 \Omega\text{cm}^2$				16
Ni-Co [Cobre]	Electrodepósito	30	95 % Ni 5 % Co			-0.475 (OCP, NaOH 10%)	572	≈ 0.675 (referencia 17)	17, 18
Ni-Co-P [Cobre]	Electrodepósito [tratamiento térmico]	20	79.9 % Ni 12.6 % Co 7.4 % P				578 [1049]		19
Ni-Cu-P [Aluminio]	Electroless		86.1 % Ni 2.6 % Cu 11.3 % P		0.7	-0.223 (NaCl 5%)			20,21
Ni/Cu [Acero inox.]	Electrodepósito (multicapas)	≈ 10 (subcapas 2-8 nm)					≈ 368 $\text{KHN}_{25\text{gf}}$	≈ 0.4	22
Sn-Ni [Cobre]	Electroless		60 % Sn 40 % Ni			-0.05 (NaCl 3.5%)			23
Cu-Sn-Zn [Latón]	Electroless	10	54.46 % Cu 17.55 % Sn 27.99 % Zn			-0.22 (NaCl 3.5%)			24
Ni/Cu [Cobre]	Electrodepósito (multicapas)	2 (subcapas 5-10 nm)						0.7-0.8	25

Tabla 1.3 Características principales de recubrimientos a base de aleaciones con Ni, Co, Sn, Cu y W.

Alternativa y sustrato	Proceso y Tratamiento posterior	Espesor μm	Composición % en peso	Propiedades anticorrosión			Dureza VH_{100}	Coeficiente de fricción	Referencia
				Ensayo ASTM B117	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{corr} V vs SCE			
Ni-TiO ₂ [Acero]	Electrodepósito		91.7 % Ni 8.3 % TiO ₂		0.0044	-0.507 (NaCl 0.5M)	≈490	0.3	26
Ni-P-TiO ₂ [Latón]	Electroless [tratamiento térmico]	41.3	80.7 % Ni 11.4 % P 7.9 % TiO ₂			-0.41 (NaCl 3.5%)	651 [1433]		27
Ni-ZnO-P [Acero]	Electroless	19-20	0.5 g/L ZnO en disolución			-0.163 (OCP, NaCl 3 %)	505		28
		10-16	0.5 g/L ZnO en disolución			-0.17 (OCP, NaCl 3 %)	400		29
Ni-W-P-SiC [Acero]	Electrodepósito		≈ 83.55 % Ni ≈ 2.75 % W ≈ 8.75 % P ≈ 5 % SiC		0.15	-0.413 (NaCl 3.5%)	970	0.01	30
Ni-Co-SiC [Latón]	Electrodepósito	≈ 50	28 % Co 1.4 % SiC				551	≈ 0.9	31
Ni-Fe-SiC [Cobre]	Electrodepósito	50			51	-0.254 (NaCl 0.5M)	≈ 695		32
Ni-P-PTFE-SiC [Acero]	Electroless [tratamiento térmico]	30					325 [600]	≈ 0.4	33
Ni-Cu-P-PTFE [Acero]	Electroless			Superior que para Ni-P-PTFE					34
Ni-Al ₂ O ₃ [Acero]	Electrodepósito (SCD)	25	7.58 % Al ₂ O ₃		0.253	0.011 (NaCl 3.5%)			35
Ni-P-Si ₃ N ₄ [Acero]	Electroless	25	5g/L Si ₃ N ₄ en disolución		0.453	-0.354 (NaCl 3.5%)			36

Tabla 1.4 Características principales de recubrimientos nano-compuestos a base de Ni.

I.3 Generalidades de las técnicas de elaboración de recubrimientos mediante vía húmeda

1.3.1 Introducción

La aplicación de recubrimientos metálicos sobre un sustrato es un proceso utilizado ampliamente con el fin de mejorar las propiedades funcionales de dicho material. Las ventajas principales de esta técnica están relacionadas con cuestiones económicas asociadas a un ahorro significativo de energía [37], debido a que permite el empleo un material menos costoso (como sustrato) y menor cantidad de un material más valioso (referido generalmente al recubrimiento) para obtener una pieza que cumpla ciertas funciones, las cuales serian imposibles para el sustrato sin recubrir. Para ilustrar mejor estas ventajas podemos mencionar el proceso de metalización del plástico, con uso en la industria electrónica. En esta aplicación se utiliza como sustrato un material plástico que no posee buena conductividad eléctrica y se le aplica una capa delgada de un material metálico que posee buena conductividad eléctrica (Cu, Ag, etc.). Esto permite el empleo una mayor cantidad del material más económico (un material plástico), que normalmente no pose buena conductividad eléctrica y el uso de menor cantidad del material más valioso (comparado con el empleo de una pieza metálica de las mismas dimensiones). En este caso particular, adicionalmente se puede tener otra ventaja referida a un menor peso del componente electrónico.

Existe una gran cantidad de técnicas empleadas para realizar recubrimientos metálicos, entre los métodos comerciales comúnmente disponibles se encuentran: Depósito físico por vapor (PVD), depósito químico por vapor (CVD), galvanizado por inmersión en caliente, proyección térmica, proyección por plasma, electroless y electrodeposición. Las técnicas electroless y electrodeposición pueden ser clasificadas como deposición vía húmeda (a partir de disoluciones acuosas) y tienen gran aplicación tecnológica, debido a las ventajas que ofrecen como bajo costo, gran espesor del depósito, recubrimiento de formas complejas, control y modificación de las propiedades y control de estrés residual [38].

A los métodos de deposición vía húmeda se puede incluir la técnica de depósito químico dinámico, una tecnología comercialmente disponible recientemente (JetMetal™) y básicamente es una variante del método de electroless [39]. En esta sección solo se discutirán aspectos principales de las técnicas de electrodeposición, electroless y depósito químico dinámico (DCP) que pueden ser clasificados como métodos de obtención de recubrimientos por vía húmeda. Para esta discusión se tomara como base el proceso de deposición de níquel, un metal utilizado ampliamente en la preparación de recubrimientos funcionales.

I.3.2 Técnica de electrodeposición

El proceso de electrodeposición es una tecnología extremadamente importante y relativamente económica que puede ser utilizada para depositar una gran variedad de metales sobre un sustrato conductor, ya sea con aplicaciones decorativas y/o funcionales (de ingeniería). Actualmente las aplicaciones en decoración han disminuido, principalmente debido a restricciones ambientales sobre el electrodeposición de algunos metales (ejemplo: cromo) para estos fines, de esta forma las aplicaciones de ingeniería se han incrementado. Las aplicaciones de ingeniería consiste en proporcionar o mejorar las propiedades funcionales de la superficie en piezas utilizadas en sectores industriales como la construcción, automotriz, electrónica, aeronáutica y aeroespacial. Estas propiedades funcionales pueden ser resistencia a la corrosión, dureza, resistencia al desgaste, ductilidad y conductividad.

I.3.2.1 Principios fundamentales

Esta técnica consiste en formar una película metálica sobre un sustrato sumergido en una disolución electrolítica (generalmente acuosa), la formación del depósito se genera por la reducción de iones metálicos sobre la superficie del sustrato cuando se aplica una corriente eléctrica.

La figura 1.1 muestra un esquema simplificado de una celda electrolítica utilizada en el proceso de electrodeposición, sus componentes principales son una fuente de corriente eléctrica, un circuito eléctrico exterior, una disolución electrolítica y dos

electrodos (el ánodo y el cátodo). La fuente de corriente directa o continua suministra la corriente eléctrica que circula en el sistema cuando se impone una diferencia de potencial. En los conductores (circuito exterior y electrodos) el flujo de electrones se da por la superficie exterior y en la disolución este flujo se genera por el movimiento de partículas cargadas llamadas iones. Los iones positivos llamados cationes viajan hacia electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos llamados aniones se mueven en dirección del electrodo positivo (ánodo). Sobre la superficie del cátodo se da la reacción de reducción o deposición, en este caso los electrones son consumidos y la valencia del anión es reducida, en tanto que el ánodo se presenta una reacción de oxidación del mismo electrodo (ánodos solubles) o de los cationes (cuando se emplean ánodos inertes) liberando electrones.

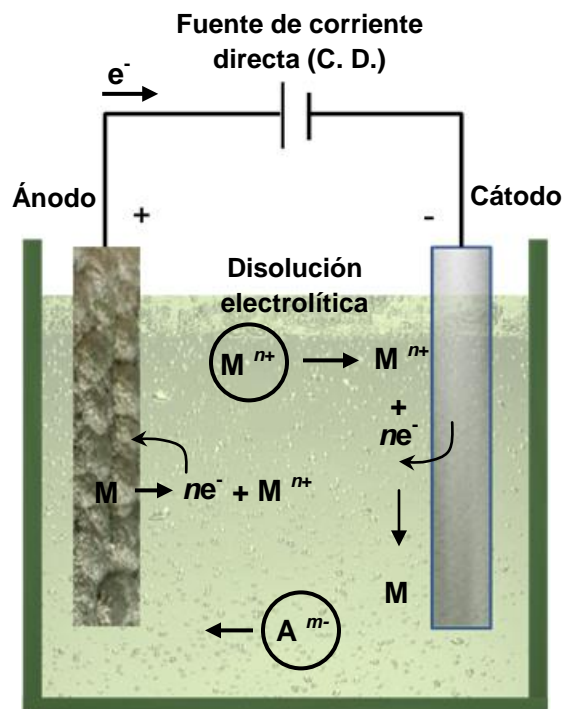


Figura 1.1 Esquema simplificado de una celda electrolítica mostrando sus componentes principales.

1.3.2.2 Cálculos básicos empleados en el proceso de electrodeposición

Las leyes de la electrolisis de Faraday son básicas para estimaciones realizadas durante el electrodeposición de metales, estas leyes infieren que la cantidad de

masa depositada es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través del sistema. Las leyes de Faraday pueden expresarse cuantitativamente por la siguiente expresión:

$$W = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 1.1$$

Donde:

W= Masa depositada (g)

I= Intensidad de corriente (A)

t= Tiempo de deposición (s)

M = Masa molar del metal depositado (g/mol)

n= Número de electrones transferidos (e⁻)

F= Constante de Faraday (96496 C/mol e⁻)

Durante la elaboración de recubrimientos usualmente es más interesante conocer el espesor en vez de la masa depositada. Para relacionar la masa depositado con el espesor del recubrimiento se puede utilizar la siguiente ecuación:

$$W = \rho \cdot A \cdot T \quad 1.2$$

Donde:

ρ= Densidad del depósito (g/cm³)

A= Área recubierta (cm²)

T= Espesor del depósito (cm)

Combinando la ecuación (1.1) con la ecuación (1.2) y reordenando términos se obtiene la ecuación (1.3):

$$T = \frac{j \cdot t \cdot M}{n \cdot \rho \cdot F} \cdot 1 \times 10^4 \quad 1.3$$

Donde:

T= Espesor del depósito (μm)

j = Densidad de corriente aplicada (A/cm^2)

t = Tiempo de electrodeposición (s)

n = Número de electrones transferidos (e^-)

ρ = Densidad del depósito (g/cm^3)

M = Masa molar del metal depositado (g/mol)

F = Constante de Faraday (96496 C/mol e^-)

1×10^4 = factor de conversión (de cm a μm)

1.3.2.3 Composición de baños electrolíticos empleados para el electrodeposición de Ni

El electrodeposición de níquel, a nivel industrial, generalmente se realiza empleando electrolitos acuosos comúnmente llamados baños electrolíticos o simplemente baños. Los principales componentes de estos baños son sales disueltas del metal a depositar (generalmente sulfato, cloruro, sulfamato y/o fluoborato de Ni) y un electrolito soporte (generalmente un ácido o una base). El electrolito soporte es una disolución que no contiene especies electroactivas y su fuerza iónica (y por lo tanto su aportación a la conductividad) es mucho mayor que la que proporciona la especie electroactiva disuelta (sales de níquel).

Además de los componentes mencionados anteriormente, los baños electrolíticos también contienen aditivos orgánicos o inorgánicos, estas sustancias optimizan las propiedades de los depósitos. Estos compuestos pueden ser utilizados para optimizar propiedades como dureza, ductilidad, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, soldabilidad y disminución del estrés interno [37].

A continuación se muestran ejemplos de la composición y condiciones de operación de baños electrolíticos empleados para el electrodeposición de níquel, uno de los metales comúnmente depositado por esta técnica.

1.3.2.3.1 Baño tipo Watts

La mayoría de las formulaciones de los baños empleados comercialmente están basadas en este tipo de disolución. La tabla 1.5 muestra la composición de este

baño así como el rango de concentración, los parámetros de operación y algunas propiedades de los depósitos obtenidos.

Componente	Concentración (g/L)	Condiciones de operación ^[41]	Alguna propiedades de los recubrimientos
NiSO ₄ .6H ₂ O	240 a 330	pH= 2 a 4.5	Dureza: 150 a 200 HV
NiCl ₂ .6H ₂ O	37 a 52	Temperatura= 44 a 66 °C	Estrés interno: 140 a 170 N/mm ²
H ₃ BO ₃	30 a 40	Densidad de corriente= 3 a 11 A/dm ²	Elongación: 20 a 30 % Corriente limite antes quemadura: 20 A/dm ²

Tabla 1.5 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño tipo Watts [40,41].

1.3.2.3.2 Baño Watts duro

A diferencia del baño tipo Watts esta formulación contiene cloruro de amonio y no contiene cloruro de Ni (ver tabla 1.6) y principalmente es utilizada para aplicaciones de ingeniería. La incorporación de iones amonio en la disolución genera cambios estructurales del depósito obteniendo un depósito con mayor dureza (350 a 500 HV). No obstante otras propiedades como la ductilidad y el estrés interno del recubrimiento se ven afectadas adversamente, por lo que esta disolución se emplea solo cuando la dureza del depósito es la propiedad más importante.

Componente	Concentración (g/L)	Condiciones de operación ^[41]	Alguna propiedades de los recubrimientos
NiSO ₄ .6H ₂ O	180-230	pH= 5.6 a 5.9	Dureza: 350 a 500 HV
NH ₄ Cl	25	Temperatura= 43 a 60 °C	Estrés interno: 280 a 340 N/mm ²
H ₃ BO ₃	30	Densidad de corriente= 2 a 10 A/dm ²	Elongación: 5 a 8 % Corriente limite antes quemadura: 20 A/dm ²

Tabla 1.6 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño Watts duro [40,41].

1.3.2.3.3 Baño a base de sulfamatos

Los baños a base de sulfamato de níquel son los más utilizados para aplicaciones funcionales a nivel industrial, debido a que los depósitos obtenidos a partir de estos baños poseen propiedades diferentes a los obtenidos a partir de baños tipo Watts o de otros baños electrolíticos. Ejemplos de estas aplicaciones funcionales son conductividad eléctrica, soldadura, resistencia al desgaste, electroformado (espesores hasta una pulgada o mayores), etc. [42].

Las principales ventajas de este tipo de disolución son que permite obtener depósitos de níquel con bajo estrés interno y con buena ductilidad. Sin embargo las sales de sulfamato de Ni son más caras que las sales de sulfato por lo que su empleo se justifica cuando las propiedades mencionadas son requeridas en el depósito.

Componente	Concentración (g/L)	Condiciones de operación ^[42]	Alguna propiedades de los recubrimientos
$\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	300 a 450	pH= 3.5 a 4.5	Dureza: 160 a 240 HV
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0 a 15	Temperatura= 30 a 60 °C	Estrés interno: 7 a 70 N/mm ²
H_3BO_3	30 a 45	Densidad de corriente= 1.6 a 16 A/dm ²	Elongación: 10 a 20 %
			Corriente limite antes quemadura: 20 A/dm ²

Tabla 1.7 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño convencional de sulfamato de Ni [40,42].

1.3.2.3.4 Baño a base de cloruros

Estos baños poseen alta conductividad, buen poder de penetración (habilidad para depositarse uniformemente sobre superficies irregulares) y pueden operar a altas densidades de corriente. Los depósitos de Ni obtenidos a partir de este tipo de baños presentan mayor estrés interno y menor ductilidad en comparación con los depósitos obtenidos de un baño tipo Watts.

Componente	Concentración (g/L)	Condiciones de operación ^[41]	Alguna propiedades de los recubrimientos
NiCl ₂ .6H ₂ O	250 a 300	pH= 1 a 4	Dureza: 200 a 500 HV
		Temperatura= 50 a 70 °C	Estrés interno: 280 a 340 N/mm ²
H ₃ BO ₃	25 a 30	Densidad de corriente= 2.5 a 10 A/dm ²	Elongación: 8 a 13 %
			Corriente limite antes quemadura: 40 A/dm ²

Tabla 1.8 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño de cloruro de Ni [40,41].

1.3.2.3.5 Baño a base de fluoboratos

Este baño se emplea en ciertas aplicaciones de electroformado, especialmente para la producción de placas para impresión tipográfica (electrotypes). Este tipo de disolución es fácil de operar, posee alta conductividad, tiene alta tolerancia a la presencia de contaminantes metálicos y buenas características de corrosión del ánodo. Su desventaja principal es que son mucho más caros que las disoluciones empleadas en los baños tipo Watts.

Componente	Concentración (g/L)	Condiciones de operación ^[41]	Alguna propiedades de los recubrimientos
Ni(BF ₄) ₂	300 a 450	pH= 2.5 a 4	Dureza: 170 a 220 HV
		Temperatura= 38 a 70 °C	Estrés interno: 100 a 170 N/mm ²
H ₃ BO ₃	22 a 37	Densidad de corriente= 3 a 30 A/dm ²	Elongación: 17 a 30 %
			Corriente limite antes quemadura: 40 A/dm ²

Tabla 1.9 Composición, condiciones de operación y propiedades típicas de recubrimientos obtenidos a partir de un baño de fluoborato de Ni [40,41].

1.3.2.4 Mecanismo de electrodeposición de Ni

Actualmente el mecanismo de electrodeposición de Ni todavía es motivo de discusión, sin embargo el mecanismo propuesto por Epelboin y colaboradores [43] es ampliamente aceptado. Este mecanismo fue realizado en base a estudios

sobre el electrodeposición de Ni a partir de un baño electrolítico tipo Watts y se puede expresar con las siguientes etapas:



De acuerdo con este mecanismo, el electrodeposición de Ni ocurre simultáneamente con la reducción de H^+ como lo indican las reacciones 1.4 y 1.5. La adsorción de la especie monovalente $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$, mostrada en la reacción 1.7, es generalmente propuesta en el mecanismo de depósito de Ni, su presencia normalmente se justifica por resultados obtenidos en estudios por impedancia electroquímica. Esta especie monovalente de Ni es una especie intermediaria y juega un rol importante en el proceso de reducción de Ni^{+2} a Ni (reacciones 1.6 a 1.8).

La reacción 1.9 representa el proceso de incorporación de hidrogeno en los recubrimientos de Ni. Esta etapa es indeseable, durante el proceso de electrodeposición de Ni, debido a que genera problemas como la fragilización por hidrógeno.

I.3.3 Técnica de electroless

El proceso de electroless, a diferencia del proceso de electrodeposición, no requiere de una fuente externa de corriente eléctrica, en este proceso el depósito metálico es producido por reducción química con electrones suministrados por un agente reductor (RA) presente en la disolución como lo muestra la reacción (1.10). Debido a que esta técnica no requiere de un flujo de corriente eléctrica para el proceso de

reducción es posible realizar recubrimientos sobre materiales no conductores como el plástico y el vidrio, generando una ventaja con respecto a la técnica de electrodeposición.



1.3.3.1 Principios fundamentales

En general el proceso de electroless se caracteriza por la reducción selectiva de iones metálicos únicamente sobre la superficie catalítica del sustrato, que se encuentra sumergido en una disolución acuosa de dichos iones metálicos [44]. El depósito formado cataliza la reacción de reducción de tal forma el proceso se convierte en un proceso auto catalítico (deposición auto catalítica), estas características permiten obtener espesores relativamente grandes en comparación con otras técnicas deposición por reducción química. Así esta técnica se diferencia del proceso de inmersión simple o de reacción por desplazamiento, en el que la reacción cesa cuando se alcanza el equilibrio entre el depósito y la disolución (por ejemplo el depósito de cobre sobre acero generado por la inmersión del acero en una disolución de sulfato de cobre) [38].

La figura 1.2 muestra el esquema simplificado indicando los elementos principales de una celda empleada en el proceso de electroless, estos componentes son: un recipiente que contiene una disolución acuosa (que contiene sales del metal a depositar y un agente reductor) y un sustrato sumergido en la disolución.

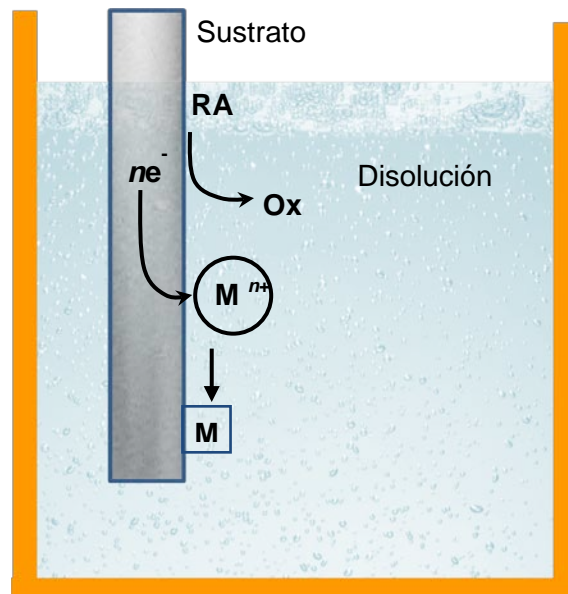


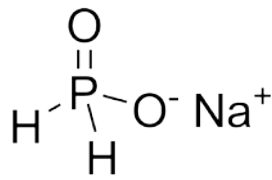
Figura 1.2. Esquema simplificado del sistema utilizado para el proceso de electroless.

II.3.3.2 Composición de los baños de electroless empleados para deposición de Ni

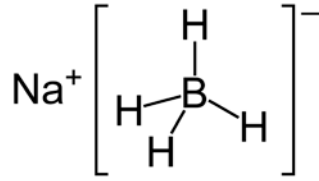
Los principales componentes de los baños empleadas para deposición de Ni por el procesos de electroless son: una fuente de iones metálicos (generalmente sulfato de Ni), un agente reductor, agentes complejantes y agentes estabilizadores.

Una forma de clasificar los baños de electroless se basa en el tipo de agente reductor utilizado, esta clasificación es ampliamente utilizada debido a que la composición del depósito (codeposición de P o B) y sus propiedades depende del agente reductor empleado. Por lo que a continuación discutirán los principales agentes reductores y los mecanismos de reacción implicados en base al agente reductor utilizado.

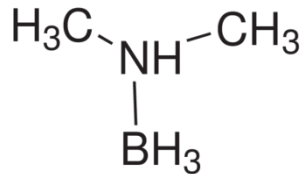
Los agentes reductores comúnmente usados son: hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{P}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), borohidruro de sodio (NaBH_4), dimetilaminaborano ($(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$), hidracina (N_2H_4). En la figura 12.3 podemos observar que estos agentes reductores son estructuralmente similares, contienen uno o más hidrógenos reactivos, de tal forma que la reducción de los iones Ni^{+2} es resultado de la deshidrogenación catalítica del agente reductor sobre el sustrato.



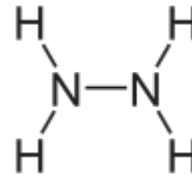
Hipofosfito de sodio



Borohidruro de sodio



Dimetilaminaborano (DMAB)



Hidracina

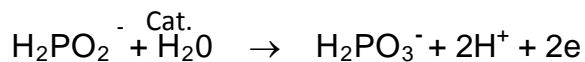
Figura 1.3 Estructura de los agentes reductores comúnmente usados en el proceso de electroless.

II.3.3.2.1 Baños a base de hipofosfito

La mayoría de los baños de electroless empleados para depositar Ni utilizan hipofosfito de sodio como agente reductor. Las ventajas principales estos baños, con respecto a los baños que utilizan compuestos de boro o hidracina como agentes reductores, son bajo costo, fácil control y mejor resistencia a la corrosión del depósito [41].

La reducción de iones de Ni^{+2} mediante el empleo de hipofosfito de sodio genera la aleación de Ni-P, este proceso puede ser explicado por el mecanismo de reacción electroquímico propuesto por Brenner and Riddell [44]. Este mecanismo puede explicarse por las siguientes reacciones:

Mediante la reacción entre el agua y el hipofosfito se generan electrones

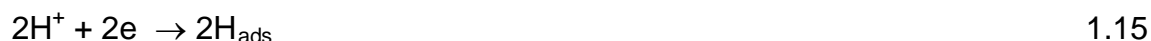


1.11

Estos electrones generados en la reacción anterior son utilizados por las siguientes reacciones catódicas:



Adicionalmente se puede tener las siguientes reacciones:



En la presencia de una superficie catalítica y suficiente energía los iones hipofosfito se oxidan a ortofosfito, liberando electrones sobre la superficie catalítica. Estos electrones liberados pueden ser utilizados para generar las reacciones de reducción de 1.12 a 1.14. Simultáneamente cierta cantidad de hidrogeno adsorbido (reacción 1.15), puede generar la reducción de Ni^{+2} sobre la superficie catalítica (reacción 1.16). La tabla 1.10 muestra la composición típica y las condiciones de operación de baños a base de hipofosfito de sodio.

Contenido o condición	Baño alcalino	Baño ácido
<i>Composición</i>		
NiCl_2	45 g/L	--
NiSO_4	--	21 g/L
NaPO_2H_2	11 g/L	24 g/L
NH_4Cl	50 g/L	--
$\text{Na}_2\text{H}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$	100	--
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$	--	28 g/L
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$	--	2.2 g/L
<i>Condiciones de operación</i>		
pH	8.5 a 10 (ajustado con NH_4OH)	4.3 a 4.6
Temperatura	90 a 95 °C	88 a 95 °C

Tabla 1.10 Composición típica y condiciones de operación de un baño de electroless a base de hipofosfito de sodio [41].

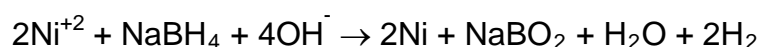
II.3.3.2.2 Baños a base de borohidruro (BH_4^{-})

Básicamente cualquier fuente de borohidruro (soluble en agua) puede ser empleada como agente reductor en los baños utilizados para de deposición de Ni, sin embargo generalmente se prefiere el borohidruro de sodio (NaBH₄) por su disponibilidad. El ion borohidruro es un agente reductor muy fuerte, teóricamente cada ion de BH₄⁻ puede reducir cuatro iones de Ni, sin embargo experimentalmente se ha encontrado que un mol de BH₄⁻ reduce aproximadamente un mol de Ni [44], de tal forma que para reducir 1 kg de Ni se requieren 0.6 kg de borohidruro de sodio. En la tabla 1.11 se muestra la composición típica y condiciones de operación de este tipo de baños, generalmente un depósito obtenido a partir de estos baños contiene de 3 a 8 % de boro.

Compuesto	Concentración	Condiciones de operación
NiCl ₂ .6H ₂ O	24 g/L	pH= 12 T= 95±1 °C
NaBH ₄	0.6 g/L	
Etilen diamina, C ₂ H ₈ N ₂ (agente complejante)	59 g/L	
NaOH (ajuste pH)	39 g/L	
PbWO ₄ (estabilizador)	21 mg/L	

Tabla 1.11 Composición típica y condiciones de operación de un baño de electroless que emplea borohidruro de sodio como agente reductor [45].

El mecanismo de deposición de Ni-B a partir de un baño que contiene BH₄⁻ como agente reductor no es claramente entendido y actualmente es motivo de discusión. No obstante la mayoría de los mecanismos propuestos coinciden en dos reacciones principales: la reducción de Ni con el ion borohidruro y la reducción de de borohidruro (que se da de forma independiente a la reducción de Ni), generando la codeposición de boro con el níquel [44-46]. El mecanismo de deposición de Ni-B a partir de un baño alcalino se puede describir, de forma muy general, con las siguientes reacciones [45]:





Estas reacciones proceden sobre una superficie catalítica y a una temperatura relativamente alta, de forma análoga a la reacción 1.11.

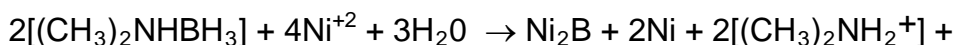
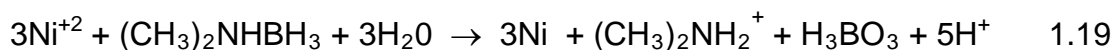
11.3.3.2.3 Baños a base de dimetilamina borano (DMAB)

Los compuestos a base de aminoboranos son agentes reductores débiles, en comparación con los borohidruros, por lo que en la práctica son menos efectivos. Por esta razón, el uso principal de estos baños, es cuando solo se requiere una capa delgada de Ni, por ejemplo en la metalización de plástico o materiales no conductores. En estos procesos solo se requiere proporcionar conductividad al material para que posteriormente se pueda elaborar una capa metálica más gruesa por el proceso de electrodeposición. La composición típica y condiciones de operación para estos baños son mostradas en la tabla 1.12, generalmente la temperatura de operación es de 50 a 80 °C pero pueden ser usados a temperaturas (30 °C). El contenido de boro de los depósitos de Ni obtenidos a partir de estos baños es de 0.4 a 5 %.

Compuesto	Concentración	Condiciones de operación
NiCl ₂	24 a 48 g/L	pH= 5.5 T= 70 °C
DMAB ((CH ₃) ₂ NHBH ₃)	3 a 4.8 g/L	
Acetato de potasio (CH ₃ CO ₂ K)	18 a 37 g/L	

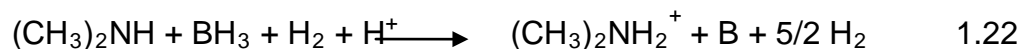
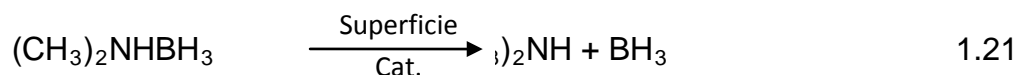
Tabla 1.12 Composición típica y condiciones de operación de un baño electroless con DMAB como agente reductor [41].

La deposición de Ni usando DMAB ((CH₃)₂NHBH₃) puede ser descrita de acuerdo con las siguientes reacciones [44,46]:

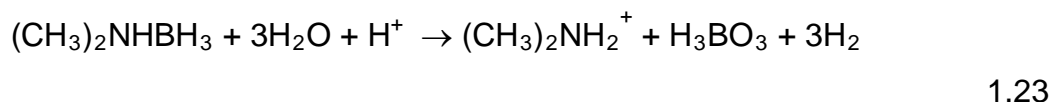




La reducción de boro se puede expresarse con las siguientes reacciones [46]:



Adicionalmente a las reacciones anteriores, el DMAB puede ser consumido por hidrólisis de acuerdo con la siguiente reacción:



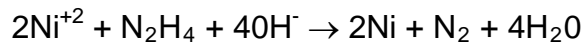
11.3.3.2.4 Baños a base de Hidracina (N_2H_4)

La hidracina es un agente reductor fuerte en disoluciones alcalinas, usando este agente reductor es posible obtener depósitos de Ni con alta pureza (97 a 99 %), de tal forma que sus propiedades eléctricas y magnéticas son muy similares al níquel puro. Esta particularidad le confiere aplicaciones especiales a los depósitos obtenidos mediante estos baños, sin embargo presentan propiedades físicas no satisfactorias, su apariencia es de color oscura y quebradiza, su estrés interno es muy elevado y no presentan buena resistencia a la corrosión [46]. Adicionalmente este baño es muy inestable y de difícil control, debido a la inestabilidad de la hidracina a altas temperaturas. La composición típica de estos baños es mostrada en la tabla 1.13.

Compuesto	Concentración	Condiciones de operación
Acetato de Ni ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)	60 g/L	pH= 11 T= 90 °C
Hidracina (N_2H_4)	100 g/L	
Ácido glicólico ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$)	60 g/L	
Na-EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$)	25 g/L	

Tabla 1.13 Composición típica y condiciones de operación de un baño electroless con DMAB como agente reductor [46].

El mecanismo de deposición de Ni a partir de un baño alcalino, empleando hidracina como agente reductor, se puede resumir con la siguiente ecuación:



1.24

II.3.4 Técnica de Depósito Químico Dinámico (JetMetal™)

Este procedimiento de metalización ha sido desarrollado por el equipo de estructuras superficiales y multifuncionales del laboratorio IFOS de la escuela central de Lyon. Esta tecnología fue patentada a nivel internacional y ahora se encuentra comercialmente disponible bajo la marca registrada; *Jet Metal™* [39,47].

La técnica de depósito químico dinámico (DCP) presenta todas las ventajas que poseen los procedimientos convencionales de deposición por vía húmeda (electrodeposición y electroless) y puede ser considerada como una variante del proceso de electroless debido a que presentan características similares. Ambos procesos involucran una reacción química, que ocurre en disolución sobre una superficie catalítica, sin la necesidad de una fuente externa de corriente eléctrica. Sin embargo la técnica DCP presenta algunas diferencias técnicas que le proporcionan ciertas ventajas sobre el proceso convencional de electroless, las cuales se discutirán a continuación.

II.3.4.1 Principios fundamentales

A diferencia del proceso de electroless, en el proceso DCP el sustrato no es sumergido en una disolución que contiene todos los precursores químicos (sales metálicas, agente reductor, etc.), en esta técnica dos disoluciones (una disolución oxidante y una disolución reductora) que contienen los precursores químicos son proyectadas simultáneamente sobre la superficie del sustrato mediante el uso de una pistola de pulverización accionada por aire comprimido, como se indica en la figura 1.4 [48].

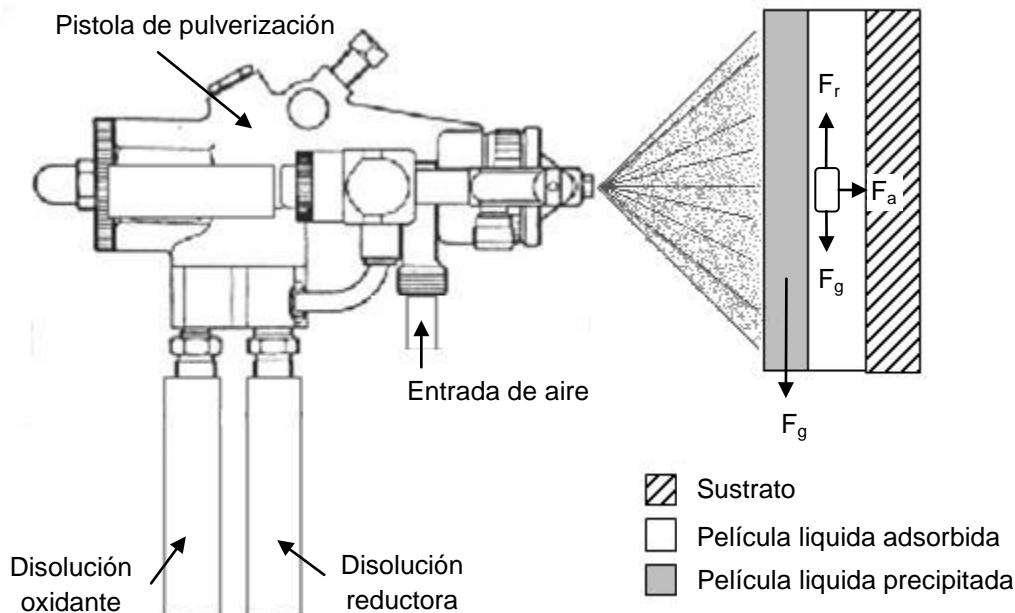


Figura 1.4 Esquema representativo del proceso depósito químico dinámico (DCP). F_r = fuerza debido a la viscosidad, F_g = fuerza de gravedad, F_a = fuerza de adsorción.

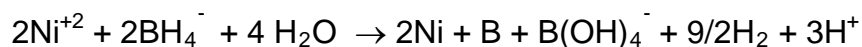
La pistola de pulverización (de dos boquillas) empleada en este proceso tiene la capacidad de proyectar la disolución reductora independientemente de la disolución oxidante, de tal forma que las disoluciones solo se mezclan después de su proyección. La mezcla de estas dos disoluciones, en proporciones adecuadas, se efectúa sobre la superficie a recubrir generando una película líquida de un espesor límite que cubre toda la superficie expuesta. Si la película líquida formada es lo suficientemente delgada (espesor límite), la reacción óxido-reducción se verá influenciada por las propiedades físico-químicas de la superficie a recubrir. De tal forma que la película metálica será adherente al sustrato cuando es obtenida bajo condiciones de espesor límite de la película de líquido. Este espesor límite está definido por la naturaleza del sustrato y su condición de la superficie en el momento de la proyección. En contraste, cuando la cantidad de solución que se proyecta es excesiva, existe formación de una película de líquido que fluye por acción de la gravedad, provocando una reacción de precipitación caótica y la eficiencia del proceso disminuye considerablemente. Para mantener el espesor límite de la película líquida se requiere que las dos disoluciones no sean

proyectadas continuamente, de tal forma que se requiere una pausa entre cada proyección, proveyendo el tiempo necesario para que la reacción óxido-reducción se lleve a cabo.

En proceso de metalización por DCP una mezcla de reacción fresca siempre es presente sobre la superficie del sustrato cuando las disoluciones son proyectadas, contrario al proceso de electroless donde la disolución en contacto con el sustrato no es renovada constantemente y solo es homogenizada por agitación. Por lo tanto el proceso de metalización por DCP puede ser controlado por regulación de las condiciones de proyección, de tal forma que la reacción óxido-reducción pueda ocurrir completamente entre el tiempo transcurrido entre dos proyecciones. El proceso de DCP optimizado en estas condiciones permite obtener recubrimientos de Ag y Cu [48] o Ni [49] compactos, densos y con buena adherencia, con una velocidad de deposición de aproximadamente 10 $\mu\text{m/h}$.

II.3.4.2 Obtención de recubrimientos Ni-B

Para obtención de recubrimientos Ni-B por la técnica de DCP se emplea una disolución acuosa que contiene NaBH_4 como agente reductor (disolución reductora) y una disolución acuosa que contiene principalmente NiSO_4 (disolución oxidante), ambas disoluciones son almacenadas en recipientes independientes. Un compresor suministra aire comprimido a los dos recipientes los cuales están conectados a la pistola de pulverización. Cuando las dos disoluciones son proyectadas se mezclan y reaccionan sobre la superficie del sustrato, las reacciones que se presentan son similares a las que se tienen en el proceso de deposición de Ni por electroless utilizando NaBH_4 como agente reductor, por lo tanto este mecanismo de reacción puede ilustrarse por la siguiente reacción global [48]:



2.25

Los depósitos de Ni obtenidos por este procedimiento contienen aproximadamente 7.6 % de B.

I.4 Conclusiones del capítulo I

Finalmente a partir de la discusión realizada líneas arriba podemos concluir que además de la composición del recubrimiento las propiedades de estos dependen en gran medida de las condiciones y el proceso empleado para su elaboración. De forma general podemos observar que una alternativa que presenta valores de dureza cercanos a los que presentan los recubrimientos de cromo, tiene un valor inferior en su resistencia a la corrosión y en ocasiones es la situación inversa.

Es muy difícil que un recubrimiento, elaborado por una sola capa de un metal o una aleación, proporcione todas las propiedades que posee un recubrimiento de cromo duro, por lo que la elaboración de un recubrimiento multicapa (con capas de diferentes propiedades) elaborado por el empleo de las técnicas de electrodeposición, electroless y/o depósito químico dinámico puede ser una buena posibilidad.

I.5 Referencias

1. Toxicological Profile for Chromium. Agency For Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), September (2000)
2. Health Effects of Hexavalent Chromium. OSHA Fact Sheet, July 2006
3. World Health Organization and International Agency for Research on Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of carcinogenic Risks to Humans Volume 58 (1993)
4. E. W., Brooman, Metal Finishing 98: 4 (2000) 42-50
5. E. W., Brooman, Metal Finishing 98: 6 (2000) 106-115
6. E. W., Brooman, Metal Finishing 98: 7 (2000) 38-43
7. E. W., Brooman, Metal Finishing 98: 8 (2000) 39-45
8. E. W., Brooman, Metal Finishing 99: 8 (2001) 100-107
9. E. W., Brooman, Metal Finishing 102: 9 (2004) 75-82

10. P. BENABEN, Chromage [1615], Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'Ingénieur (1997) 1-30
11. Electrodeposited Engineering Chromium Coatings on Ferrous Substrates, Designation: B650 – 95 (Reapproved 2008), ASTM international, Pennsylvania, United States (2008)
12. K. Legg, J. Sauer; "Use of Thermal Spray as an Aerospace Chrome Plating Alternative", Final report Rowan Project #: 3105JSF3 Rowan Technology Group, October 27, (2000)
13. Y. W. Riddle and E. McComas; "Advances in Electroless Nickel Boron Coatings: Improvements to lubricity and Wear Resistance on Surfaces of Automotive Components", ISSN 0148-7191 Copyright © SAE International (2005)
14. F. Z. YANG, Z. H. MA, L. HUANG, S. K. XU, S. M. ZHOU, Chinese Journal of Chemistry 24 (2006) 114-118
15. A. Talaat El-Mallah, M. Hassib Abbas, I. Hamed Aly, M. Mekhaeel Younan, Met. Finishing 91:8 (1993) 23-28
16. G. Stremstoerfer, H. Omidvar, P. Rouxa, Y. Meas, R. Ortega-Borges, Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 391–397
17. Sh. Hassani, K. Raeissi, M. Azzi, D. Li, M.A. Golozar, J.A. Szpunar, Corrosion Science 51 (2009) 2371–2379
18. Liping Wang, Yan Gao, Qunji Xue, Huiwen Liu, Tao Xu, Applied Surface Science 242 (2005) 326–332
19. C. Ho, "Nickel cobalt phosphorous electroplating compositions and its use in surface treatment of a workspace", European patent application No. EP1857572A2; 2007
20. J. Georgina, S. Armyanov, Journal of Solid State Electrochemistry 11(2007) 869-876
21. R. H. Guo, S. Q. Jiang, C. W. M. Yuen, M. C. F. Ng, Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009) 907-912

22. S. K. Ghosh, P. K. Limaye, B. P. Swain, N. L. Soni, R. G. Agrawal, R. O. Dusane, A. K. Grover; *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4609–4618
23. Yong Konga,b, Jianqun Shaoc,WenchangWanga, Qifa Liua, Zhidong Chena, *Journal of Alloys and Compounds* 477 (2009) 328–332
24. X. K. HE, B. Z. CHEN, G. S. HU, L. F. DENG, N. B. ZHOU, W. Z. TIAN, *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 16 (2006) 223-228
25. A.S.M.A. Haseeb, J.P. Celis, J.R. Roos, *Thin Solid Films* 444 (2003) 199–207
26. P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 3804–3810
27. J. Novakovic, P. Vassiliou, Kl. Samara, Th. Argyropoulos, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 895–901
28. S.M.A. Shibli, B. Jabeera, R.I. Anupama, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1644–1648
29. S.M.A. Shibli, B. Jabeera, R.I. Anupama, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 3903– 3906
30. A. Abdel Aal, S.M. El-Sheikh, Y.M.Z. Ahmed, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 151–159
31. Meenu Srivastava, V.K. William Grips, K.S. Rajam, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3814–3824
32. Hamed Ataee-Esfahani, M.R. Vaezi, Leila Nikzad, Bahare Yazdani, S.K. Sadrnezhad, *Journal of Alloys and Compounds* 484 (2009) 540–544
33. Yating Wu, Hezhou Liu, Bin Shen, Lei Liu, Wenbin Hu, *Tribology International* 39 (2006) 553–559
34. Q. Zhao, Y. Liu, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2510– 2514
35. Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 4137–4144
36. J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi, K.S. Rajam, *Materials Chemistry and Physics* 120 (2010) 546–551

37. Nasser Kanami, *Electroplating-Basic Principles, Processes and Practice*, First edition, Elsevier Ltd., Amsterdam, The Netherlands (2004)
38. Morton Schwartz, *Deposition from Aqueous Solutions: An Overview*, in *HANDBOOK OF DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR FILMS AND COATINGS Science, Technology and Applications*, 2d Edition, Edited by Rointan F. Bunshah NOYES PUBLICATIONS, New Jersey, U.S.A (1994)
39. G. Stremmsdoerfer, A. Fares Karam, French patent no. FR2,763,962, international extension no. WO 9,854,378, (1997)
40. J. K. Dennis, T. E. Such, *Nickel and Chromium plating*, Third Edition, Woodhead Publishing, Cambridge (1993)
41. C. M. Cottel, J. A. Sprague, F. A. Smidt Jr, *ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering*, ASM International USA (1994).
42. D. Baudrand, *Nickel Sulfamate Plating, Its Mystique and Practicality*, *Metal Finishing* 94: 7 (1996) 15-18
43. I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 119 (1981) 61-71
44. G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*, Noyes Publications/William Andrew Publishing, New York, USA (1990).
45. V. Vitry, A. F. Kanta, F. Delaunois, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 9227–9234
46. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, *Finishing Publications LTD*, Great Britain (1991)
47. G. Stremmsdoerfer, *JETMETAL: procédé innovant de dépôts métalliques ou d'alliages*. [IN204], *Innovations en matériaux avancés, Techniques de l'Ingénieur* (2012)
48. G. Stremmsdoerfer, F. Ghanem, Y. Saikali, A. F. Karam, *J. Mater. Sci.* 38 (15) (2003) 3285–3291
49. A. Fares Karam, G. Stremmsdoerfer, *Plat. Surf. Finish.* 85 (1) (1998) 88–92

Hipótesis:

“A partir del empleo de las técnicas de Depósito Químico Dinámico (DCP) y electrodepositos, es posible desarrollar un recubrimiento multicapa que presente buena resistencia a la corrosión y alta dureza”

Objetivos:

Objetivos generales:

- Elaboración de un recubrimiento monocapa y/o multicapa con buena resistencia a la corrosión y alta dureza, mediante el empleo de la técnica de electrodeposición
- Elaboración de un recubrimiento monocapa y/o multicapa con buena resistencia a la corrosión y alta dureza, mediante el empleo de la técnica de depósito químico dinámico

Objetivos particulares:

- Elaboración y caracterización de recubrimientos electrolíticos de Ni obtenidos a partir de un baño con samario
- Elaboración y caracterización de recubrimientos electrolíticos de Ni obtenidos a partir de un baño con dimetil amina borano (DMAB)

- Elaboración y caracterización de recubrimientos multicapas Ni/Cu y Ni(Sm)/NiB mediante el uso de técnica de electrodeposición
- Elaboración y caracterización de recubrimientos Ni-B mediante la técnica de depósito químico dinámico (DCP)
- Elaboración y caracterización de recubrimientos compuesto Ni-B-PTFE mediante la técnica de depósito químico dinámico (DCP)
- Elaboración y caracterización de recubrimientos multicapas Ni-B/Cu/NiB y Ni(Sm)/Ni-B-SDS/Ni-B-PTFE mediante el uso combinado de las técnicas de depósito químico dinámico (DCP) y depósito electrolítico

Hypothèse:

"A partir de l'utilisation des techniques de dépôt chimique dynamique (DCP) et dépôt électrolytique, il est possible de développer un revêtement multicouche présentant une bonne résistance à la corrosion et une dureté élevée "

Objectifs:

Objectifs généraux:

- Préparation d'un revêtement monocouche et/ou multi-couches avec une bonne résistance à la corrosion et une dureté élevée, en utilisant la technologie d'électrodéposition
- Préparation d'un revêtement monocouche et/ou multicouche avec une bonne résistance à la corrosion et une dureté élevée, en employant la technique de dépôt chimique dynamique (DCP)

Objectifs spécifiques:

- Préparation et caractérisation des revêtements électrolytiques de Ni obtenu à partir d'une bain avec samarium
- Préparation et caractérisation des revêtements électrolytiques de Ni obtenu à partir d'une de bain avec diméthylamine borane (DMAB)

- Préparation et caractérisation des revêtements multicouches Ni/Cu et Ni (Sm)/Ni-B à partir de la technique de dépôt électrochimique
- Préparation et caractérisation des revêtements Ni-B par la technique de dépôt chimique dynamique (DCP)
- Préparation et caractérisation du composite de Ni-B revêtements, en PTFE par la technique de dépôt chimique dynamique (DCP)
- Préparation et caractérisation des revêtements multicouches Ni-B/Cu/NiB et Ni (Sm) / Ni-B-SDS/Ni-B-PTFE par l'utilisation combinée de techniques de dépôt chimique dynamique (DCP) et électrodéposition

Capítulo II

Desarrollo experimental

Chapitre II

Développement expérimental

II.1 Preparación del sustrato de acero

Para elaborar los electrodepositos de Ni se empleó un sustrato de acero AISI 1006 con la siguiente composición (determinada por ICP): 0.074 % C, 0.004 % S, 0.008 % P, 0.245 % Si, 0.174 % Mn. Mientras tanto para la elaboración de recubrimientos por la técnica JetMetal se utilizó un sustrato de acero XC70 (0.65 – 0.9 % C, ≤ 0.035 % S, ≤ 0.035 % P, 0.35 % Si, 0.7 % Mn).

Antes de realizar el proceso de depósito, el sustrato fue sometido a un desengrase alcalino y a un ataque ácido como se describe a continuación.

II.1.1 Desengrase alcalino

- a) Inmersión de la placa de acero en una disolución de NaOH (60-70 g/L) a una temperatura de $\approx 80^{\circ}\text{C}$ durante 7-10 min.
- b) Enjuague de la placa con agua, después se lava con detergente líquido y se frota ligeramente con una esponja suave.
- c) Verificar la calidad de desengrase mediante la prueba de cortina de agua. Si la cortina de agua se interrumpe en algún punto repetir el procedimiento de desengrase de la placa. Si el desengrase está bien realizado pasar a la etapa de ataque químico.

II.1.2 Ataque ácido

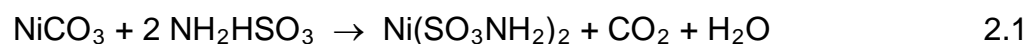
Esta etapa debe realizarse justo antes de iniciar la elaboración del recubrimiento para evitar la formación de óxidos en la superficie de la placa de acero.

- a) Inmersión de la placa en una disolución de ácido sulfámico (30 g/L) a temperatura ambiente durante 15 s.
- b) Enjuague con agua desionizada e inmediatamente se inicia la elaboración del recubrimiento.

II.2 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Ni con samario y elaboración de recubrimientos

II.2.1 Preparación del baño electrolítico

El baño electroquímico de sulfamato de Ni fue preparado por reacción entre el carbonato de níquel (NiCO_3) y el ácido sulfámico (NH_2HSO_3) de acuerdo con la siguiente reacción química:



Para obtener una concentración de 400 g/L de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ ($\approx 94 \text{ g/L Ni}^{+2}$) se emplearon aproximadamente 200 g/L de NiCO_3 (47 % Ni^{+2}) y 315 g/L de NH_2HSO_3 (99 %). La concentración de Ni^{+2} en el baño electrolítico fue determinada por titulación química.

La composición del baño electrolítico de sulfamato de Ni es indicada en la tabla 2.1. La justificación de su composición es proporcionada en el capítulo siguiente.

Composición	Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	400 g/L
	Ácido bórico (H_3BO_3)	40 g/L
	Tensoactivo comercial AA (evita picaduras por burbuja de H_2)	3 - 6 mL/L
	Dodecilsulfato de sodio (SDS)	0.05 – 0.08 g/L
	Sulfato de samario ($\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$)	0 – 24.6 mM de Sm^{+3}
Condiciones de operación	pH	1.5 – 2.0
	Temperatura	55 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 2.1 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel, con adición de samario.

II.2.2 Elaboración de recubrimientos de Ni

Para elaboración de los electrodepositos de Ni (con y sin samario) se empleo una celda rectangular de aproximadamente 500 mL de volumen (figura 2.1). Como un ánodo se empleo una placa de níquel electrolítico de alta pureza y como cátodo se

empleo una placa de acero AISI 1006 con las siguientes dimensiones 65 x 70 x 1 mm.

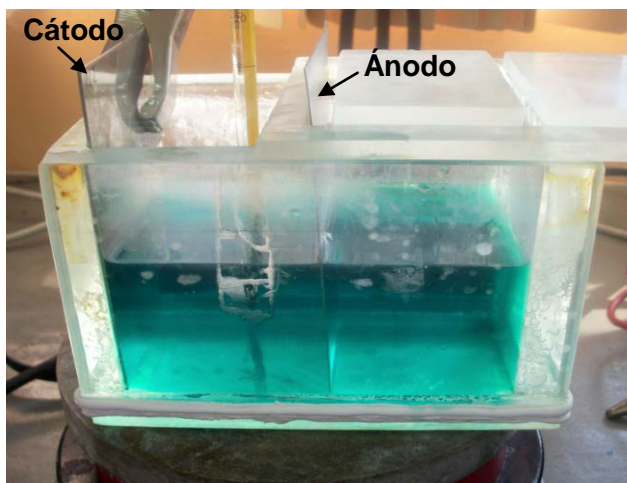


Figura 2.1. Celda electrolítica empleada para elaboración de electrodepósitos de Ni

II.3 Estudio electroquímico efecto de samario en la electrodeposición de Ni

Este estudio fue realizado empleando un potenciostato Autolab PGSTAT30 y una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de trabajo de platino marca BAS con un área de 0.02 cm^2 (WE), un electrodo auxiliar de platino (AE) y un electrodo de referencia de calomel saturado (RE). Antes de cada experimento las disoluciones fueron desoxigenadas por burbujeo de N_2 por 30 min y durante los experimentos se mantuvo una atmosfera de N_2 y una temperatura controlada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

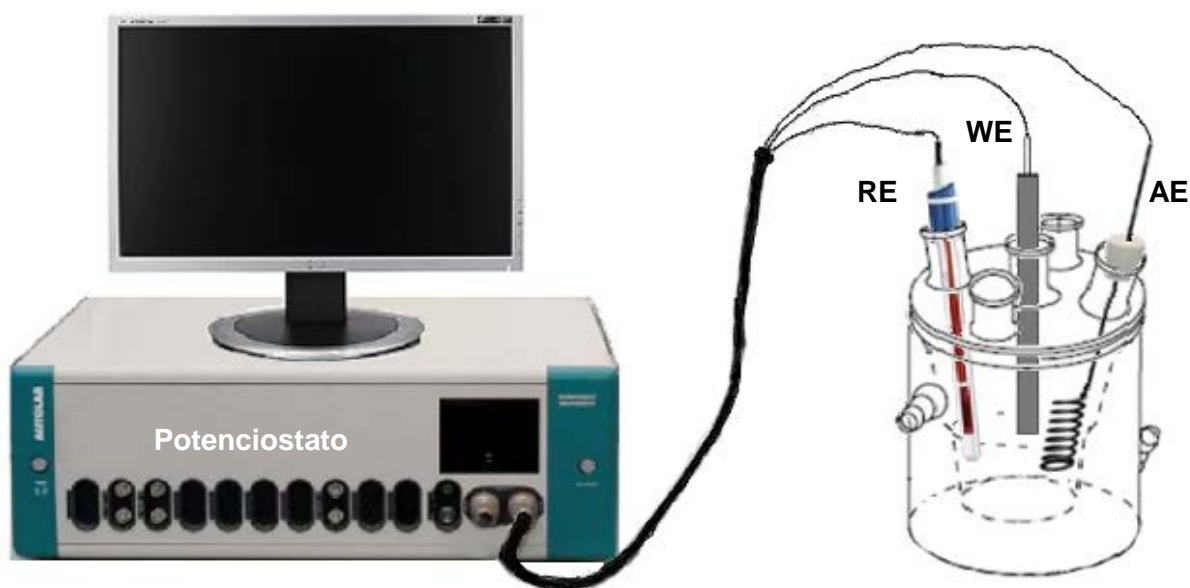


Figura 2.2. Esquema experimental utilizado para realizar el estudio electroquímico por voltametría cíclica e impedancia electroquímica.

II.3.1 Estudio por voltametría cíclica

El barrido de potencial fue iniciado a partir del potencial a circuito abierto en dirección negativa (barrido catódico) empleando una velocidad de barrido de 50 mV/s.

II.3.2 Estudio por impedancia electroquímica

Los experimentos de EIS fueron realizados en un rango de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz, a una amplitud ΔE de 10 mV. Previo a cada experimento de EIS se aplico un pulso de potencial (al potencial correspondiente de cada experimento EIS) durante un tiempo de 200 s, con el fin de estabilizar el sistema antes de los experimento de impedancia.

II.4 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Cu y elaboración de recubrimientos multicapa Ni/Cu

Los recubrimientos multicapas Ni/Cu, fueron elaborados usando alternadamente dos baños electrolíticos, uno a base de sulfamato de Ni (composición indicada en la tabla 2.1 solo sin samario) y otro a base de sulfamato de cobre. La preparación

del baño electrolítico de cobre se indica a continuación y la justificación de la composición de este baño es abordada en el capítulo siguiente.

II.4.1 Preparación del baño electrolítico de sulfamato de Cu

De forma similar a la preparación del baño de sulfamato de Ni, el baño de sulfamato de Cu fue obtenido por reacción entre el carbonato de Cu (CuCO_3) y el ácido sulfámico.



Se emplearon 68 g/L de CuCO_3 (56 % Cu^{+2}) y 130 g/L de NH_2HSO_3 para obtener una concentración de aproximadamente 153 g/L de $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$

Composición	Sulfamato de Cobre $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	153 g/L
	Acido bórico (H_3BO_3)	20 g/L
	Cubrac 480 Base	3 mL/L
	Cubrac 480 Leveler	0.2 mL/L
	Cubrac 480 Brightener	0.2 mL/L
Condiciones de operación	pH	1.5
	Temperatura	25 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 2.2 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de cobre utilizado en la elaboración de recubrimientos electrolíticos.

Debido al fenómeno de cementación química (empelando este baño) no es posible obtener un depósito de Cu de buena calidad, cuando se realiza directamente sobre el acero.

II.4.2 Procedimiento de elaboración de recubrimientos multicapas Ni/Cu

La elaboración de recubrimientos multicapas fue realizada con la secuencia indicada en la figura 2.3. La primera etapa consistió en la preparación del sustrato de acero, descrita anteriormente en la sección 2.1. Después de la preparación del sustrato se elaboró una primera capa de un depósito de Ni y después una capa de

Cu. Todos los recubrimientos multicapas iniciaron con una capa de Ni, para poder realizar el depósito de Cu y finalizaron con una capa de Ni, para proteger al depósito de Cu de la corrosión.

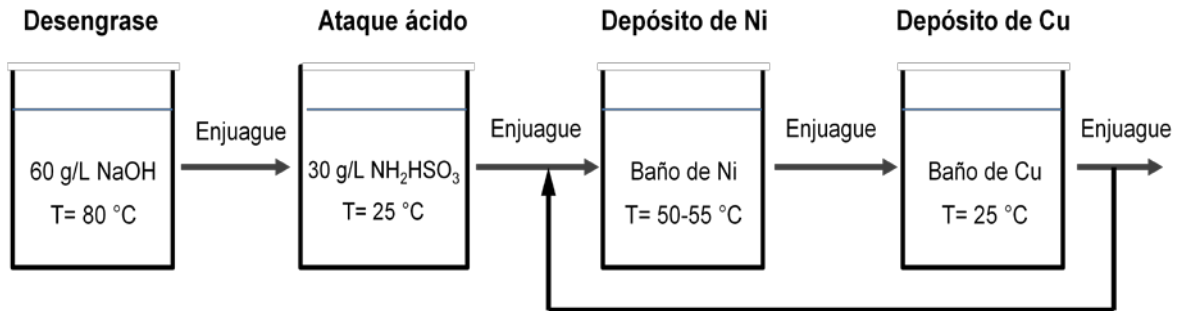


Figura 2.3. Procedimiento para elaboración de multicapas Ni/Cu

II.5 Elaboración de recubrimientos por la técnica JetMetal

Los recubrimientos de Ni-B y Cu elaborados por la técnica JetMetal (descrita en el capítulo anterior), fueron realizados empleando una pistola comercial con doble boquilla de proyección (DeViliss-AGPV2K), el dispositivo experimental mostrado en la figura 2.4.

II.5.1 Elaboración de Recubrimientos Ni-B (JetMetal)

Los recubrimientos Ni-B elaborados por esta técnica fueron realizados bajo el siguiente procedimiento:

- Pulido del sustrato de acero (empleando papel de SiC P400)
- Limpieza del sustrato (desengrase alcalino y ataque ácido), siguiendo el procedimiento descrito en la sección 2.1
- El sustrato se coloca sobre un soporte giratorio cuidando que la superficie del sustrato quede perpendicular a la pistola de proyección.
- Se enjuaga con agua desionizada y se inicia la proyección de las dos disoluciones (oxidante y reductor) sobre la superficie del sustrato de acero. Esta proyección se realiza de forma intermitente con el objetivo de tener la mayor eficiencia. De esta forma las disoluciones son proyectadas por aproximadamente 1.7 s, seguida de una pausa de 0.5 s, requiriendo un tiempo total entre cada proyección de ≈ 2.2 s.

- e) Una vez realizado el numero de proyecciones programado, la muestra se enjuaga con agua desionizada y se seca con aire a temperatura ambiente.
- f) Finalmente la muestra se pesa para estimar el espesor del recubrimiento.

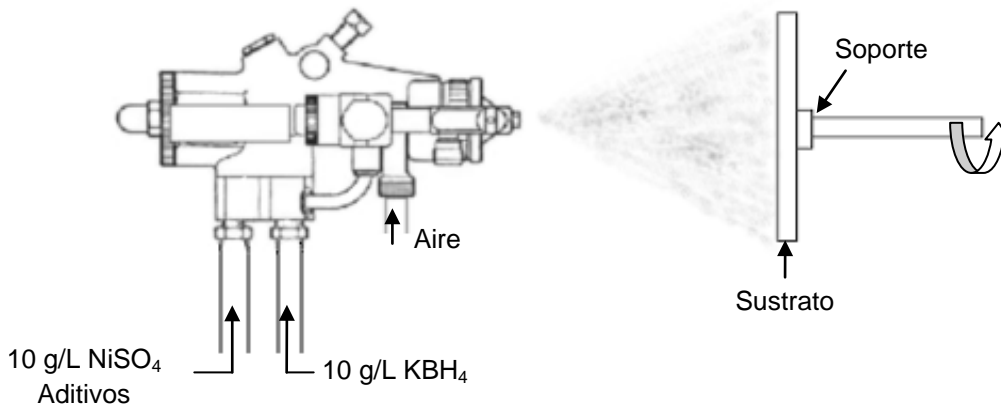


Figura 2.4. Esquema del proceso de metalización mediante la técnica JetMetal

II.5.2 Elaboración de Recubrimientos de CuB (JetMetal)

El procedimiento para elaborar los recubrimientos de Cu, es similar al indicado anteriormente para la elaboración de recubrimientos Ni-B, solo se diferencia por la composición de la disolución oxidante y el tiempo de proyección de las disoluciones.

La composición de la disolución oxidante es la siguiente: 20 g/L CuSO₄, aditivos y un pH de 10. El tiempo entre cada pulso, incluyendo el tiempo de proyección y de relajación es de 3.1 s.

II.5.3 Elaboración de Recubrimientos multicapa NiB/CuB (JetMetal)

La elaboración de recubrimientos multicapa se realizó mediante el uso alternado de dos pistolas de proyección, una para proyectar las disoluciones necesarias para elaborar el depósito de Ni y otra para las disoluciones requeridas para el depósito de Cu.

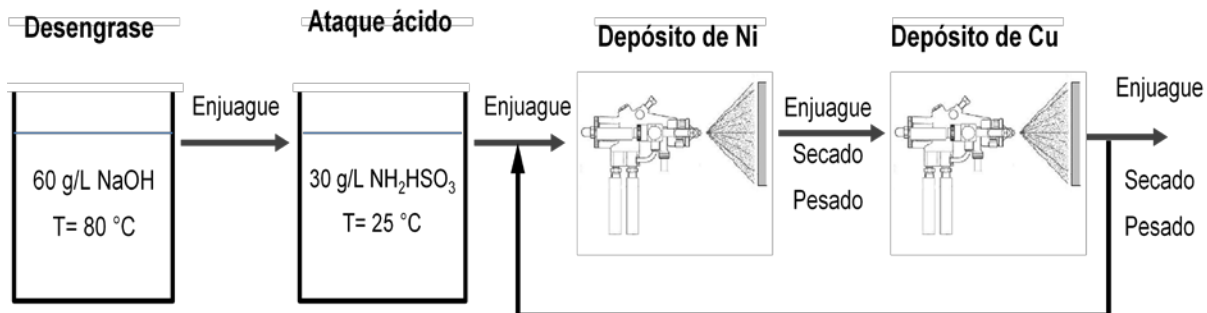


Figura 2.5. Procedimiento para elaboración de multicapas Ni/Cu mediante la técnica JetMetal

II.6 Caracterización de los recubrimientos

II.6.1 Pruebas de corrosión

II.6.1.1 Curvas de polarización

Las curvas de polarización fueron realizadas en régimen potenciodinámico empleando un potenciostato PAR 263A y una celda de vidrio de tres electrodos marca PAR (Princeton Applied Research) modelo K0235 con un volumen de 250 mL. Como electrodo auxiliar se empleó una malla de platino y un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia. Las mediciones se efectuaron en una disolución de NaCl 5 % a una temperatura de 25 °C y una velocidad de barrido de 0.17 mV/s (en base a la norma ASTM G5) [1]. Todos los experimentos fueron iniciados dos horas después de que la muestra quedó sumergida en la disolución con el fin de estabilizar el potencial de equilibrio.



Figura 2.6 Celda de vidrio de tres electrodos marca PAR (K0235) utilizada para realizar las pruebas de corrosión.

II.6.1.2 Impedancia electroquímica

Las mediciones de impedancia electroquímica fueron realizadas al potencial de circuito abierto en un intervalo de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz y una amplitud de 10 mV. Para este estudio se empleó un potenciostato PARSTAT 2273 y una celda de vidrio de tres electrodos marca PAR (modelo K0235) equipada con una malla de platino como electrodo auxiliar y un electrodo saturado de calomel (SCE) como electrodo de referencia. Todos los experimentos fueron iniciados dos horas después de que la muestra quedó sumergida en la disolución con el fin de estabilizar el potencial de equilibrio.

II.6.1.3 Pruebas en cámara de niebla salina

Las pruebas de exposición cámara salina fueron realizadas bajo la norma ASTM B117 [2] y la norma ISO 10289 [3] en un equipo Q-FOG CCT-600. El criterio para determinar la falla del recubrimiento fue la presencia del primer punto de corrosión roja.

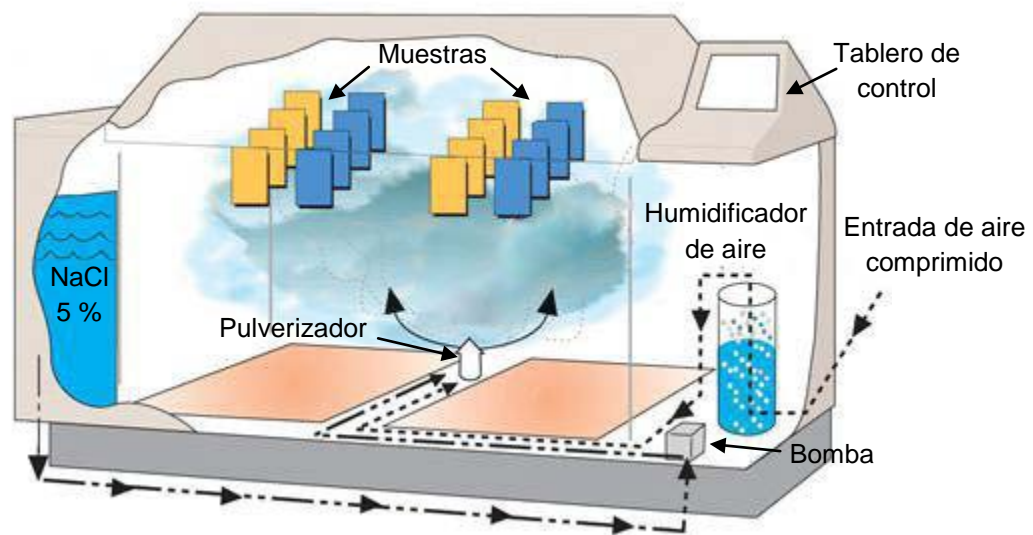


Figura 2.7 Esquema general del funcionamiento de la cámara de niebla salina

Las pruebas fueron realizadas manteniendo las siguientes condiciones de operación:

- Tipo de agua utilizada: agua desionizada tipo IV de acuerdo con la norma ASTM D1193

- b) Sal utilizada: Cloruro de sodio grado analítico
- c) Concentración de la disolución: 5 ± 1 % en peso
- d) Gravedad específica de la disolución: 1.03 (35 °C)
- e) pH de la disolución: 6.8 - 7.0
- f) Presión de pulverización: 0.098 ± 0.01 MPa
- g) Temperatura de prueba en la cámara salina: 35 °C

II.6.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM) y difracción de rayos X (XDR)

La morfología de los recubrimientos fue determinada mediante la técnica de microscopia de barrido electrónico empleando un equipo JEOL-5400LV.

Para la identificación de las fases cristalinas de los recubrimientos se usó la técnica de difracción de rayos X, empleando un equipo Bruker AXS D8-Advanced. Los espectros de difracción fueron obtenidos en modo normal bajo las siguientes: Rango; de 5° a 90° (2θ), incremento; 0.04 grados 2 theta/paso, corriente; 40 mA, voltaje; 40 kV, tiempo; 1.5 h.

El tamaño de cristal fue estimado utilizando la ecuación de Debye-Scherrer [4].

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad 2.3$$

Donde:

t = Tamaño del cristal (nm)

k = Factor de forma del cristal (0.9)

λ = Longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm)

β = Ancho a la altura media del pico de difracción en radianes (FWHM)

θ = Posición del pico de difracción

II.6.3 Medición de microdureza Vickers

Las mediciones de dureza fueron realizadas empleando un microdurómetro Matsuzawa MXT-Alfa, bajo el procedimiento de la norma ASTM E 384-11 [5]. Este ensayo consiste en realizar una huella sobre la superficie de la muestra utilizando un indentador de diamante con forma piramidal, con un ángulo entre caras de 136 °.

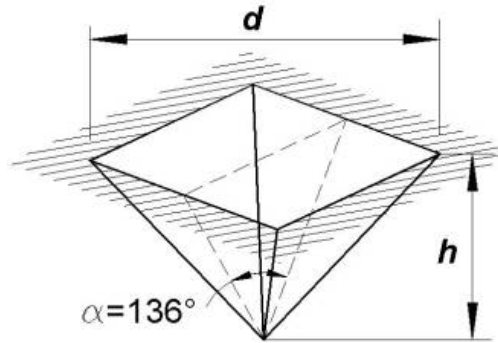


Figura 2.8 Representación de una huella realizada con un indentador de forma piramidal con base cuadrada.

La dureza es determinada a partir de la medición de las diagonales (d) de la huella y del valor de la carga aplicada (P), empleando la ecuación 2.4 [6].

$$HV = \frac{1.8544 * P}{d^2} \quad 2.4$$

Donde:

HV = Valor de dureza Vickers

P = Carga aplicada (Kgf)

d = Diagonal de la huella (mm)

Dos factores importantes que se deben considerar, cuando se realizan mediciones de dureza sobre la superficie del recubrimiento, son la carga aplicada y el espesor del depósito. Debido a que al utilizar una carga grande, la profundidad de la huella es más importante y si el espesor del recubrimiento no es lo suficientemente grueso existirá un efecto considerable del sustrato sobre el valor de dureza obtenido. La profundidad (h) de la huella del indentador está relacionada con la diagonal (d) de la huella por la siguiente ecuación:

$$h = \frac{d}{2\sqrt{2} * \tan(68^\circ)} \quad 2.5$$

Donde:

h = Profundidad de la huella generada por el indentador piramidal (mm)

d = Diagonal medida en la base de la huella de indentación (mm)

En base a estos factores es muy importante considerar que el espesor del recubrimiento debe ser muy superior a la profundidad de la huella (h) para evitar el efecto del sustrato. Por ejemplo para espesores pequeños (menor a 10 μm) es recomendable emplear valores de carga inferiores a 100 gf, en tanto que cuando se utiliza una carga mayor (200 gf o superior) se recomienda tener un espesor igual o mayor que 20 μm . El espesor mínimo requerido lógicamente depende de la dureza del material así para un material de alta dureza el espesor mínimo requerido para evitar efecto del sustrato, será inferior que el requerido para un material de menor dureza.

II.7 Referencias

1. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, Designation: G 5 – 94 (Reapproved 1999), ASTM international, Pennsylvania, United States (1999)
2. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus, Designation B117 – 09, ASTM international, Pennsylvania, United States (2009)
3. Methods for corrosion testing of metallic and other inorganic coatings on metallic substrates - Rating of test specimens and manufactured articles subjected to corrosion tests, International Organization for Standardization ISO 10289, Genève Switzerland (1999)
4. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, London New York (2011)
5. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, Designation: E384 – 10, ASTM international, Pennsylvania, United States (2010)
6. Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials, Designation: E 92 – 82 (Reapproved 2003), ASTM international, Pennsylvania, United States (2003)

Capítulo III

Desarrollo de recubrimientos electrolíticos, a base de níquel, a partir de un baño electrolítico de sulfamato

Chapitre III

Mise au point de revêtements électrolytiques, à base de nickel, à partir d'un bain électrolytique de sulfamate

Résumé Chapitre III

Les revêtements de nickel obtenus par la technique galvanique sont très utilisés industriellement. Près d'un tiers des revêtements sont réalisés par cette technique qui est peu coûteuse et qui permet d'obtenir des films métalliques et d'alliages présentant une bonne protection contre la corrosion des aciers habituellement utilisés dans l'industrie et plus particulièrement dans le secteur aéronautique. En outre, d'autres fonctions peuvent être obtenues comme par exemple, la résistance à l'usure.

Les techniques par voie « humide » comme la technique de dépôts électrochimiques et electroless, permettent de mettre en œuvre divers types de processus et de propriétés de revêtements. Ces propriétés sont influencées par la morphologie, la microstructure, la composition chimique, la taille des grains et la porosité du revêtement. D'autre part, l'élaboration d'alliages à base de nickel, l'utilisation d'additifs spécifiques dans les bains électrochimiques (organiques et inorganiques), la possibilité d'élaborer des revêtements composites (avec des nano ou micro particules) élargit l'offre matériau et leurs fonctionnalités.

Dans ce chapitre, nous présentons une étude sur l'élaboration des revêtements multicouches de Ni/Cu. Nous présentons également une étude sur l'élaboration d'un revêtement de nickel obtenu à partir d'un bain contenant un sel de terre rare: le samarium. L'axe directeur de ces deux études était d'améliorer la résistance à la corrosion de l'acier utilisé comme substrat. Plusieurs techniques de caractérisations (Electrochimie Analytique, Microscopie électronique à balayage, EDAX, RX, Brouillard Salin...) ont été mises en œuvre dans ces études pour connaître les propriétés de ces deux types de revêtement. Parmi les divers résultats obtenus, il faut souligner le résultat concernant le revêtement de nickel élaboré avec un bain électrochimique contenant l'additif de samarium. Avec une épaisseur de seulement 10 μm , l'acier est protégé contre la corrosion pendant 6000 heures dans les conditions de test de brouillard salin. Cette exceptionnelle résistance à la corrosion est liée à l'obtention d'un revêtement compact et sans fissures. Dans le cas du multi-

film Ni/Cu, il est possible d'obtenir avec une épaisseur totale de couche de 10 μm (Ni/Cu/Ni/acier), une tenue à la corrosion de 2000 heures.

Compte tenu du fait que le revêtement de nickel ne présente malheureusement qu'une valeur de dureté légèrement supérieure au substrat ($< 300 \text{ HV}$), notre étude s'est orientée vers l'élaboration d'un revêtement combinant les fonctions: dureté et tenue à la corrosion. Pour cela, nous avons cherché à introduire du bore dans la couche, sachant que les composés de nickel à base de bore sont connus pour renforcer la dureté des revêtements. Diverses formulations de bains électrochimiques ont été étudiées en faisant varier les concentrations de diméthyle amine borane (DMAB) et de samarium. Les résultats montrent que les propriétés de dureté et de résistance à la corrosion sont difficilement compatibles. On obtient par exemple : soit une tenue à la corrosion de 336h avec une dureté de 340 HV, soit une dureté élevée de 667 HV mais avec une tenue à la corrosion de 24h.

Abandonnant l'idée d'un revêtement multifonctionnel, nous avons formulé un bain électrochimique à base de diméthyle amine borane (DMAB) dans le but d'avoir une couche de nickel ayant une dureté optimale. Les résultats montrent qu'il est possible d'obtenir un revêtement de Ni-B présentant une dureté élevée $> 700 \text{ HV}$, dureté qui est améliorée, après un traitement thermique (1 heure à 350°C). Il faut souligner que la valeur de la dureté est alors supérieure à 1000 HV avec un faible pourcentage de bore dans la couche ($< 2\%$). Cependant, comme nous l'avons montré à plusieurs reprises dans ce chapitre, ces films à base de bore présentent des contraintes internes conduisant à des fissures. De là découlent les mauvais résultats de tenue à la corrosion de ces films de nickel. On obtient en effet, une corrosion du substrat après seulement 24h en brouillard salin.

III.1 Introducción

Los recubrimientos electrolíticos a base de Ni son extensamente utilizados, en diferentes aplicaciones industriales, con el propósito principal de proporcionar una superficie con buena resistencia a la corrosión y buena resistencia al desgaste.

A diferencia de recubrimientos de zinc sobre acero, los cuales funcionan como ánodos de sacrificio y proporcionan una protección catódica al sustrato, el mecanismo de protección de los recubrimientos de Ni consiste en proporcionar al sustrato una barrera física contra un ambiente corrosivo. De esta forma la porosidad de un recubrimiento de zinc no es demasiado grave, puesto que aunque el sustrato quede expuesto al medio agresivo, el zinc brinda protección catódica al acero y evita su corrosión. Sin embargo una porosidad similar en un recubrimiento de Ni, puede ser un factor crítico debido a que el Ni es más noble (presentan un potencial de corrosión más positivo) que el acero y no puede proporcionarle protección catódica. Cuando el sustrato queda expuesto al medio agresivo, a través de los poros del recubrimiento, se pueden generar productos de corrosión sobre la superficie del depósito [1] adicionalmente (cuando la porosidad es muy elevada) se puede presentar una corrosión galvánica acelerando el ataque de la interface sustrato-recubrimiento [2].

Una posibilidad que puede ayudar a incrementar la resistencia a la corrosión, de recubrimientos que proporcionan un efecto barrera, es la elaboración de capas alternadas con diferente composición [2,3]. Si el recubrimiento se compone de dos o más fases estructurales y el potencial químico entre las fases es diferente, la corrosión del sustrato puede ser disminuida debido a un flujo de corriente en el cuerpo del recubrimiento [2].

Otra alternativa que puede mejorar las propiedades de los recubrimientos de Ni, es la posibilidad de incorporar partículas de tierras raras, por ejemplo CeO_2 , la incorporación de estas partículas puede mejorar la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de Ni [4-6].

En base a los aspectos discutidos anteriormente, en este capítulo se realizaron recubrimientos a base de Ni, evaluando el efecto de la elaboración de multicapas alternadas Ni/Cu y la incorporación de una tierra rara (samario), con el objetivo principal de maximizar la resistencia a la corrosión. También, considerando que

buscamos incrementar la dureza, se evalúa la incorporación de boro en el recubrimiento de Ni. Finalmente para obtener un recubrimiento que proporcione buena resistencia a la corrosión y alta dureza se plantea la elaboración de multicapas.

III.2 Elaboración de un recubrimiento multicapa Ni/Cu a partir de un baño electrolítico

A continuación se presentan los resultados sobre la resistencia a la corrosión de recubrimientos multicapas Ni/Cu. El objetivo de este estudio es de conocer si para un espesor total similar, es preferible la elaboración de una multicapa Ni/Cu con muchas capas (7 capas) de un espesor pequeño (menor de 2 μm) o pocas capas (3 capas) con un espesor grande (mayor que 3 μm).

III.2.1 Procedimiento de elaboración

Los recubrimientos multicapas Ni/Cu con diferentes espesores, fueron elaborados usando alternadamente dos baños electrolíticos, uno a base de sulfamato de cobre y otro a base de sulfamato de Ni.

III.2.1.1 Baño electrolítico de Ni

En este estudio se optó por empleo de un baño a base de sulfamatos de Ni, debido a que presentan ventajas como bajo estrés interno y velocidades de deposición altas, con respecto a otros baños electrolíticos [7]. La formulación del baño de electrolítico de sulfamato de Ni, utilizado en este estudio, fue obtenida en base a la composición de un baño típico de sulfamatos reportado en la bibliografía (300 a 450 g/L de $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, 0 a 15 g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 30 a 45) [8]. En base a esta información se considero una concentración intermedia para la concentración del sulfamato de Ni (400 g/L) y para el H_3BO_3 (40 g/L). Se eligió por un baño libre de cloruros, debido a que los cloruros tienen un efecto sobre el estrés interno del recubrimiento [9] y para disminuir el efecto por picaduras de burbujas de hidrogeno se empleo un tensoactivo comercial AA (Tecnoprotección Metálica S.A.).

El pH del baño electrolítico fue optimizado en base a la homogeneidad de la superficie del depósito (de 5 μm de espesor), en este caso como se indica en la figura 3.1 los recubrimientos obtenidos a un pH de 1.5 de y 2 presentan una superficie más homogénea y con menor número de defectos. Durante la evaluación de la adherencia, medida por el método “pull off”, no se observó desprendimiento

alguno del depósito en todas las muestras, solo se desprendió la resina usada (resina ARALDITE) en las anclas del equipo. El valor de desprendimiento fue superior a 200 psi.

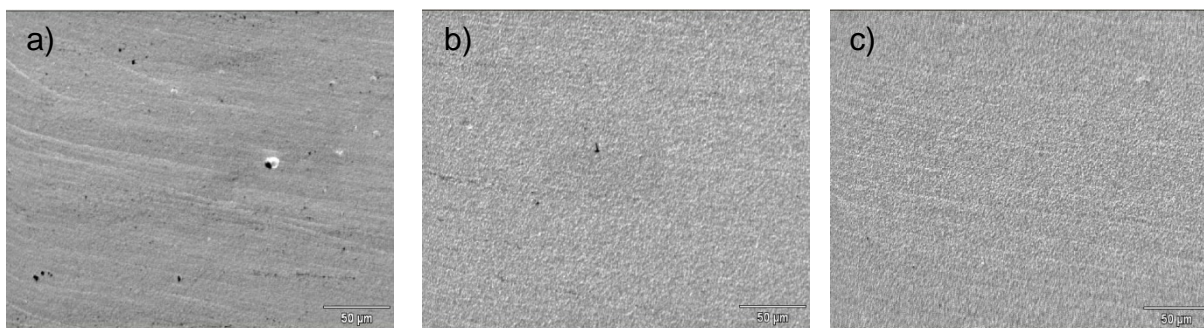


Figura 3.1 Imagen SEM (500X) de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño de sulfamatos con la siguiente concentración: 400 g/L de $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 40 g/L de H_3BO_3 , 6 mL/L tensoactivo AA y diferente pH; a) pH= 4 , b) 2, c) 1.5.

La composición final y condiciones de operación del baño de Ni utilizado son indicadas en las tablas 3.1.

Composición	Sulfamato de níquel $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	400 g/L
	Ácido bórico (H_3BO_3)	40 g/L
	Tensoactivo comercial AA (evita picaduras por burbuja de H_2)	3 - 6 mL/L
	Dodecilsulfato de sodio (SDS)	0.05 – 0.08 g/L
Condiciones de operación	pH	1.5 – 2.0
	Temperatura	55 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 3.1 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos multicapas.

Podemos observar que el componente principal de este baño es una sal de sulfamato de Ni, la cual fue obtenida por reacción entre el ácido sulfámico y el carbonato de Ni, esta práctica es común a nivel industrial con el fin de disminuir el costo del baño electrolítico. En este baño se emplearon aproximadamente 200 g/L de NiCO_3 ($\approx 47\% \text{ Ni}^{+2}$) y 315 g/L de NH_2HSO_3 (99%). Otro componente importante de este baño es el ácido bórico, generalmente es un componente en los baños electrolíticos de Ni debido a que tiene un efecto sobre la calidad del depósito, su funcionamiento no es claramente entendido pero los estudios existentes indican que puede tener un efecto sobre la supresión parcial de la reacción de reducción de

hidrógeno y sobre la inhibición de formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [10,11]. En el anexo I se muestra un estudio electroquímico sobre el efecto del H_3BO_3 sobre la electrodeposición de Ni, los resultados obtenidos indican que efectivamente el H_3BO_3 tiene un efecto importante en la inhibición de la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Otros aditivos empleados en este baño electrolítico son un tensoactivo comercial (tensoactivo AA) y el dodecilsulfato de sodio (SDS), estos compuestos evitan que las burbujas de hidrógeno se queden adheridas a la superficie del cátodo evitando la formación de picaduras.

III.2.1.2 Baño electrolítico de Cu

Con el objetivo de tener dos baños con componentes similares se decidió utilizar un baño de sulfamato de cobre libre de cloruro, de esta forma se pretende disminuir los problemas de contaminación de los baños, debido a su empleo alternado durante la elaboración de las multicapas. La formulación del baño de sulfamato Cu fue obtenida en base a la composición de un baño ácido de sulfato de Ni [12], de esta información se tomo una concentración equivalente de Cu^{+2} . El pH del baño electrolítico fue optimizado usando una celda Hull, los resultados son mostrados en la figura 3.2. Este estudio indica que a menor pH se obtiene una mejora calidad del recubrimiento, en base a este resultado se opto por un pH de 1.5.

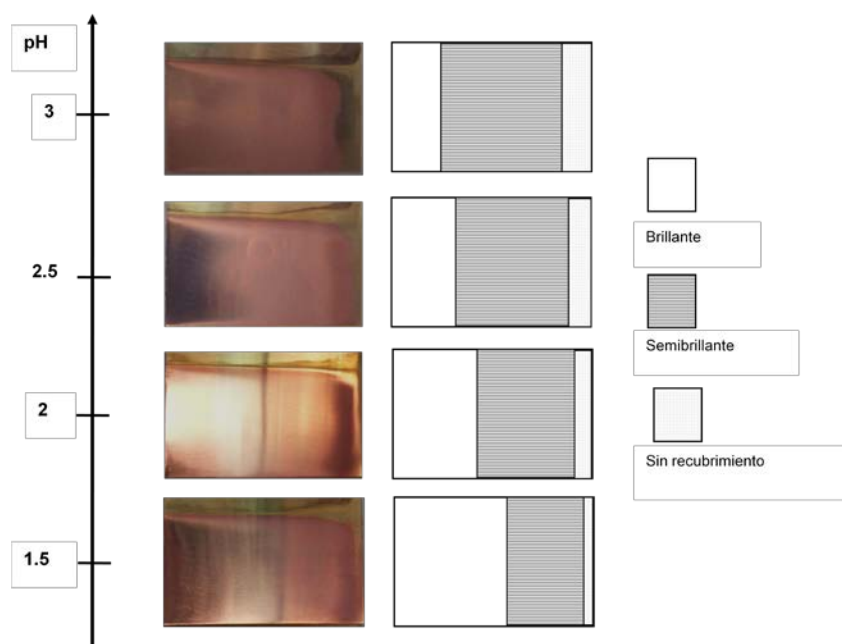


Figura 3.2 Resultados obtenidos durante la deposición de Cu en una celda Hull utilizando un baño un baño electrolítico de sulfamato con la siguiente composición: 153 g/L $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, 20 g/L H_3BO_3 , pH=1.5, 2, 2.5, 3.0. $T=25^\circ\text{C}$, $i=1\text{ A}$, $t=10\text{ min}$, agitación con aire.

La composición final y condiciones de operación del baño electrolítico de sulfamato de cobre son indicadas en las tablas 3.3. De forma similar al baño de Ni, el sulfamato de cobre fue obtenido por reacción entre el carbonato de cobre (CuCO_3) y el ácido

Composición	Sulfamato de Cobre $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	153 g/L
	Acido bórico (H_3BO_3)	20 g/L
	Cubrac 480 Base	3 mL/L
	Cubrac 480 Leveler	0.2 mL/L
	Cubrac 480 Brightener	0.2 mL/L
Condiciones de operación	pH	1.5
	Temperatura	25 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 3.2 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de cobre utilizado en la elaboración de recubrimientos multicapas.

sulfámico (NH_2HSO_3). En este baño se agregaron aditivos comerciales (cubrac 480) utilizados en baños convencionales de Cu con el objetivo de tener un acabado homogéneo y brillante del depósito.

En la figura 3.3 se muestra el espesor del recubrimiento en función del tiempo de electrodeposición para la recubrimientos de Ni y Cu, obtenidos a partir de los baños electrolíticos y las condiciones de operación mencionados anteriormente (tabla 3.2 y 3.3). La cinética de deposición, estimada de la pendiente de estas graficas, indica una velocidad de deposición de $\approx 33.4 \mu\text{m/h}$ ($0.557 \mu\text{m/min}$) para la electrodeposición de Ni y una cinética de $\approx 42.2 \mu\text{m/h}$ ($0.70 \mu\text{m/min}$) para el recubrimiento de Cu. Los espesores fueron determinados a partir de un corte metalografico del depósito. A partir de esta información se determino un rendimiento faradaico de $\approx 90 \%$ para el recubrimiento de Ni y un rendimiento faradaico de $\approx 99.9 \%$ para el recubrimiento de Cu.

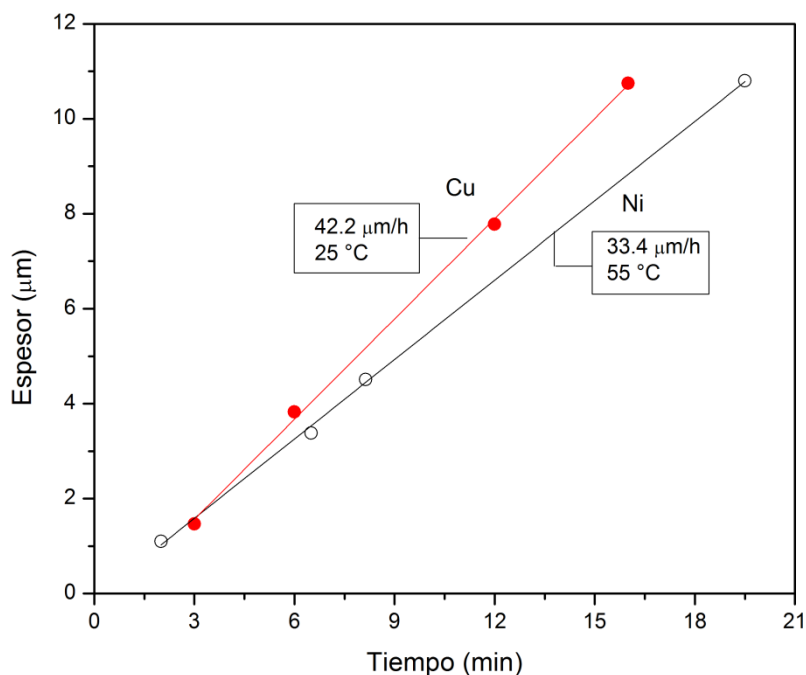


Figura 3.3 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni y Cu obtenidos de los baños electrolíticos y las condiciones de operación indicadas en las tablas 3.2 y 3.3. Espesores determinados por corte metalográfico.

III.2.1.3 Elaboración de las Multicapas Ni/Cu

A continuación se presentan los resultados concernientes a la elaboración de multicapa Ni/Cu. Se compararon diferentes recubrimientos con el fin de determinar el tipo de multicapa Ni/Cu más eficiente para la resistencia a la corrosión. Las condiciones de elaboración son detalladas en el capítulo II al igual que la celda electrolítica de elaboración. Debido a que no es posible obtener un buen depósito de Cu sobre acero, a partir de un baño ácido (efecto de cementación electroquímica), fue necesario elaborar una subcapa de Ni ($\approx 1.1 \mu\text{m}$ de espesor) para elaborar los recubrimientos de Cu.

Mediante el uso de estos dos baños electroquímicos (tabla 3.1 y 3.2) se elaboraron los tipos de recubrimientos indicados en la tabla 3.3, para evaluar su resistencia a la corrosión por las técnicas de curvas de polarización, impedancia electroquímica y cámara salina. Todos los recubrimientos multicapas fueron elaborados en continuo con una etapa de enjuague entre cada alternancia, la primera y la última capa fue un depósito de Ni. El espesor total para todos los recubrimientos fue de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ debido a que en estudios preliminares se encontró que

recubrimientos con un espesor menor que 5 μm no presentan buena resistencia a la corrosión.

Muestra	Espesor total	Tipo de multicapa y espesor de subcapa
Ni	10.8 μm	Acero/10.8 μmNi
Cu	9.9 μm	Acero/1.1 $\mu\text{m Ni}$ /7.8 $\mu\text{m Cu}$
Ni puro	2000 μm	Placa de Ni electrolítico puro de espesor
Ni/Cu3	10 μm	Acero/3.3 $\mu\text{m Ni}$ /3.4 $\mu\text{m Cu}$ / 3.3 $\mu\text{m Ni}$
Ni/Cu3b	8.5 μm	Acero/3.3 $\mu\text{m Ni}$ /1.9 $\mu\text{m Cu}$ / 3.3 $\mu\text{m Ni}$
Ni/Cu7	9.3 μm	Acero/1.3 μmNi /1.4 μmCu /1.3 μmNi /1.2 μmCu /1.3 μmNi /1.4 μmCu /1.4 μmNi

Tabla 3.3 Características e identificación de los recubrimientos elaborados para evaluar su resistencia a la corrosión.

III.2.2 Caracterización de los recubrimientos

III.2.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión

III.2.2.1.1 Estudio por curvas de polarización e impedancia electroquímica

En la figura 3.4 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los recubrimientos de Ni, Cu y Ni/Cu multicapas en una disolución de NaCl 5%, las características de elaboración de estos recubrimientos se muestran en la tabla 3.4. Las condiciones experimentales de estas pruebas de corrosión son indicadas en el capítulo II.

En estos resultados (ver fig. 3.4) podemos observar que el sustrato de acero presenta solamente un comportamiento activo en la disolución de NaCl y lógicamente presente un potencial de corrosión más negativo (-0.698 V vs SEC) con respecto a todas las muestras estudiadas (Ni, Cu, Ni/Cu) que presentan un potencial de corrosión entre -0.3 y -0.15 V vs SCE. A diferencia de este comportamiento los recubrimientos multicapas Ni/Cu presentan dos comportamientos diferentes (pasivo y transpasivo) en la zona anódica de las curvas de polarización, una primera región donde la corriente incrementa ligeramente con el potencial (zona pasiva) y una segunda región donde la corriente incrementa abruptamente con el potencial (ruptura de la capa pasiva). La curva de polarización obtenida para el depósito de Cu difiere

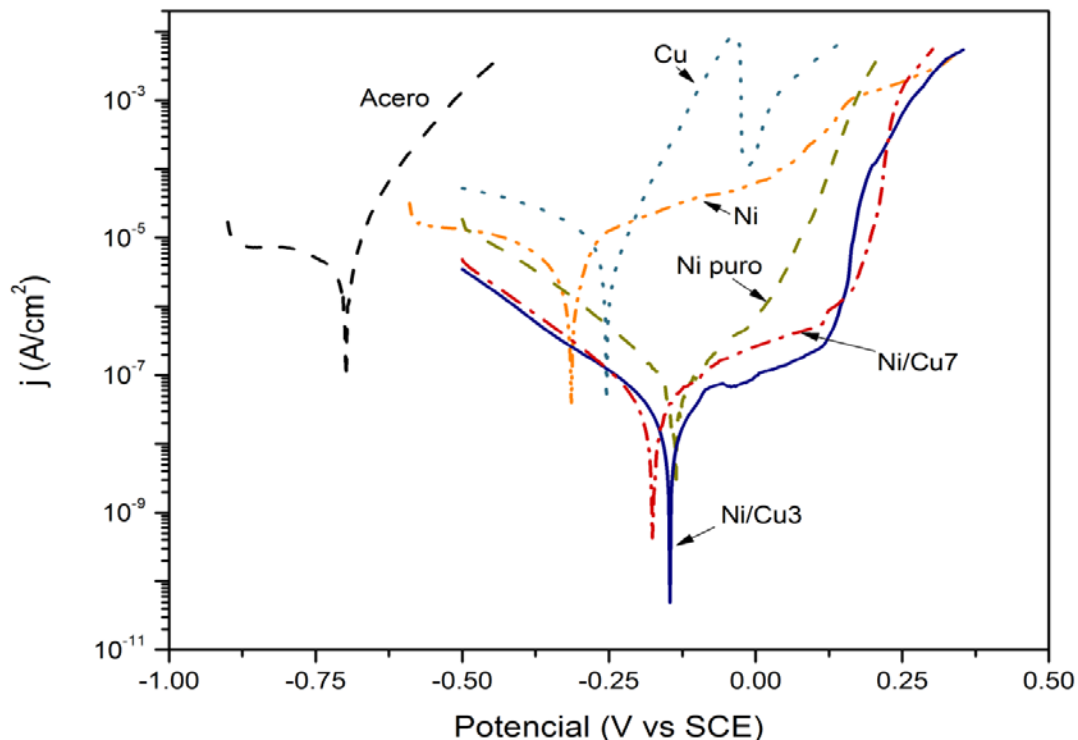


Figura 3.4 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepósitos de Ni y Cu: Ni (— • —), Cu (•••), Ni puro (— —), Ni/Cu3 (—) y Ni/Cu7 (— • —).

ligeramente del comportamiento anterior, esta curva muestra tres regiones características (ver fig. 3.5). Podemos observar una primera región (comportamiento activo) donde la corriente incrementa considerablemente con el aumento del potencial hasta alcanzar un valor máximo a un potencial cercano a -0.037 V vs SCE, después la corriente disminuye hasta un valor mínimo a un potencial cercano a 0 V (región pasiva), el primer proceso es debido a la oxidación de Cu^0 a Cu^{+1} y el segundo a la formación de una película insoluble de CuCl . Posteriormente esta película se transforma rápidamente en el complejo soluble CuCl_2^- (debido a la baja estabilidad de la película de CuCl) y se oxida a Cu^{+2} , de esta forma la corriente incrementa nuevamente (zona transpasiva). Estas etapas corresponden al proceso de disolución de cobre en NaCl y han sido estudiadas y discutidas por otros autores [13,14].

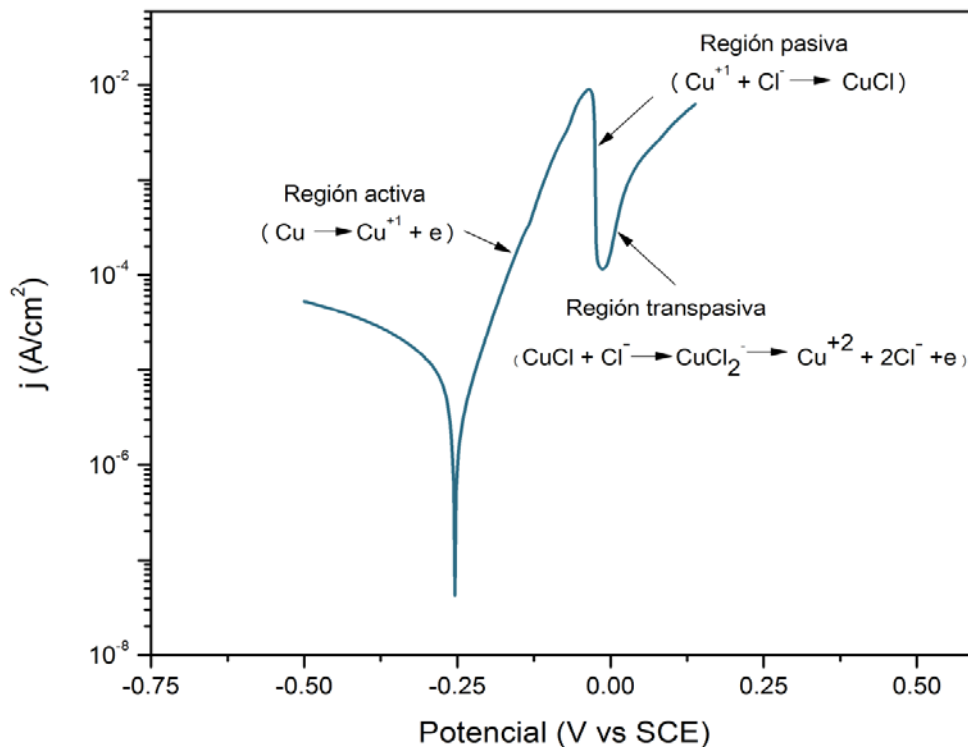


Figura 3.5 Curvas de polarización para el recubrimiento de cobre indicando las diferentes etapas de disolución en una solución de NaCl 5 %.

Los parámetros obtenidos de las curvas de polarización están resumidos en la tabla 3.4. En estos valores podemos observar que la elaboración de multicapas Ni/Cu permite obtener electrodepositos con un potencial de corrosión más positivo

Muestra	E_{corr} (V vs SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sustrato (acero)	-0.698	11.690
Ni	-0.314	8.146
Cu	-0.254	3.025
Ni puro	-0.146	0.294
Ni/Cu3	-0.146	0.027
Ni/Cu7	-0.176	0.068

Tabla 3.4 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para recubrimiento de Ni, Cu y Ni/Cu multicapas.

(respecto a un recubrimiento de Ni con un espesor total equivalente). Contrario a lo esperado el recubrimiento de Ni presenta un potencial de corrosión más negativo que el recubrimiento de cobre, ello se puede deber a un efecto del sustrato derivado por porosidades en el recubrimiento, esto es congruente con el valor de potencial de

corrosión obtenido para la placa de Ni puro. Este valor es más positivo que el valor obtenido para el cobre esto es más adecuado con lo reportado en bibliografía [15].

El recubrimiento multicapa Ni/Cu₃ presenta un potencial de corrosión más positivo (-0.146 V vs SCE) y una densidad de corriente de corrosión (0.027 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) más baja, indicando la mejor resistencia a la corrosión. Ello se puede deber a que la capa de cobre es lo suficientemente gruesa y compacta para disminuir la porosidad del recubrimiento. Además debido a la diferencia de potencial entre la capa de cobre y la capa de Ni el flujo de corriente se puede presentar en el cuerpo del recubrimiento y de esta forma disminuir la corrosión del sustrato como lo propone C. Liu y colaboradores [2].

En la figura 3.6 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para electrodeósitos de Ni/Cu multicapas. Excepto el espectro obtenido para el depósito de Cu, todos los diagramas muestran un solo semicírculo en el rango de frecuencia estudiado. Este comportamiento es característico de una resistencia a la transferencia de carga en paralelo con la capacitancia de la doble capa electroquímica, por lo tanto los espectros de impedancia pueden ser simulados empleando el circuito equivalente mostrado en la figura 3.7a. A diferencia de estos resultados, el espectro obtenido para el depósito de cobre adicionalmente presenta una etapa característica de un proceso de difusión, la cual puede ser simulada por la impedancia de Warburg. En este caso el circuito equivalente mostrado en la figura 3.7b fue necesario para estimación de los parámetros.

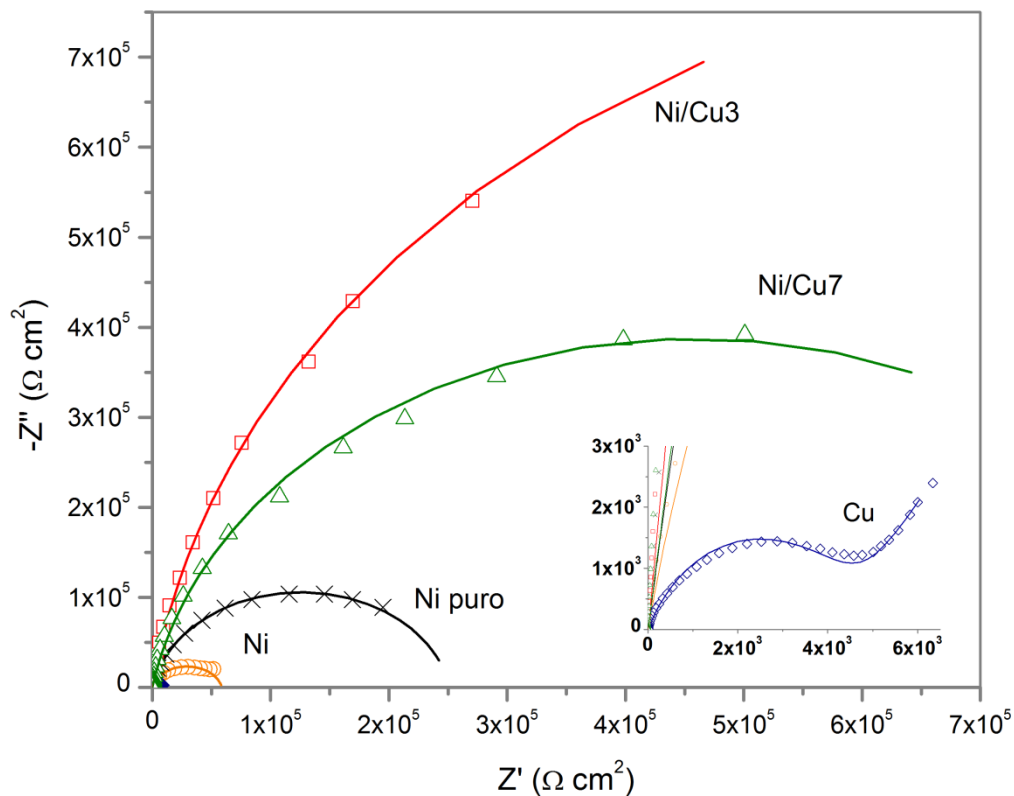


Figura 3.6 Diagramas de Nyquist obtenidos para electrodepósitos de Ni, Cu y Ni/Cu multicapas en una disolución de NaCl 5 %. Ni (○), Cu (◇), Ni puro (X), Ni/Cu3 (□) y Ni/Cu7 (△). Datos simulados a partir del circuito equivalente (—).

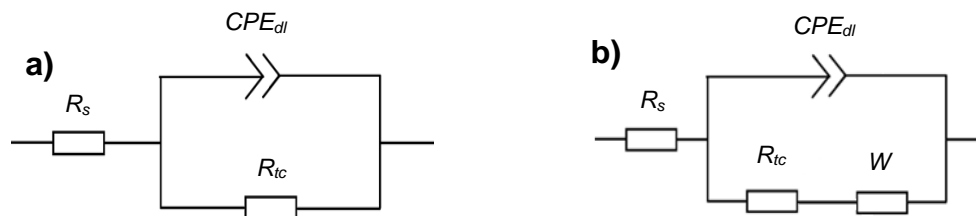


Figura 3.7 Circuitos equivalentes utilizados para simular los espectros de impedancia de recubrimientos de Ni y multicapas Ni/Cu (a) y depósitos de Cu (b).

La tabla 3.5 muestra los parámetros obtenidos por simulación empleando el circuito equivalente correspondiente a cada depósito. Podemos observar que el recubrimiento Ni/Cu3 presenta el mayor valor de resistencia a la transferencia de carga (1.851×10^6), este valor es dos órdenes de magnitud mayor que el obtenido para el recubrimiento de Ni (5.90×10^4). Indicando que este recubrimiento (Ni/Cu3) presenta mayor resistencia a la corrosión, estos resultados son congruentes con la información obtenida por las curvas de polarización.

Muestra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl}
Ni	6.41	5.90×10^4	3.794×10^{-5}
Cu	6.21	4.68×10^3	7.254×10^{-5}
Ni puro	6.76	2.515×10^5	4.659×10^{-5}
Ni/Cu3	7.02	1.851×10^6	1.910×10^{-5}
Ni/Cu7	6.77	9.174×10^5	2.436×10^{-5}

Tabla 3.5 Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante modelación de los espectros de impedancia de electrodepositos Ni, Cu y multicapas Ni/Cu en NaCl 5%.

III.2.2.1.2 Pruebas en cámara salina

Los resultados obtenidos en las pruebas de cámara salina son mostrados en las figura 3.8 y 3.9. En la figura 3.8 se indica el tiempo en que aparece el primer punto de corrosión roja en la muestra y en la figura 3.9 se puede observar la imagen de la muestra después de la prueba. Las condiciones de estas pruebas son indicadas en el capítulo II. A partir de estos resultados podemos confirmar que el recubrimiento Ni/Cu3 presenta la mayor resistencia a la corrosión con un tiempo de 2016 h, este resultado es congruente con los resultados obtenidos por las curvas de polarización e impedancia electroquímica.

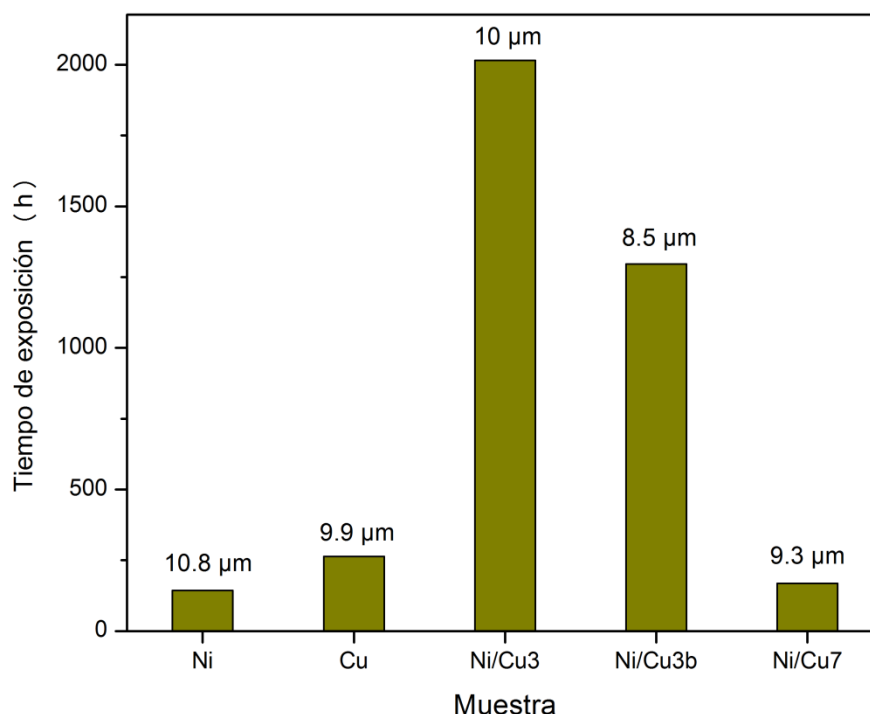


Figura 3.8 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina (tiempo en que falla el recubrimiento en función del tipo de recubrimiento). Indicando el espesor total del recubrimiento.

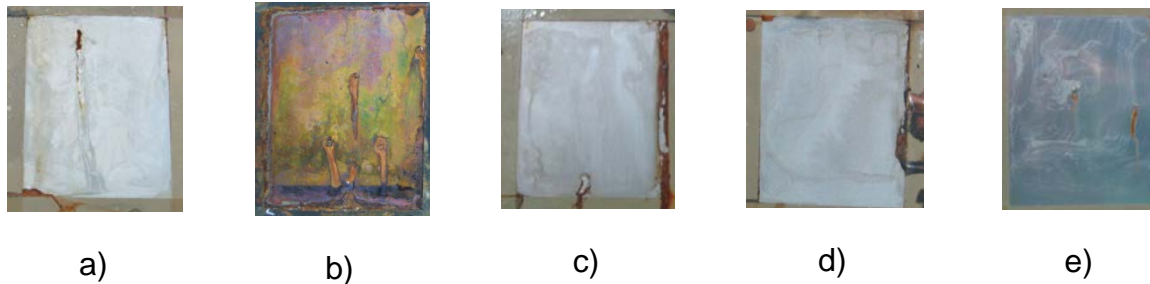


Figura 3.9 Imagen de las muestras después de pruebas de cámara salina. a) Ni, b) Cu, c) Ni/Cu3, d) Ni/Cu3b, e) Ni/Cu7.

Sin embargo el recubrimiento Ni/Cu7 exhibe un bajo desempeño en las pruebas de cámara salina, lo cual difiere de los resultados obtenidos en el estudio por curvas de polarización. Esto es más evidente cuando se comparan los resultados obtenidos para este recubrimiento en comparación con el recubrimiento de Cu, podemos observar que en base a los estudios por curvas de polarización e impedancia electroquímica, el recubrimiento de Cu presenta menor resistencia a la corrosión ($E_{corr} = -0.254$ V vs SCE, $j_{corr} = 3.03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) que el recubrimiento Ni/Cu7 ($E_{corr} = -0.176$ V vs SCE, $j_{corr} = 0.07 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), sin embargo de acuerdo con las pruebas en cámara salina el recubrimiento Ni/Cu7 presenta menor resistencia a la corrosión (168 h) que el recubrimiento de Cu (264 h). Estas aparentes incongruencias se pueden deber a las diferencias principales de la naturaleza de las pruebas por curvas de polarización (corrosión instantánea) y de las pruebas en cámara salina (corrosión acelerada). Las pruebas evaluadas en cámara salina solo proporcionan el tiempo de falla del recubrimiento y no proporcionan información sobre el proceso de corrosión o la causa de la falla, sin embargo pueden ser más representativas de la realidad debido que son realizadas sobre un área mayor del recubrimiento y tiempos más largos (ciclos de 24 h). Las curvas de polarización proporcionan información termodinámica (potencial de corrosión) y sobre la velocidad de corrosión (generalizada) de la muestra, estos parámetros son muy dependientes de la interface metal disolución. De esta forma es muy probable que los parámetros de corrosión obtenidos para la muestra Ni/Cu7 son influenciados por la capa exterior de níquel que está en contacto con la disolución de NaCl.

El bajo desempeño que muestra el recubrimiento Ni/Cu7 en cámara salina se puede deber a que el espesor de las subcapas no es suficiente para disminuir efectivamente la porosidad del recubrimiento. Asimismo el proceso de elaboración de

este recubrimiento presenta mayores dificultades técnicas, debido a que el espesor de cada subcapa es muy pequeño (1.3 a 1.4 μm), de esta forma la presencia de un defecto en las subcapas es crítica para el desempeño del recubrimiento.

Con el fin de estudiar la resistencia a la corrosión del depósito de Cu, se evaluó la resistencia a la corrosión de recubrimientos de cobre con diferentes espesores elaborados sobre una subcapa de Ni de 1.1 μm . La figura 3.10 muestra el tiempo de exposición en cámara salina en función del espesor del recubrimiento de Cu (4, 6, 8 y 11 μm). Estos resultados indican la elaboración de un recubrimiento de Cu requiere de un espesor mínimo de 11 μm (espesor total 12.2 μm) para obtener una resistencia a la corrosión equivalente a la multicapa NiCu3 (superior a 2000 h CNS).

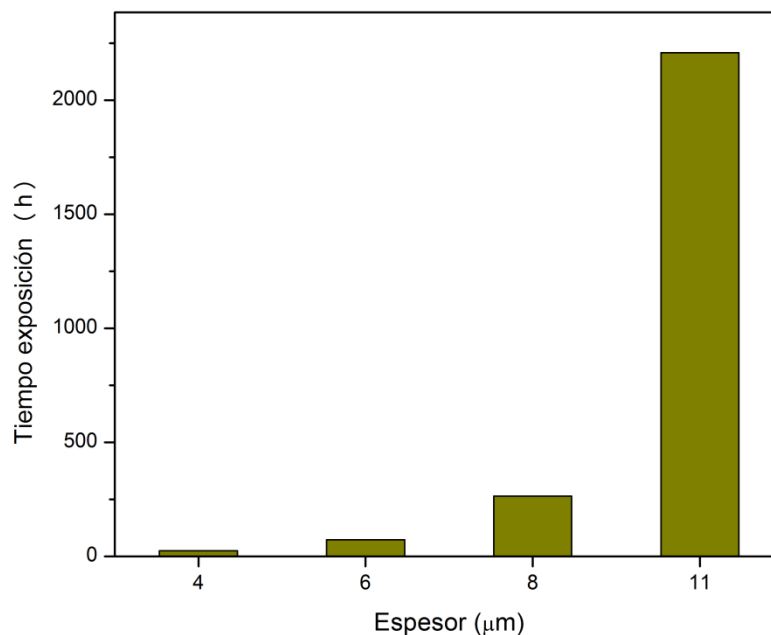


Figura 3.10 Tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función del espesor de un depósito de Cu elaborado sobre una subcapa de 1.1 μm de Ni.

III.2.2.2 Morfología

En la figura 3.11 se observa la imagen SEM de la superficie de los recubrimientos elaborados. En estas imágenes podemos observar que la superficie del recubrimiento de cobre (Fig. 3.11a) presenta ralladuras, las cuales pudieron ser generadas durante el manejo de la muestra o por imperfecciones del sustrato. Es de esperar que debido a que este recubrimiento tiene un acabado tipo espejo, debe presentar un tamaño de grano muy fino, sin embargo debido a las imperfecciones de la superficie y a problemas de resolución del equipo no fue posible observar los

granos tan pequeños. El recubrimiento de Ni (Fig. 3.11b) presenta una morfología tipo piramidal, típica de un recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño de sulfamatos [16]. Lógicamente los recubrimientos multicapas Ni/Cu3 y Ni/Cu7 (Fig. 3.11c y 3.11d) tienen un morfología similar al recubrimiento de Ni, debido a que la última capa del recubrimiento es un depósito de Ni, solo que estos recubrimientos tienen una superficie más fina. Este refinamiento superficial puede ser generado por la elaboración de las capas de cobre que presenta un acabado superficial tipo espejo.

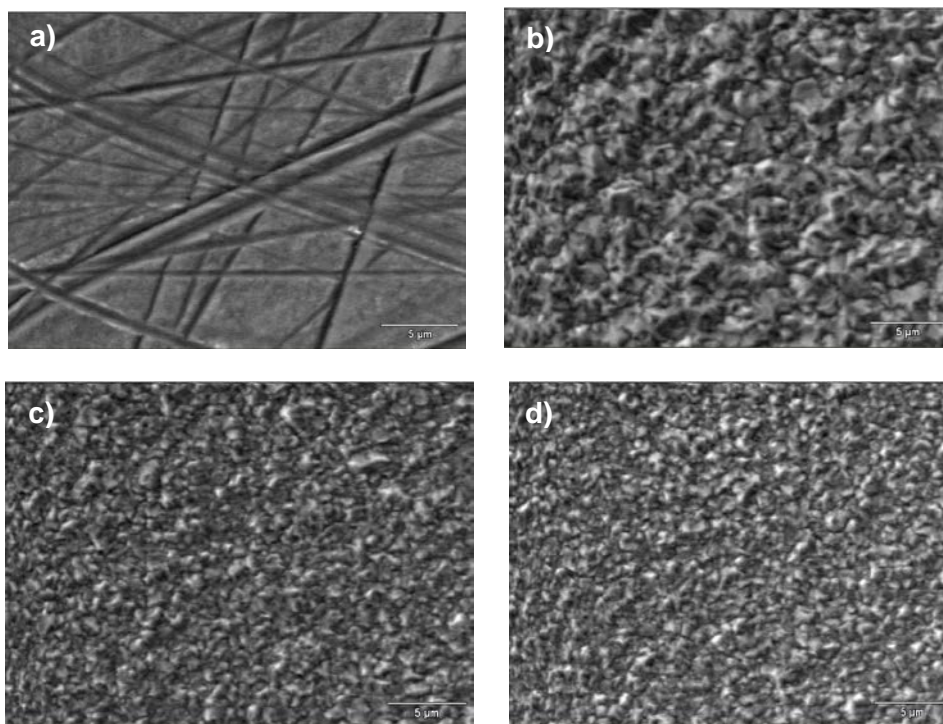


Figura 3.11 Imagen SEM de la superficie (5000X) de los recubrimientos preparados: a) Cu, b) Ni, c) Ni/Cu3 y d) Ni/Cu7.

En la figura 3.12 se muestra la imagen SEM de un corte transversal del recubrimiento multicapa Ni/Cu7. El corte fue atacado con una mezcla de ácido nítrico y ácido acético 50/50 v/v para diferenciar las capas de cada depósito. En esta imagen se puede observar la unión, en ciertos puntos, de las capas intermedias de Ni. Esto podría ser debido a un problema de elaboración del recubrimiento debido a complicaciones para elaborar una capa de un espesor menor a 2 µm.

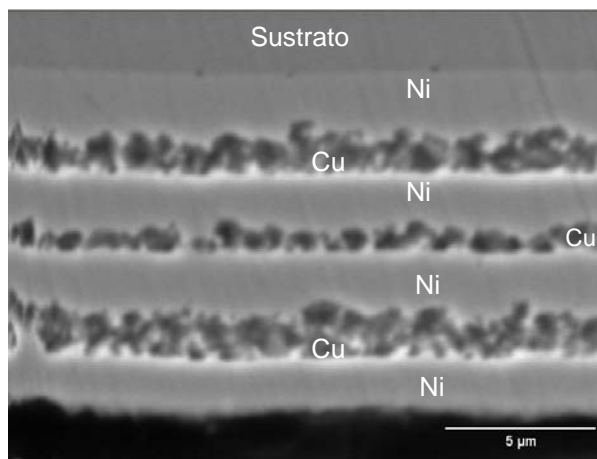


Figura 3.12 Imagen SEM de la superficie (5000X) del corte transversal de un recubrimiento tipo Ni/Cu7.

III.2.2.3 Determinación de la dureza

Las mediciones de dureza de los recubrimientos fueron realizadas sobre la superficie de las muestras empleando una carga de 100 gf. Par estas mediciones se prepararon muestras con un espesor mayor, que el espesor utilizado en las pruebas de corrosión, con objetivo de disminuir el efecto del sustrato. Las características de elaboración de estas muestras son indicadas en la tabla 3.6.

Muestra	Espesor total	Tiempo de elaboración	Tipo de recubrimiento
Ni	20.5	37 min	Acero/20.6 μm Ni
Cu	12.4	20 min	Acero/1.1 μm Ni /11.3 μm Cu
Ni/Cu	13.1	21 min	Acero/1.7 μm Ni/2.1 μm Cu/1.7 μm Ni/2.1 μm Cu/1.7 μm Ni /2.1 μm Cu/1.7 μm Ni

Tabla 3.6 Características e identificación de los recubrimientos elaborados para evaluar la microdureza. El espesor indicado fue estimado a partir de la cinética de depósito.

Los resultados de medición de la dureza de los recubrimientos son mostrados en la figura 3.13. En estos resultados podemos observar un valor de 212 HV para el recubrimiento de Ni, este valor es congruente con los valores reportados para recubrimientos de Ni obtenidos a partir un baño de sulfamatos [17-20]. Como es de esperarse el recubrimiento de Cu presenta el valor de microdureza mas bajo 116 HV, y la multicapa Ni/Cu permite obtener un valor (171 HV) comprendido entre el valor del recubrimiento de Ni y el valor para el recubrimiento de Cu.

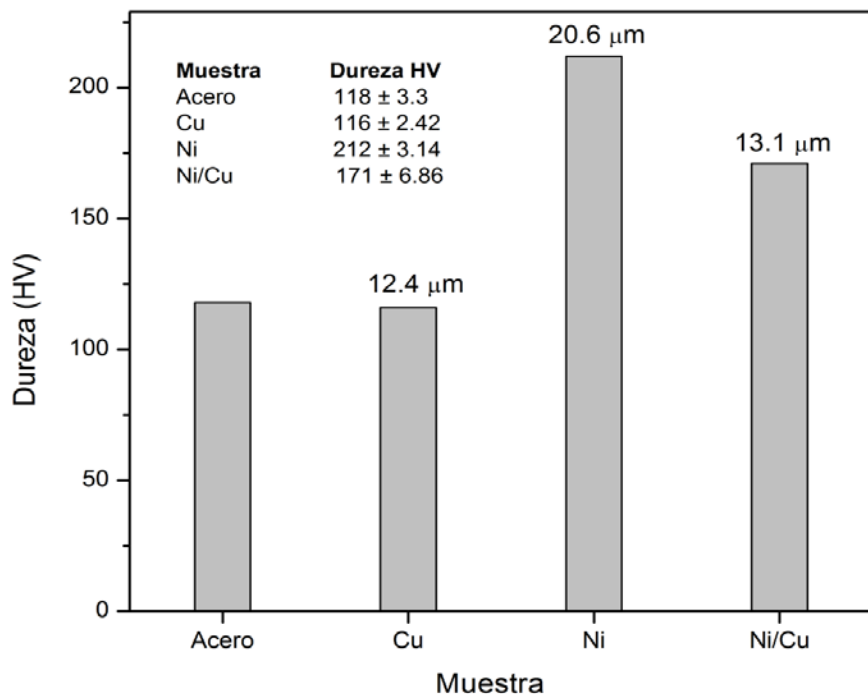


Figura 3.13 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni, Cu y multicapas Ni/Cu. Indicando el espesor total del recubrimiento.

III.2.3 Conclusiones

El incremento de la resistencia a la corrosión de un recubrimiento multicapa Ni/Cu/Ni con respecto a un recubrimiento de Ni del mismo espesor (10-11 micras), se debe a la disminución de la porosidad por efecto de combinar dos capas metálicas con diferente estructuras una columnar para el Ni y posiblemente una laminar para el Cu brillante.

Asociado a lo anterior la capa de cobre presenta un potencial menos noble que el Ni, por tanto cuando el recubrimiento está expuesto a un medio agresivo la capa de cobre tiende a oxidarse preferencialmente con respecto al recubrimiento de Ni. De esta forma el flujo de corriente se da en el cuerpo del recubrimiento y puede disminuir la corrosión del sustrato.

Otro aspecto importante a considerar es el mecanismo de corrosión del Cu en una disolución de NaCl, este proceso es principalmente controlado por la etapa de electrodisolución de Cu ($\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{+1} + e$) y la difusión de la especie soluble CuCl_2^- del plano interno al seno de la disolución [13], como fue observado en los resultados obtenidos por curvas de polarización. La capa exterior de Ni, en el recubrimiento Ni/Cu3, puede funcionar como una barrera física que interfiere con el proceso de difusión del complejo CuCl_2^- , esto puede ayudar a disminuir la velocidad de corrosión

de la capa de Cu. Esto se puede corroborar con los resultados obtenidos en cámara salina, cuando se tiene un recubrimiento de Cu se requiere un espesor mínimo de $\approx 11 \mu\text{m}$ para obtener una resistencia a la corrosión superior a 2000 h en CNS, en tanto que cuando se elabora una multicapa acero/Ni/Cu/Ni solo se requiere un espesor de $4 \mu\text{m}$ de Cu para obtener una resistencia a la corrosión similar.

En este estudio fue posible demostrar que la elaboración de multicapas alternadas de Ni/Cu es una opción viable para obtener un recubrimiento con buena resistencia a la corrosión. Es posible en 19 min elaborar un recubrimiento multicapa de un espesor total de $10 \mu\text{m}$ con una resistencia a la corrosión de 2000 h. Sin embargo los valores de dureza de estos recubrimientos son inferiores a los requeridos en ciertas prácticas de ingeniería, por lo que su empleo estaría limitado en aplicaciones donde no se requiere alto desempeño al desgaste mecánico.

III.3 Elaboración de un recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño electrolítico con samario (III)

III.3.1 Procedimiento de elaboración

Los electrodepositos de Ni con un espesor aproximado de 9 micras fueron obtenidos a partir de un baño electrolítico de sulfamatos libre de cloruros, con la composición y las condiciones de operación son indicadas en la tabla 3.7. La composición de este baño es muy similar al utilizado en la sección anterior, a diferencia que se adiciono sulfato de samario. Los materiales utilizados y las condiciones de preparación de las muestras son detalladas en el capítulo II.

Composición	Sulfamato de níquel, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	400 g/L
	Ácido bórico (H_3BO_3)	40 g/L
	Tensoactivo comercial AA	3 - 6 mL/L
	Dodecilsulfato de sodio (SDS)	0.05 – 0.08 g/L
	Sulfato de samario, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	0 – 24.6 mM de Sm^{+3}
Condiciones de operación	pH	1.5 – 2.0
	Temperatura	55 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm^2
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 3.7 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos.

La razón por la cual se estudio el efecto de la adición de samario en el baño electrolítico, fue en base a estudios reportados en bibliografía sobre el empleo de tierras raras (samario, cerio y lantano) para realizar un tratamiento superficial sobre acero [21], recubrimientos de zinc [22,23], aluminio y sus aleaciones [24,25] con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión.

Empleando este baño electrolítico (con una concentración de 24.6 mM de Sm^{+3}) se realizaron electrodepositos de Ni con el fin de estimar la cinética de deposición y determinar la eficiencia faradaica. Los resultados obtenidos para determinar la velocidad de deposición son mostrados en la figura 3.14 (el espesor indicado en este grafico fue determinado por corte transversal del recubrimiento), a partir de estos resultados se obtuvo una cinética de depósito de $\approx 25.7 \mu\text{m/h}$ ($0.487 \mu\text{m/min}$) de Ni en presencia de 24.6 mM de Sm^{+3} . Es importante señalar que para estimar este valor de la cinética se considero un comportamiento lineal, sin embargo en la grafica se puede observar que no todos los datos se ajustan bien a este comportamiento, para verificar este comportamiento se requiere elaborar depósitos a tiempos de elaboración mayor.

En tanto que la eficiencia faradaica del proceso de deposición, estimada por medición de la masa de Ni depositada, indica una eficiencia de $82.2 \pm 0.6\%$.

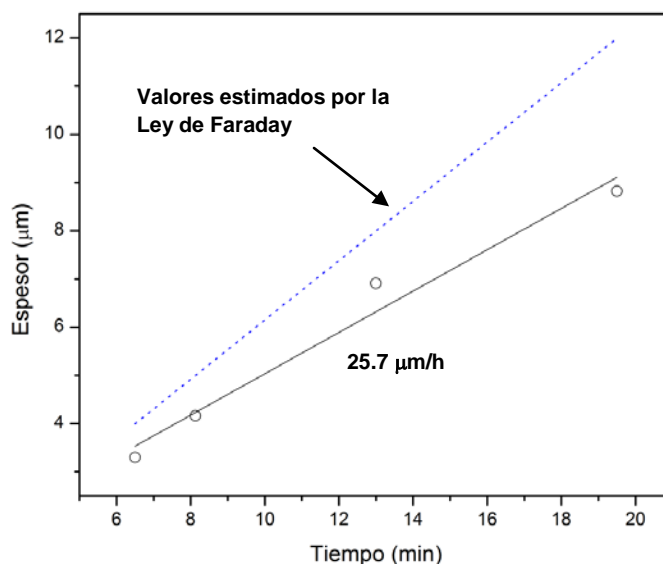


Figura 3.14 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolíticos con la composición (24.6 mM Sm^{+3}) y las condiciones de operación indicadas en las tabla 3.7 (●●●). Los espesores fueron obtenidos por un corte metalografico del depósito.

La velocidad de depósito de Ni a partir de una disolución con 24.6 mM de Sm^{+3} disminuye aproximadamente un 20 % con respecto a un baño sin samario (25.7 $\mu\text{m/h}$ y 33.4 $\mu\text{m/h}$).

III.3.2 Caracterización de los recubrimientos

III.3.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión

III.3.2.1.1 Estudio por curvas de polarización e impedancia electroquímica

En la figura 3.15 se muestran las curvas de polarización obtenidas para los recubrimientos a diferentes concentraciones de Sm^{+3} adicionado. De forma general se puede apreciar que los recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electroquímico con adición de samario, presentan un potencial de corrosión más positivo que el potencial de corrosión que posee un recubrimiento de níquel obtenido a partir de un baño electrolítico sin samario. El potencial de corrosión no presenta variaciones considerables (variaciones menores que 20 mV) con el incremento de la concentración de Sm^{+3} (en el rango de 2.7 a 24.6 mM), sin embargo si se observan cambios considerables en la respuesta de oxidación.

Exceptuando al sustrato, se puede observar que a potenciales más positivos que el potencial de corrosión todas las curvas presentan dos regiones características, una primera zona en la cual la corriente es pequeña e incrementa ligeramente con el potencial, indicando la presencia de una capa pasiva y una segunda región donde la corriente incrementa abruptamente con el potencial [26]. Esta segunda región es atribuida al rompimiento de la capa pasiva seguida por el proceso de corrosión por picadura. El potencial donde se inicia esta segunda región generalmente se le conoce como potencial de picadura (E_p) [27].

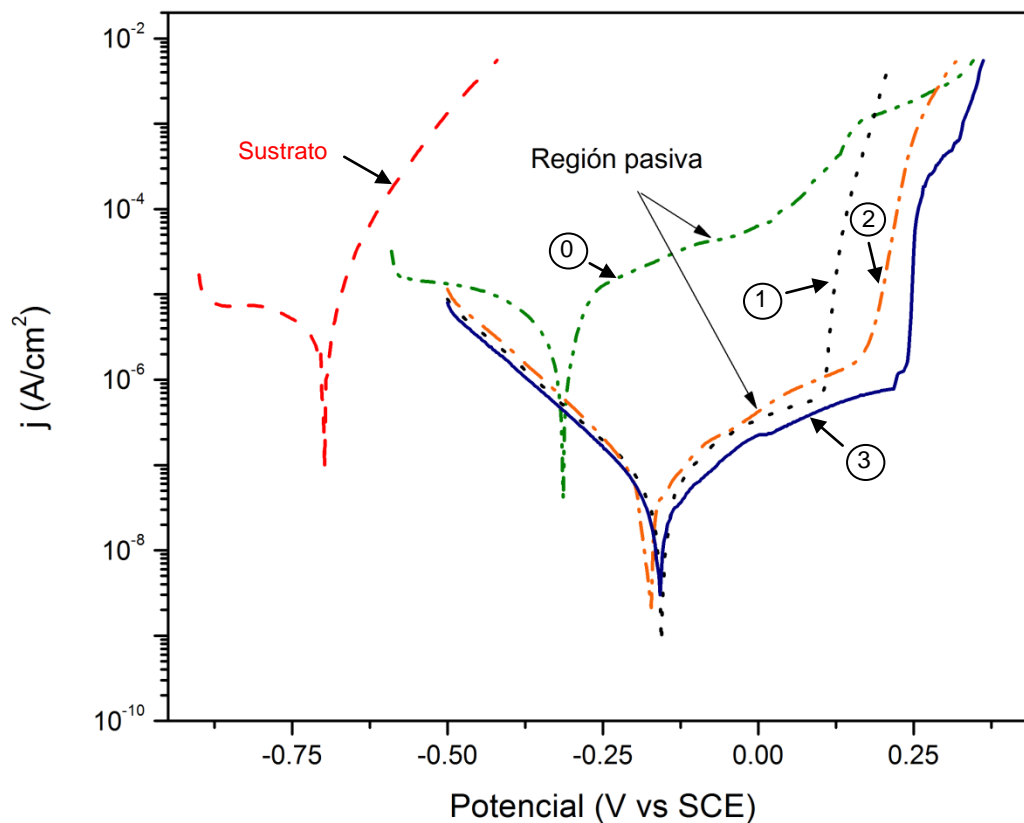


Figura 3.15 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepositos de Ni preparados a partir de un baño electrolítico con diferente concentración de Sm^{+3} : 0 mM (— • — 0), 2.7 mM (• • • 1), 8.2 mM (— • — 2), 24.6 mM (— — 3).

En la tabla 3.8 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización. La densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) fue calculada del

Muestra	E_{corr} (V vs SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_p (V vs SCE)
Sustrato (acero AISI 1006)	-0.698	11.690	--
Ni (0 mM de Sm^{+3})	-0.314	8.146	0.052
Ni (2.7 mM de Sm^{+3})	-0.156	0.123	0.142
Ni (8.2 mM de Sm^{+3})	-0.172	0.061	0.210
Ni (24.6 mM de Sm^{+3})	-0.158	0.074	0.250

Tabla 3.8 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

intercepto, al potencial de corrosión (E_{corr}), de la pendiente de Tafel para la reacción anódica y el potencial de picadura fue estimado a partir de la curva de polarización. Se puede observar una disminución considerable de la densidad de corriente de

corrosión con el incremento de la concentración de Sm^{+3} en el baño electrolítico. La densidad de corriente de corrosión es de $0.061 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para una concentración de 8.2 mM de Sm^{+3} y un valor de $0.074 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para una concentración de 24.6 mM de Sm^{+3} . Estos valores son dos órdenes de magnitud menor que el valor estimado para el recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño electrolítico sin samario ($8.146 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

En estos resultados también se puede apreciar que el potencial crítico de picadura, incrementa con el aumento de la concentración de Sm^{+3} , podemos observar un valor de 0.052 V y un valor de 0.25 V para el recubrimiento obtenido en ausencia y en presencia de 24.6 mM de Sm^{+3} respectivamente. Estos resultados indican que la adición de este compuesto permite obtener recubrimientos con mayor resistencia a la corrosión por picadura de cloruros. Esto puede ser debido a la incorporación de compuestos de tierras raras en el recubrimiento de níquel lo cual puede favorecer la presencia de una película pasiva con mayor resistencia al ataque por picadura.

La figura 3.16a muestra los diagramas de Nyquist obtenidos para electrodeposiciones de Ni, estos diagramas muestran un solo semicírculo en el rango de frecuencia estudiado. La presencia de semicírculos es atribuido al proceso de transferencia de carga en la interface metal disolución, un comportamiento similar fue reportado previamente para electrodeposiciones de Ni en una disolución de NaCl [16,28]. El comportamiento de estos valores experimentales puede ser descrito por el circuito equivalente mostrado en la figura 3.16b, donde R_s representan la resistencia de la disolución, R_{tc} la resistencia a la transferencia y CPE_{dl} (elemento de fase constante) representa la interface entre el metal y el electrolito. Este tipo de circuito equivalente es utilizado normalmente para este tipo de estudios, el empleo de un elemento de fase constante (CPE) en lugar de un capacitor es atribuido a desviaciones por las imperfecciones que presentan la superficie de los recubrimientos [16].

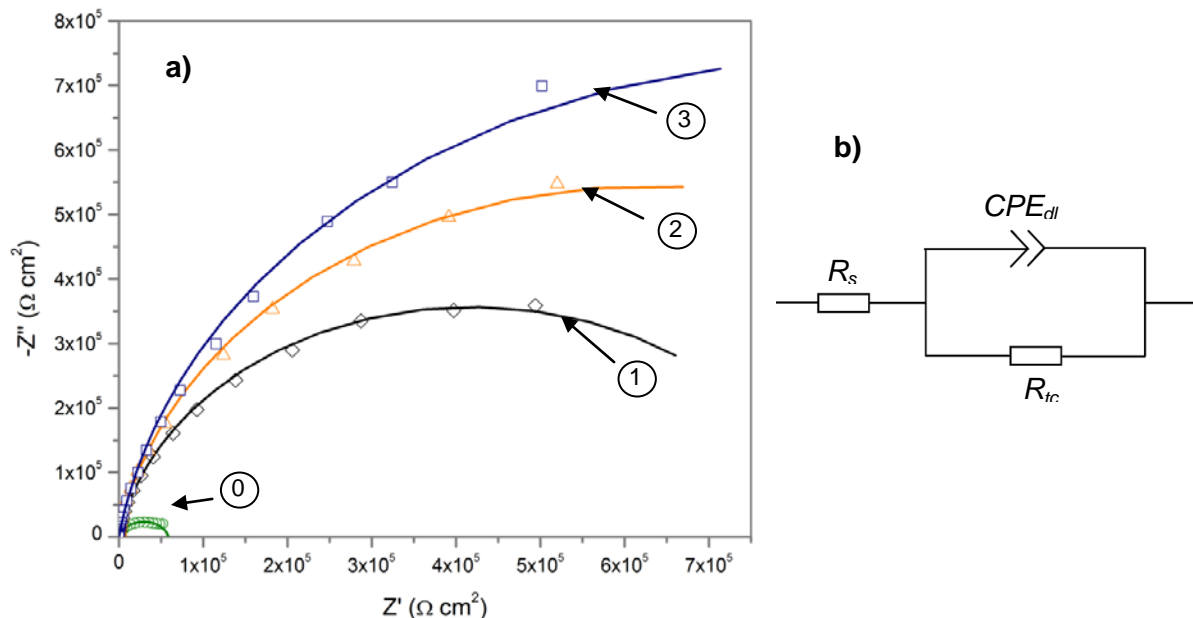


Figura 3.16 a) Diagramas de Nyquist obtenidos en una disolución de NaCl 5 % para electrodepósitos de Ni preparados a partir de un baño electrolítico con diferente concentración de Sm^{+3} : 0 mM (O, 0), 2.7 mM (\emptyset , 1), 8.2 mM (Δ , 2), 24.6 mM (\square , 3). Datos simulados a partir del circuito equivalente (—). b) circuito equivalente empleado para simulación de los espectros de impedancia.

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el uso del software ZView y son presentados en la tabla 3.9. Estos parámetros permiten una buena aproximación entre los valores obtenidos por simulación del circuito equivalente y los valores obtenidos por las mediciones experimentales. Los

Muestra	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{dl}
Sustrato (acero AISI 1006)	6.48	3131	5.49×10^{-4}
Ni (0 mM de Sm^{+3})	6.41	5.90×10^4	3.794×10^{-5}
Ni (2.7 mM de Sm^{+3})	6.98	8.38×10^5	2.50×10^{-5}
Ni (8.2 mM de Sm^{+3})	6.631	1.26×10^6	2.39×10^{-5}
Ni (24.6 mM de Sm^{+3})	7.318	1.71×10^6	2.29×10^{-5}

Tabla 3.9 Parámetros del circuito equivalente obtenidos mediante modelación de los espectros de impedancia de electrodepósitos de Ni en NaCl 5%.

resultados obtenidos mediante este ajuste muestran un claro incremento de la resistencia a la transferencia de carga (mayor resistencia a la corrosión) con la concentración de samario (III). El valor de R_{tc} es dos órdenes de magnitud mayor para el recubrimiento obtenido con 24.6 mM de Sm^{+3} ($1.71 \times 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) comparado con el recubrimiento obtenido en ausencia de samario ($5.90 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$). Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos mediante las curvas de

polarización indicando un incremento a la resistencia a la corrosión con el incremento de la concentración de Sm^{+3} .

III.3.2.1.2 Pruebas en cámara salina

En la figura 3.17 se muestran los resultados obtenidos por exposición en cámara salina para recubrimientos de Ni en ausencia y presencia de samario con un espesor de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$. El tiempo en que se presenta el primer punto con productos de corrosión roja (PCR) fue definido como el inicio de la corrosión en el sustrato. Podemos observar que la resistencia a la corrosión incrementa considerablemente con la concentración de samario. Los resultados indican un tiempo de exposición en cámara salina mayor a 2000 h para recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con $8.2\ \text{mM}$ de Sm^{+3} y un tiempo de exposición de 6000 h para electrodepositos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con $24.6\ \text{mM}$ de Sm^{+3} . Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos en las pruebas curvas de polarización e impedancia electroquímica.

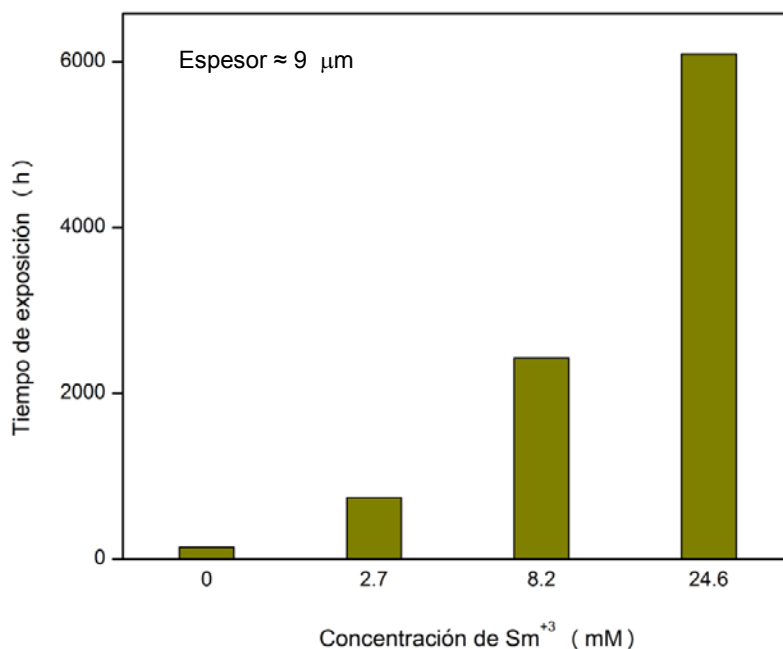


Figura 3.17 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina, para un depósito de aproximadamente $9\ \mu\text{m}$ de espesor, indicando el tiempo en que falla el recubrimiento en función de la concentración de Sm^{+3} adicionado al baño electrolítico.

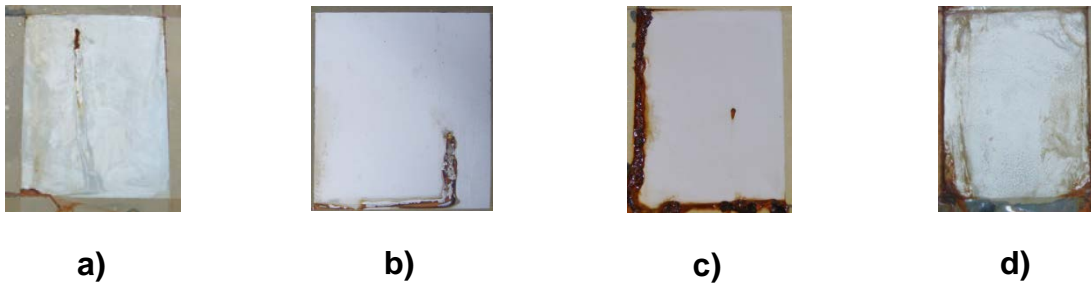


Figura 3.18 Imagen de las muestras después de pruebas de cámara salina. a) 0 mM Sm^{+3} , b) 2.7 mM Sm^{+3} , c) 8.2 mM Sm^{+3} , d) 24.6 mM Sm^{+3} .

En la figura 3.19 se muestran los resultados por exposición en cámara salina de recubrimientos de Ni con diferente espesor obtenidos a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de samario. Estos resultados indican que se requiere de un espesor mínimo de aproximadamente 8 μm (valor estimado de la cinética) para obtener una resistencia a la corrosión superior a 2000 h en CNS.

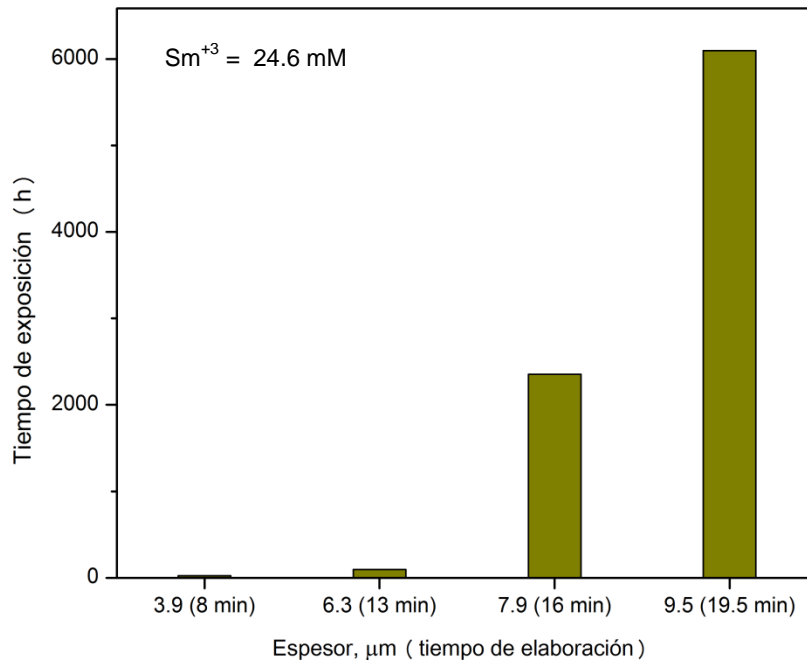


Figura 3.19 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina en función del espesor de recubrimientos obtenidos a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de Sm^{+3} . Espesor estimado de la cinética de depósito a partir del tiempo de elaboración.

III.3.2.2 Microestructura y morfología de los recubrimientos

Los espectros de difracción de rayos X para los recubrimientos de Ni con y sin samario son mostrados en la figura 3.20. Ambos electrodepositos presentan una estructura cristalina con un crecimiento preferencial en el plano (200) seguida del plano (111), esta característica es reportada para electrodepositos de Ni obtenidos a

partir de baños de sulfamatos [16,29]. Al agregar 24.6 mM de Sm^{+3} se puede observar un decremento en la intensidad del pico (200) y un ligero incremento en la intensidad del pico (111).

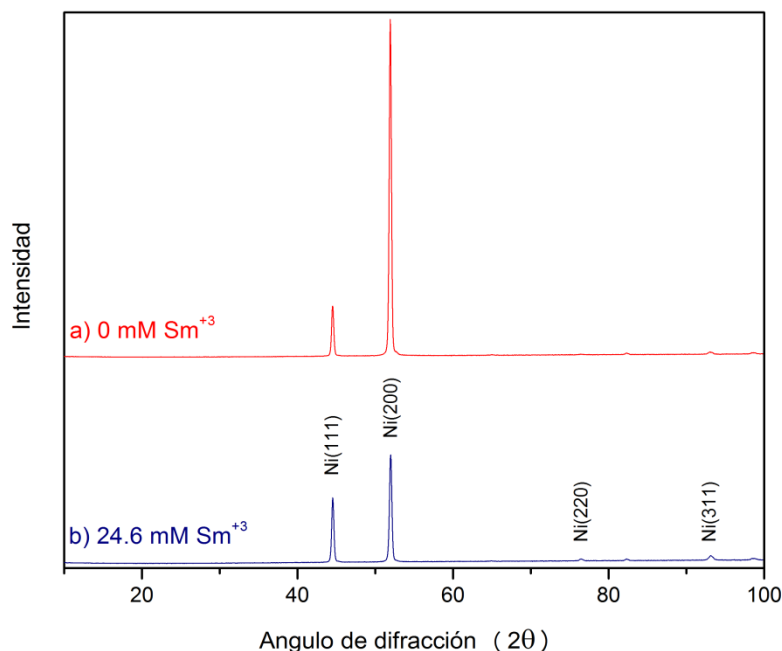


Figura 3.20 Espectro de difracción de rayos X para electrodepositos de Ni; a) 0 mM de Sm^{+3} y b) 24.6 mM de Sm^{+3} .

Los valores de la orientación preferencial, determinados por la relación $I_{(200)}/I_{(111)}$ y el tamaño de cristal (calculado por la ecuación de Scherrer) son tabulados en la tabla 3.10. Estos valores muestran una disminución en la orientación preferencial (200) y una ligera disminución en el tamaño de cristal cuando se agregan 24.6 mM de Sm^{+3} . La disminución en esta orientación preferencial puede ser atribuida a una estructura más compacta y puede ser debido a la adsorción de compuestos de tierras raras durante la electrodeposición de Ni.

Concentración de Sm^{+3}	$I_{(200)}/I_{(111)}$	Tamaño de cristal (nm)
0 mM	6.55	27.3
24.6 mM	1.63	24.4

Tabla 3.10 Orientación preferencial y tamaño de cristal para electrodepositos de Ni obtenidos en ausencia y presencia de samario (III).

Es importante señalar que los estudios por difracción de rayos X no permiten evidenciar la presencia de una especie de tierras raras en el recubrimiento, ello puede ser debido a que la cantidad es muy pequeña y/o que es amorfa. Sin embargo

los espectros de difracción de rayos X obtenidos para recubrimientos después de exposición en cámara salina (ver figura 3.21) muestran una señal atribuida a óxidos de tierras raras, evidenciando con ello la incorporación de estos compuestos en el electrodepósito de Ni. El mecanismo de incorporación de estos compuestos puede ser similar al reportado previamente para la formación de películas de cerio y samario [30-32]. El cual es basado en la generación de iones hidróxido (OH^-), en la interface metal disolución, como resultado de la reducción de un precursor soluble sobre la superficie del sustrato. De acuerdo con este mecanismo en una primera etapa los compuestos de tierras raras se incorporan formando hidróxidos y posteriormente pueden ser transformadas en óxidos [31,32].

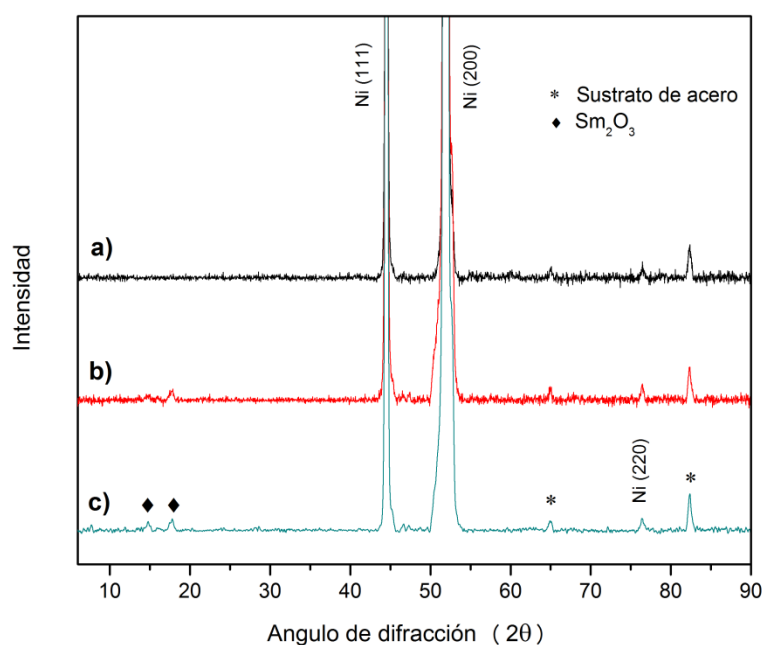


Figura 3.21 Espectro de difracción de rayos X para electrodepósitos de Ni, obtenidos a partir de una disolución con 24.6 mM de Sm^{+3} , después de exposición en cámara salina: a) 0 h, b) 96 h y c) 240 h.

La incorporación de samario en el recubrimiento de níquel fue confirmada por un análisis ICP de la muestra, para ello fue necesaria la disolución del recubrimiento con HNO_3 . Los resultados obtenidos indican que el recubrimiento de Ni obtenido a partir de una disolución con 24.6 mM de Sm^{+3} contiene aproximadamente 0.1 % peso de Sm^{+3} .

Las figuras 3.22a y 3.22b muestran la morfología de la superficie para electrodepósitos de Ni en ausencia y presencia de samario (III). Ambos recubrimientos muestran granos finos en forma piramidal, se puede apreciar que el

recubrimiento obtenido en presencia de 24.6 mM de Sm^{+3} muestra una superficie ligeramente más homogénea y con menos imperfecciones que el recubrimiento obtenido en ausencia de Sm^{+3} . Las imágenes SEM obtenida del corte transversal para estos recubrimientos son mostradas en las figuras 3.22c y 3.22d, estas imágenes muestran un crecimiento columnar característico para electrodepósitos de Ni a partir de un baño electrolítico de sulfamatos [18,20]. Cabe mencionar que esta microestructura fue revelada mediante un ataque ácido con una mezcla de nítrico y acético 50/50 v/v en base información reportada en bibliografía [8]. Estas imágenes muestran un recubrimiento mucho más compacto para el depósito obtenido a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de Sm^{+3} , esto comprueba que la incorporación del samario (III) en el baño electrolítico de níquel permite obtener un depósito más compacto con menos defectos y por consecuencia con mayor resistencia a la corrosión.

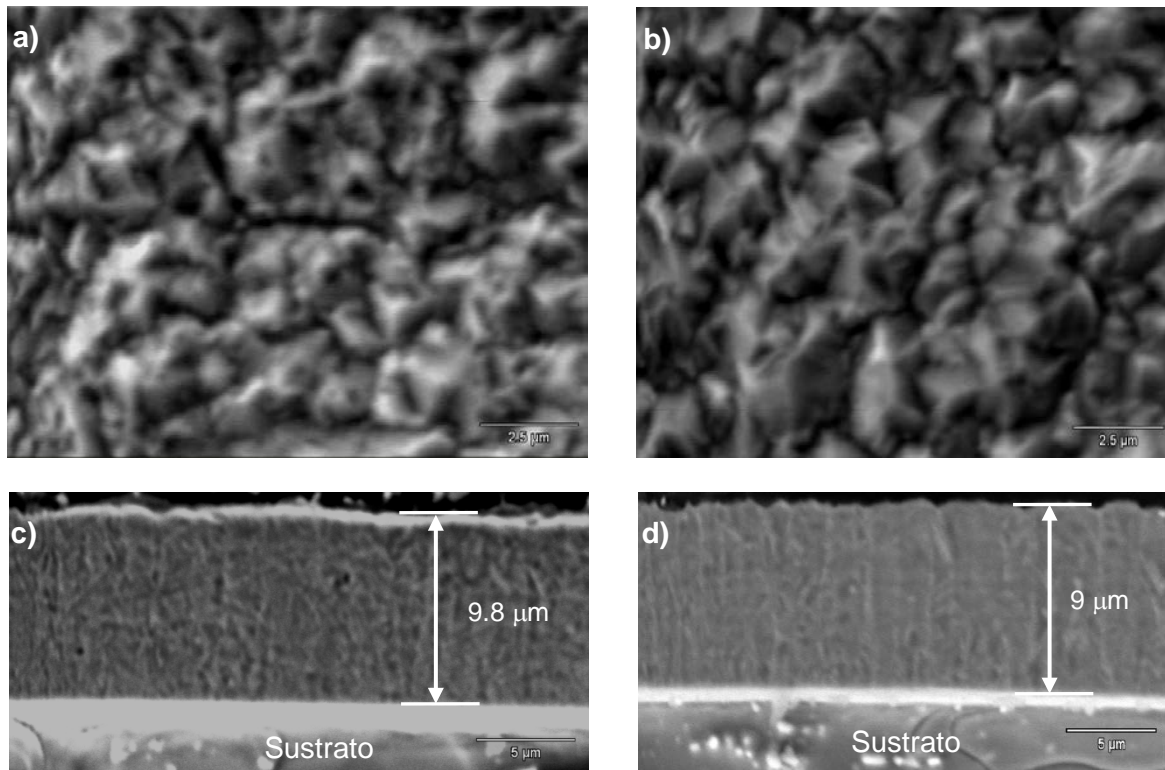


Figura 3.22 Imagen SEM de la superficie (10000X) y del corte transversal (5000X) para electrodepósitos de Ni obtenidos a partir de un baño en ausencia y en presencia de samario (III); a) Superficie de Ni en ausencia de Sm^{+3} , b) superficie de Ni con 24.6 mM de Sm^{+3} , c) corte transversal de Ni ausencia de Sm^{+3} , d) corte transversal de Ni con 24.6 mM de Sm^{+3} .

III.3.2.3 Evaluación de la dureza

Las mediciones de dureza de los recubrimientos fueron realizadas sobre la superficie de las muestras empleando una carga de 100 gf. Para estas mediciones se prepararon recubrimientos con un espesor de aproximadamente 20 micras, con objetivo de minimizar el efecto del sustrato. Los resultados obtenidos son mostrados en la figura 3.23, podemos observar que la dureza del recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño con 24.6 mM de Sm^{+3} (280 HV) es ligeramente mayor que la dureza del recubrimiento obtenido a partir de un baño sin samario (212 HV). Este incremento puede ser debido a la incorporación de samario en el recubrimiento de Ni. Sin embargo los valores de dureza de estos recubrimientos son muy inferiores a los valores de dureza que tienen los recubrimientos de cromo (700 a 1000 HV), por lo que la aplicación de estos recubrimientos estaría limitada en aplicaciones donde no se requiere una alta resistencia al desgaste.

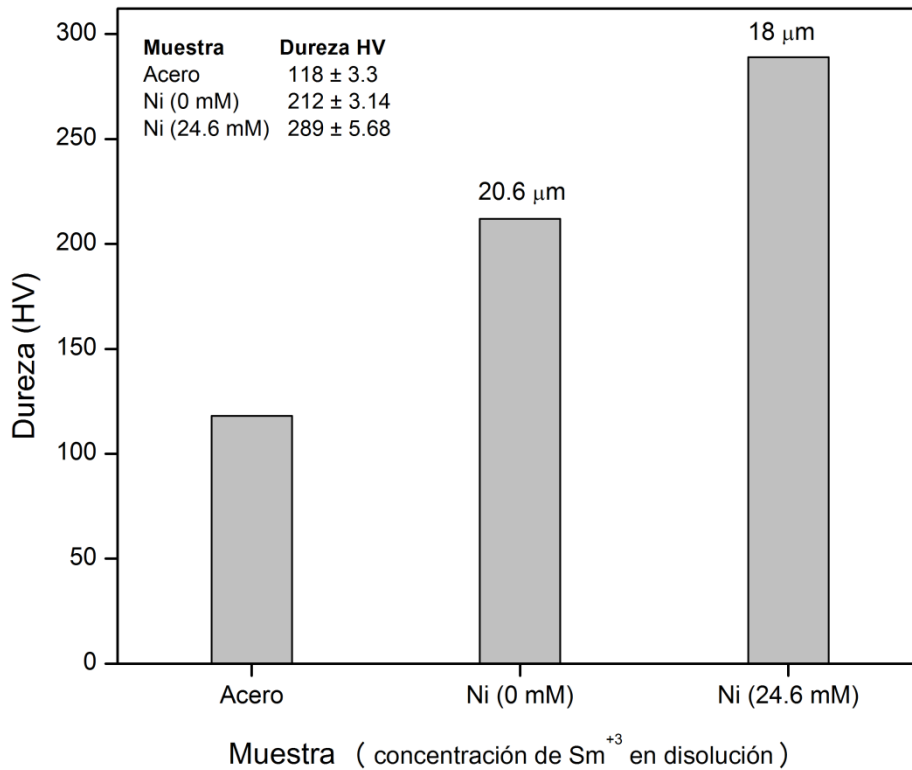


Figura 3.23 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño con una concentración de 0 mM de Sm^{+3} y 24.6 mM Sm^{+3} . Indicando el espesor total del recubrimiento.

III.3.3 Efecto de la adición de samario en el proceso de electrodeposición de Ni

Este estudio fue realizado en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con las condiciones descritas en el capítulo II, con el fin explicar el efecto del samario en el proceso de electrodeposición de Ni y su mejora en la resistencia a la corrosión. Para este estudio se emplearon las técnicas de voltametría cíclica y de impedancia electroquímica.

III.3.3.1 Estudio por voltametría cíclica

En la figura 3.24 se muestran las voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución de sulfamato de Ni con y sin la adición de samario. La voltametría cíclica del proceso de reducción de Ni a partir de una disolución sin samario muestra un comportamiento similar a las voltametría lineal obtenida por Ki-Deok Song y colaboradores a partir de una disolución de sulfato de Ni [10]. En un barrido catódico, iniciado a partir del potencial de equilibrio (≈ 0.4 V vs SCE), podemos

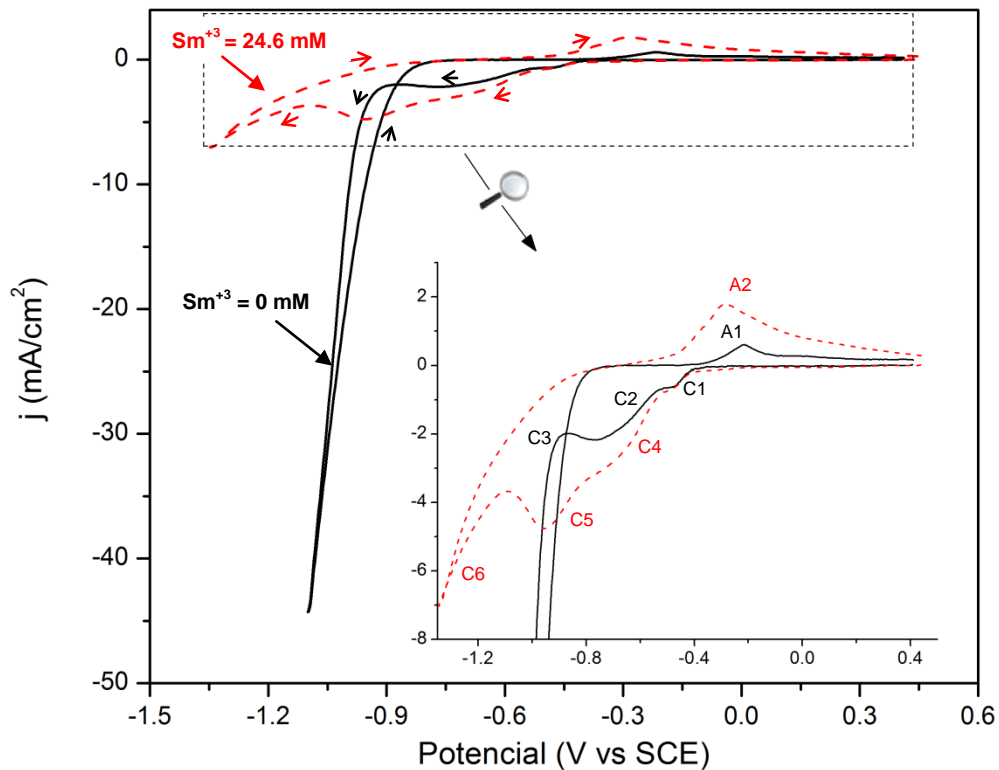


Figura 3.24. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución con la siguiente concentración: 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $Ni(CO_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 sin adición de samario (—) y con 24.6 mM de Sm^{+3} (- - -); 50 mV/s.

observar la presencia de tres procesos de reducción C_1 , C_2 y C_3 . El proceso catódico C_1 inicia a un potencial de -0.396 V vs SCE y corresponde a la reducción de H^+ sobre la superficie de platino [33]. A un potencial más negativo (-0.54 V vs SCE) podemos observar el inicio del proceso catódico C_2 , este proceso puede ser debido a un proceso de adsorción y/o reducción del H_3BO_3 . Minami y colaboradores observaron un proceso catódico en esta misma región de potencial, el cual atribuyeron a un proceso de reducción del ácido bórico [34], por lo que es muy probable que el proceso catódico C_2 tenga que ver con un proceso de adsorción y/o reducción de H_3BO_3 . Después de este proceso de reducción se puede observar el proceso catódico C_3 , que inicia a un potencial de -0.85 V vs SCE , este proceso corresponde a la reducción de Ni^{+2} acompañado con la reacción de desprendimiento de hidrogeno. Finalmente en el barrido anódico se puede observar el proceso anódico A_1 , que corresponde a la oxidación de Ni.

A diferencia del comportamiento descrito anteriormente, la voltametría cíclica obtenida en presencia de samario presenta cuatro procesos de reducción (C_1 , C_4 , C_5 , C_6), indicando que durante la electrodeposición de Ni a partir de una disolución con samario, mínimamente existe un proceso adicional. El proceso catódico C_1 no es afectado considerablemente por la incorporación de samario en la disolución. El proceso catódico C_4 se presenta en la misma región de potencial en la que se presenta el proceso C_2 solo con una mayor intensidad de corriente, por tanto es posible que este proceso se debe a un proceso de adsorción y/o reducción de H_3BO_3 afectado por la adsorción de samario. En una región de potencial más negativo (-0.80 a -0.90 V vs SCE) se presenta el proceso catódico (C_5) que puede ser atribuido a la adsorción y/o reducción de samario sobre la superficie del electrodo. Finalmente el proceso de reducción C_6 debe estar relacionado con la electrodeposición de Ni acompañado por la reacción de desprendimiento de hidrogeno. En este caso se presenta a un potencial de -1.0 V vs SCE , este potencial es aproximadamente 150 mV mas negativo que el potencial en que este proceso se presenta en ausencia de samario (C_3). Es posible que debido a la formación de una película de samario, sobre la superficie del electrodo, se genere un sobrepotencial para la reducción de níquel (como se observa en la figura 3.24).

Para confirmar el proceso de adsorción y deposición de samario sobre la superficie de platino, se realizó un estudio por voltametría cíclica empleando una disolución 0.58 M de NH_2HSO_3 (en ausencia de Ni y de H_3BO_3) con diferentes concentraciones de samario, los resultados obtenidos son mostrados en la figura 3.25.

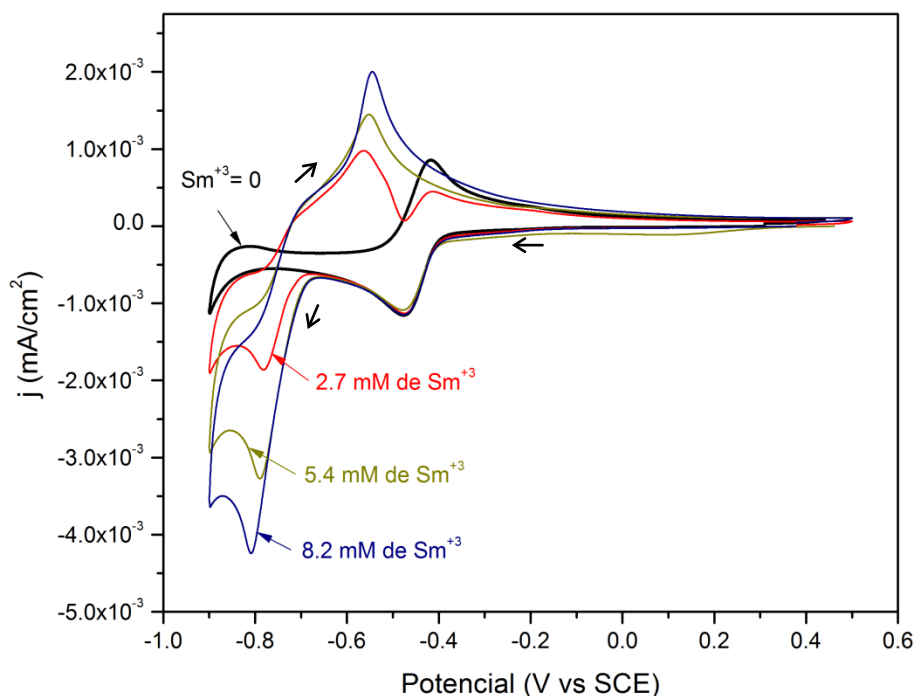
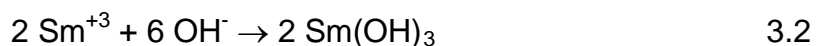


Figura 3.25. Voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución 0.58 M de NH_2HSO_3 , pH=3, con diferentes concentraciones de samario: a) 0 mM de Sm^{+3} (—), b) 2.7 mM de Sm^{+3} (—), c) 5.4 mM de Sm^{+3} (—), d) 8.2 mM de Sm^{+3} (—).

En estos resultados se puede observar la presencia de un proceso de reducción en un potencial de ≈ -0.8 V vs SCE, la intensidad de este pico de reducción incrementa considerablemente con la concentración de Sm^{+3} en la disolución. Podemos observar que este pico de reducción se encuentra en la región de potencial (-0.80 a -0.90 V vs SCE) donde se mostró el proceso C5, observado durante la electrodeposición de Ni a partir de una disolución con samario. Esto indica que, efectivamente, el proceso C5 está asociado a un proceso de adsorción y/o reducción de samario sobre la superficie del electrodo. Este proceso de reducción podría estar relacionado con la reducción de Sm^{+3} a Sm^{+2} , sin embargo no fue posible realizar un estudio para confirmar este proceso.

La deposición electroquímica de samario sobre un electrodo de platino (a un potencial de ≈ -0.8 V vs SCE) fue observada por Edgar Ruiz y colaboradores [31], el

mecanismo de electrodeposición propuesto se puede resumir por las siguientes ecuaciones:



En este mecanismo se propone la formación de una película de hidróxido de samario, debido a un incremento del pH sobre la superficie del electrodo, esta película de hidróxido se puede deshidratar subsecuentemente para formar una película de óxido de samario.

III.3.3.2 Estudio por impedancia electroquímica

Para complementar el estudio realizado por voltametría cíclica se realizó un estudio por impedancia electroquímica. La región de potencial seleccionada para realizar este estudio fue de -0.8 a 1.0 V vs SCE, debido a que en esta región de potencial fue observado un efecto por la reducción de samario.

En la figura 3.26 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos en una disolución de sulfamato de Ni en ausencia de samario. Estos resultados indican que todos los espectros obtenidos muestran dos bucles, un primer bucle capacitivo a altas frecuencias y un segundo bucle en el dominio de bajas frecuencias. El primer bucle está relacionado con la transferencia de carga de la doble capa. En tanto que el segundo bucle está relacionado con un proceso de reducción de hidrogeno o de Ni, dependiendo el potencial aplicado. De tal forma que el espectro obtenido a un potencial de -0.8 V vs SCE define la formación de un segundo bloque capacitivo en el dominio de frecuencias bajas (menor a 1 Hz), esto puede ser asociado al proceso de adsorción y/o reducción de H^+ que prevalece en este rango de potencial [33]. A medida que el potencial es más negativo (-0.85 a -0.9 V vs SCE) el segundo bucle capacitivo (que se presenta a frecuencias menores que 1 Hz) desaparece y se presenta la formación de un bucle inductivo, en esta región de potencial las etapas de adsorción y/o reducción de Ni comienzan a ser importantes en el proceso. Un comportamiento similar fue observado por A. P. Ordine y colaboradores durante un estudio por impedancia electroquímica empleando una disolución de NiSO_4 [35].

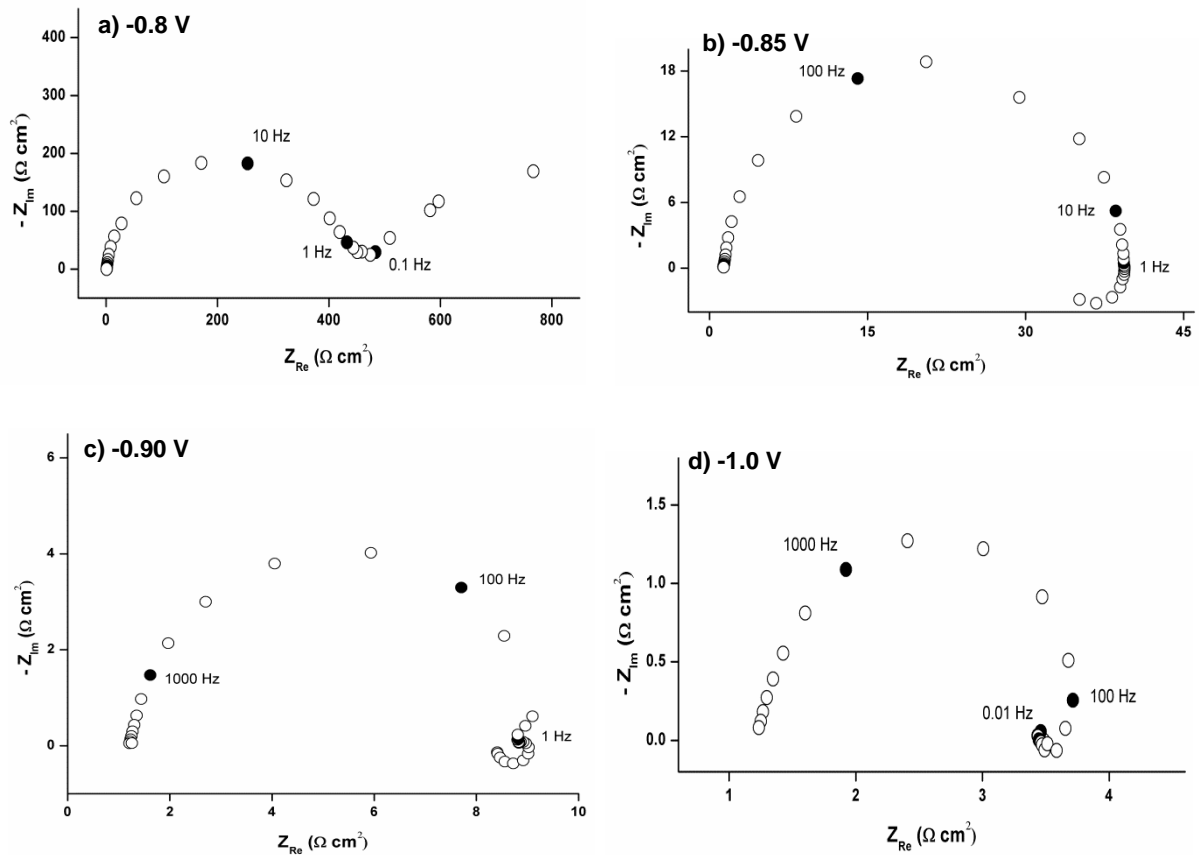


Figura 3.26 Espectros de impedancia obtenidos a partir de una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 y $\text{pH}= 3$, aplicando un potencial de: a) -0.8 V, b) -0.85 V, c) -0.90, d) -1.0 V.

La presencia de un bucle capacitivo a frecuencias menores a 1 Hz también fue observado por Epelboin y colaboradores [36] en un baño tipo Watts y es atribuida a la adsorción de la especie monovalente $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$, la cual juega un rol importante como especie intermediaria en el mecanismo de electrodeposición de Ni. Esto indica que el mecanismo de electrodeposición de Ni a partir de un baño de sulfamato puede ser similar al mecanismo propuesto para un baño tipo Watts.

En la figura 3.27 se muestran los espectros de impedancia obtenidos en presencia de samario. El comportamiento es muy similar al comportamiento obtenido en ausencia de samario, todos los espectros muestran dos bucles un primer bucle atribuido a la transferencia de carga a través de la doble capa y un segundo bucle

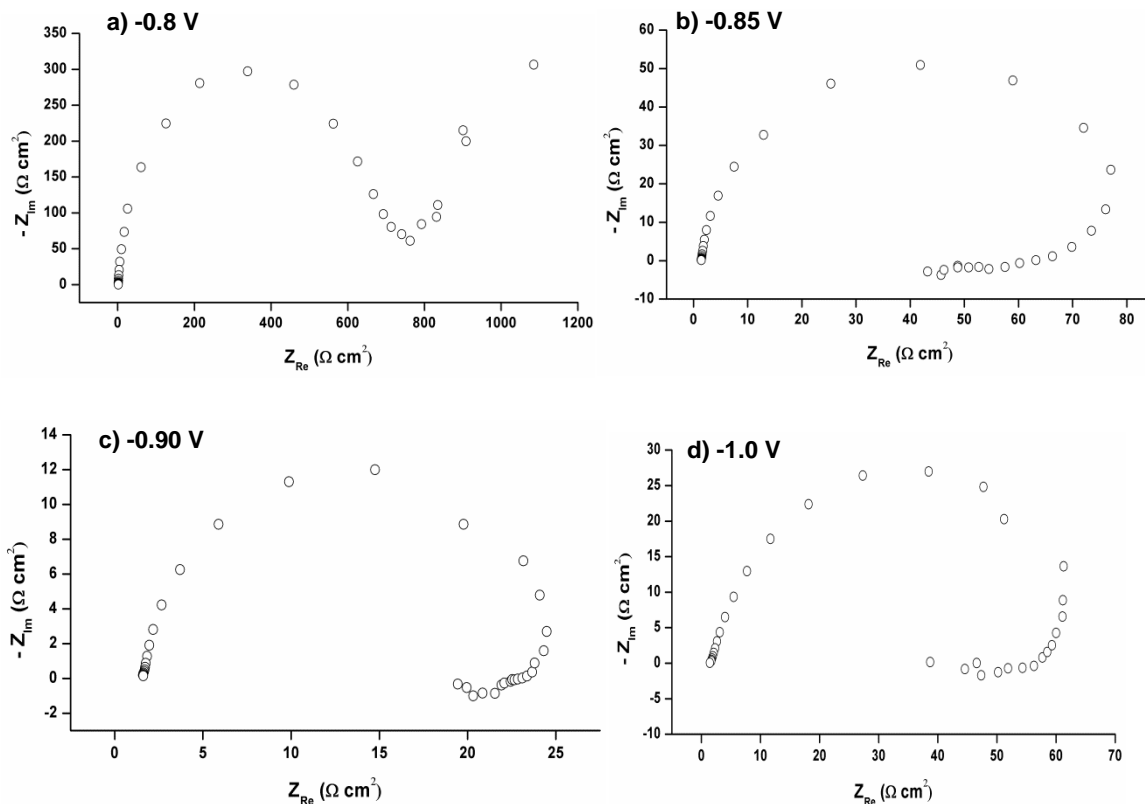


Figura 3.27 Espectros de impedancia obtenidos en una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 , 24.6 mM de Sm^{+3} y $\text{pH}= 3$, a un potencial de: a) -0.8 V, b) -0.85 V, c) -0.90, d) -1.0 V.

en el dominio de bajas frecuencias que depende del potencial aplicado. La diferencia principal, en está relacionada con el diámetro del primer semicírculo (asociado con la resistencia a la transferencia de carga), todos los espectros muestran una mayor resistencia a la transferencia de carga, con respecto a los espectros obtenidos a un potencial correspondiente en ausencia de samario.

En la tabla 3.11 se muestra un resumen de los valores de la resistencia de la disolución (R_s) y de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) obtenidos a partir de los circuitos equivalentes mostrados en la figura 3.28. Los resultados obtenidos pueden confirmar que la resistencia a la transferencia de carga es significativamente mayor cuando hay una concentración de 24.6 mM de Sm^{+3} en la disolución. Este incremento a la transferencia de carga puede ser debido a la formación de una película de hidróxido de samario sobre la superficie del electrodo.

Potencial (V vs SCE)	[Sm ⁺³] = 0.0 mM		[Sm ⁺³] = 24.6 mM	
	R _s Ω.cm ²	R _{tc} Ω.cm ²	R _s Ω.cm ²	R _{tc} Ω.cm ²
-0.80	1.3	440.4	1.4	731.3
-0.85	1.4	38	1.3	84.7
-0.90	1.2	7.1	1.7	24.3
-1.0	1.2	2.2	1.7	53.5

Tabla 3.11 Valores de la resistencia de la disolución (R_s) y de resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), estimados por simulación de los espectros de impedancia obtenidos empleando una disolución sin samario y con samario.



Figura 3.28 Circuitos equivalentes empleados para simulación de los espectros de impedancia obtenidos a partir de una disolución de 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, 0.32 M de H_3BO_3 con (24.6 mM de Sm^{+3}) y sin adición de samario: a) para un potencial de -0.8 V, b) para los potenciales -0.85 V, -0.9 V y -1.0 V.

III.3.4 Conclusiones

Los resultados sobre la velocidad de depósito de Ni en presencia de samario indican una disminución de aproximadamente 20 % de la cinética de depósito con respecto a la obtenida a partir de una disolución sin samario. Esta disminución puede ser debido al proceso de adsorción e incorporación de Sm en el recubrimiento de Ni durante el proceso de electrodeposición. El estudio electroquímico sobre el efecto del samario en el proceso de electrodeposición de Ni, mostrado en la sección anterior, indica que el samario se puede adsorber sobre la superficie del electrodo y formar una película de hidróxido que incrementa la resistencia a la transferencia de carga, esta modificación de la interface tiene un efecto considerable sobre la disminución de la cinética de deposición de Ni.

A partir de los resultados de caracterización de los recubrimientos se puede verificar que la incorporación de samario (III) en el baño electrolítico permite obtener un recubrimiento con un tamaño de cristal de aproximadamente 24 nm (tabla 3.10) y

una microestructura compacta con un crecimiento columnar (fig. 3.22). Esta microestructura es más compacta y presenta menos defectos que el recubrimiento obtenido en ausencia de samario (III). Esto se puede deber a la adsorción e incorporación de compuestos de tierras raras durante el proceso de electrodeposición de Ni.

Las pruebas de evaluación de la resistencia a la corrosión mediante curvas de polarización, impedancia electroquímica y cámara salina permiten confirmar que los electrodepositos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de Sm^{+3} presentan la mayor resistencia a la corrosión, ello se debe a que estos recubrimientos presentan una microestructura muy compacta (fig. 3.22) y a la presencia de compuestos de tierras raras en los recubrimientos, incorporados durante el proceso de electrodeposición. Estos compuestos pueden favorecer la formación de una película pasiva más resistente al ataque por cloruros y de esta forma se incrementa considerablemente la resistencia a la corrosión. Es necesario realizar estudios posteriores que permitan profundizar sobre el mecanismo de protección contra la corrosión debido al ataque por cloruros.

Al igual que los recubrimientos Ni/Cu, estudiados anteriormente, el empleo de estos depósitos estaría limitada en aplicaciones donde no se requiere alto desempeño al desgaste mecánico, debido a que los valores de dureza son inferiores a los requerimientos en estas aplicaciones.

En base a los resultados presentados hasta esta sección existe la necesidad de realizar estudios con el objetivo de incrementar la dureza de recubrimientos obtenidos por electrodeposición, por lo que el estudio que se presenta a continuación tiene este objetivo principal.

III.4 Elaboración de un recubrimiento Ni con alta dureza (efecto de la incorporación de B en el recubrimiento)

III.4.1 Procedimiento de elaboración

En este estudio se realizaron electrodepositos de Ni-B utilizando un baño electrolítico de sulfamato con la composición y condiciones de operación descritas en la tabla 3.12. La incorporación de B en el recubrimiento de Ni fue obtenida mediante la adición de dimetil amina borano (DMAB) en el baño electrolítico. El empleo de DMAB

para obtención de recubrimiento Ni-B por electroless se encuentra reportado en la bibliografía [37-40] y recientemente ha sido utilizado como fuente de boro para la obtención de depósitos Ni-B por la técnica de electrodeposición [41-43].

Composición	Sulfamato de níquel	400 g/L
	Acido bórico	30 g/L
	Tensoactivo comercial AA	3 - 6 mL/L
	Dimetilamina borano (DMAB)	1, 3 y 5 g/L
Condiciones de operación	pH	2.5 - 3.0
	Temperatura	45 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm
	Tiempo	37 min

Tabla 3.12 Composición y condiciones de operación del baño electrolítico utilizado para la obtención de recubrimientos Ni-B.

En la figura 3.29 se muestra el espesor del recubrimiento en función del tiempo de deposición para electrodepósitos obtenidos a partir de un baño con la composición (3 g/L DMAB) indicada en la tabla 3.12. La velocidad de electrodeposición de los recubrimientos Ni-B fue de aproximadamente $\approx 38 \mu\text{m/h}$ ($0.633 \mu\text{m/min}$) a una densidad de corriente de 30 mA/cm^2 .

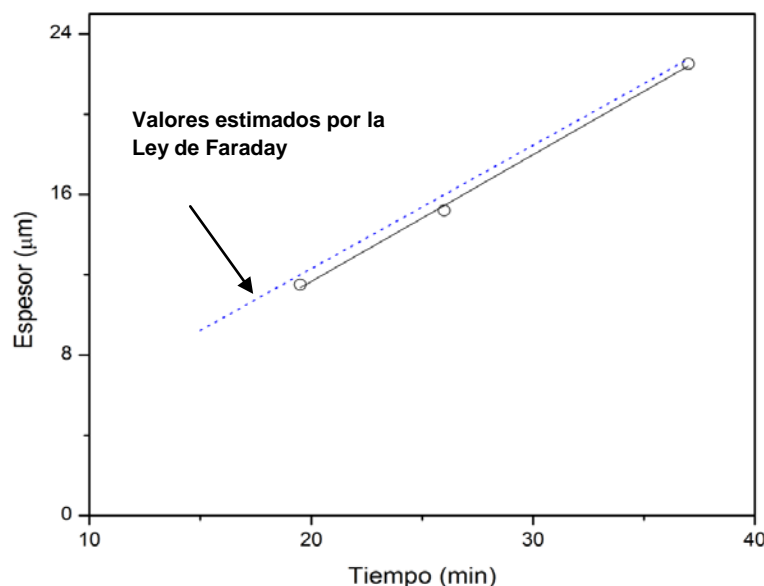


Figura 3.29 Cinética de electrodeposición de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la composición (3 g/L DMAB) y las condiciones de operación indicadas en las tabla 3.11. Valores experimentales obtenidos por medición del corte transversal (O).

III.4.2 Caracterización de los recubrimientos

III.4.2.1 Evaluación de la composición en boro y la dureza de los depósitos Ni-B obtenidos por electrodeposición

La composición y la dureza de los recubrimientos de níquel fueron estudiadas en función de la concentración de DMAB adicionado en el baño electrolítico. En la tabla 3.13 se muestran los resultados sobre la composición de boro en los electrodepuestos de Ni, determinada mediante la técnica de espectroscopia de emisión por plasma (ICP). Se puede observar que el contenido de B el depósito incrementa con la concentración de DMAB adicionada en el baño, es evidente que la co-deposición de B en el recubrimiento es favorecida por la concentración de DMAB en el baño electrolítico.

Concentración de DMAB	Composición en B
1 g/L	0.59 %
3 g/L	1.85 %
5 g/L	3.40 %

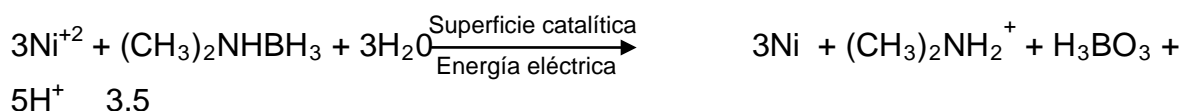
Tabla 3.13 Composición de los recubrimientos de Ni-B obtenidos mediante electrodeposición. Composición determinada mediante la técnica ICP.

El mecanismo de incorporación de boro en los recubrimientos Ni-B preparados por electrodeposición aún no es claramente entendido, una posibilidad es que la DMAB se adsorbe y se descompone formando boro elemental sobre la superficie (catalítica) de Ni previamente formada [42], de forma similar como funciona en los procesos autocatalíticos (de electroless) con la diferencia que la energía de activación o propagación de esta reacción este controlada por la energía eléctrica y no por la energía térmica. El proceso de incorporación de boro durante la electrodeposición de Ni podría ser resumido por las siguientes etapas principales:

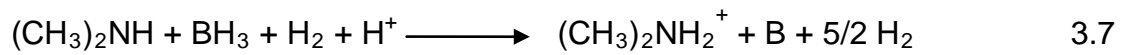
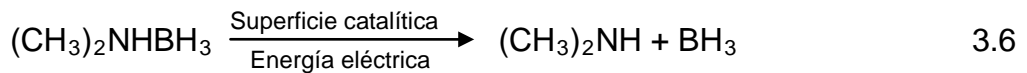
Electroreducción de níquel (simplificado a una etapa)



Reducción química de Ni



Descomposición de DMAB y formación de B



De tal forma que la cantidad de boro incorporada en el recubrimiento debe estar relacionada con la velocidad de electroreducción de Ni y la velocidad de adsorción y descomposición de DMAB sobre el cátodo, como lo sugiere K. Krishnaveni y colaboradores [42]. Si la velocidad de electroreducción de Ni se mantiene constante, mediante las condiciones de operación del baño (agitación, j , T y pH), la incorporación de B estará dada por la velocidad de descomposición de la DMAB, la cual es función de su concentración en el baño. Es importante señalar que al utilizar un baño electrolítico con una concentración de 5 g/L de DMAB, se observó la deposición sobre las paredes de la celda electrolítica lo que indica que en estas condiciones, la deposición de Ni-B por el proceso de electroless es importante, este fenómeno también fue observado por Hitoshi Ogihara y colaboradores durante la electrodeposición de Ni-B empleando DMAB a concentraciones mayores que 3 g/L [41]. Cuando se empleo una concentración de 1 g/L y de 3 g/L de DMAB el proceso de electroless no fue considerable, esto se comprobó al introducir una placa de acero en el baño electrolítico; después de una hora de inmersión sin aplicar corriente, se pudo verificar la ausencia de depósito sobre el sustrato por diferencias de pesos.

En la figura 3.30 se muestra el valor de la dureza y de la composición en boro de los depósitos Ni-B, obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferente concentración de DMAB. En este grafico se puede observar que la dureza del recubrimiento incrementa con la concentración de DMAB adicionado en el baño electrolítico hasta una concentración de 3 g/L, a esta concentración se obtiene un recubrimiento con una dureza más elevada 716 ± 22.5 HV. A una concentración más elevada de DMAB (5 g/L), contrario a la composición de boro en el recubrimiento, el valor de la dureza disminuye ligeramente a 669 ± 25.6 HV, sin embargo considerando los valores de desviación estándar en estas mediciones, se puede suponer que en este rango de concentración la dureza es prácticamente constante.

Estos resultados indican que la dureza de los recubrimientos de Ni, obtenidos a partir un baño electrolítico con DMAB, no está claramente relacionada solo con la composición de B en el recubrimiento, sino que también depende de otros factores como estructura cristalina y tamaño de cristal del recubrimiento.

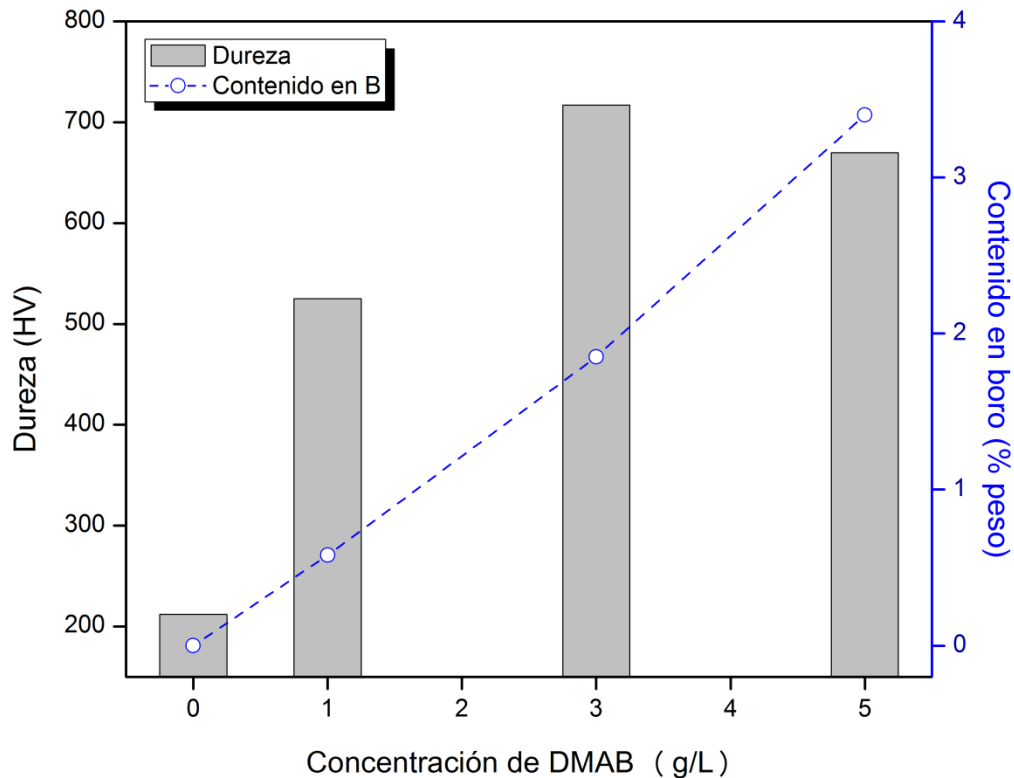


Figura 3.30 Valores de dureza y de composición en boro para recubrimientos Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferentes concentraciones de DMAB.

III.4.2.2 Microestructura y morfología de los depósitos Ni-B obtenidos por electrodeposición

En la figura 3.31 se muestran los espectros de difracción de rayos X obtenidos para los recubrimientos de Ni con diferente composición de boro. En todos los espectros obtenidos solo se observa la señal correspondientes al Ni metálico, no se observa ninguna señal correspondiente al B o a la aleación Ni-B, lo que sugiere que los átomos de boro son finamente depositados en la red cristalina (fcc) del Ni como lo propone Hitoshi Ogihara y colaboradores [41]. Los recubrimientos de Ni obtenidos en ausencia de DMAB (0 % B) presentan una estructura cristalina cubica centrada en las caras, con un crecimiento preferencial en el plano (200) seguida del plano (111), esta característica es reportada para electrodepositos de Ni obtenidos a partir de baños de sulfamatos [16, 29]. La incorporación de boro en el recubrimiento modifica considerablemente la estructura de los depósitos, en los espectros obtenidos, podemos observar que las señales de difracción asignadas al Ni metálico comienzan a ser más anchas y de menor intensidad a medida que incrementar la cantidad de B.

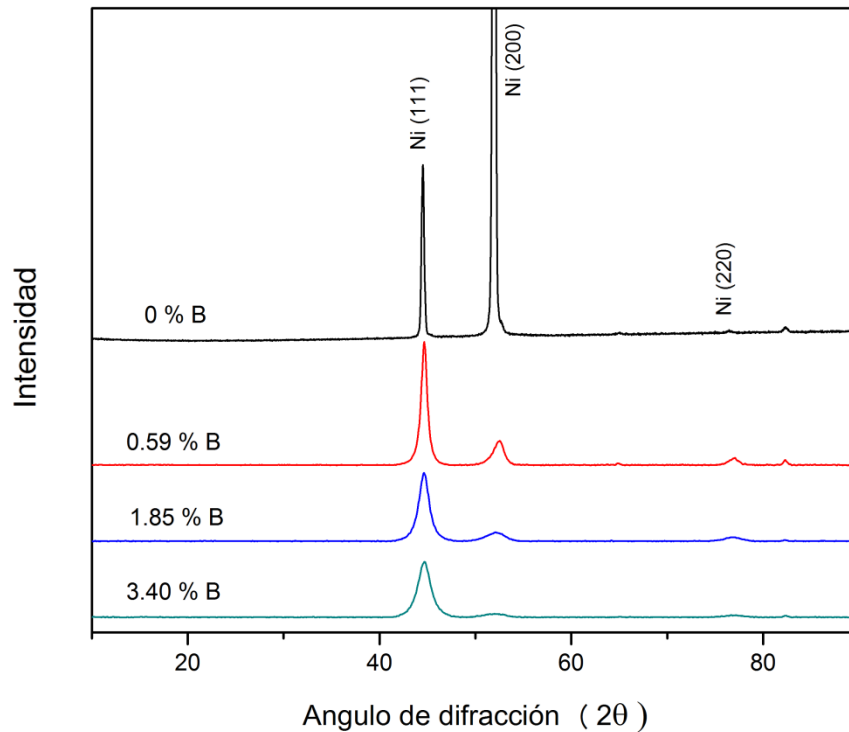


Figura 3.31 Espectros de DRX para recubrimientos de Ni con distinta composición de B, obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferentes concentraciones de DMAB. Todos los espectros fueron obtenidos en las mismas condiciones.

La codeposición de boro en el recubrimiento también modifica la textura de los depósitos, de una textura preferencial (200) cambia a una textura (111). Los valores de la orientación preferencial, determinados por la relación entre la intensidad del pico 111 y la intensidad del pico 200 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) y el tamaño de cristal (calculado por la ecuación de Scherrer) son mostrados en la tabla 3.14. Estos valores muestran

Composición de B (% peso)	$I_{(111)}/I_{(200)}$	Tamaño de cristal (nm)
0	0.15	27.3
0.59	5.1	11.6
1.85	7.7	6.9
3.40	15.9	5.5

Tabla 3.14 Orientación preferencial (I_{111}/I_{200}) y tamaño de cristal en función de la composición de boro en el recubrimiento.

claramente un incremento en la orientación preferencial (111) y una disminución importante del tamaño de cristal, en función de la composición de B en el recubrimiento. Es evidente que la modificación en la orientación preferencial y la disminución en el tamaño de grano de los cristales es resultado de la inclusión y

reacomodo de los átomos de B en la red cristalina fcc del Ni. Cuando se incorpora 3.4 % de B en el recubrimiento el parámetro de malla, de la red cristalina fcc del níquel, disminuye de 3.507 Å a 3.490 Å con respecto a un recubrimiento sin boro. Esta disminución puede estar relacionado con la sustitución de átomos de Ni, que tienen un radio atómico de 1.24 Å, por átomos de B que tienen un menor radio atómico ($r=0.97$ Å), un comportamiento similar fue observado por Yu. N. Bekish y colaboradores durante la electrodeposición de recubrimientos Ni-B a partir de un baño tipo Watts [44]. Otra posibilidad es que al incrementar la concentración de DMAB en el baño, se presenta la formación de NiB (el cual no es detectable por XRD debido a que es amorfo), entonces el parámetro de malla de la red cristalina de Ni disminuye debido a que el porcentaje de NiB aumenta con respecto al Ni cristalino.

En la figura 3.32 se muestran los valores de la dureza y tamaño de cristal en función de la composición de boro en los electrodepósitos. En estos resultados podemos observar que cuando la composición de boro incrementa de 1.85 a 3.4 %, el tamaño

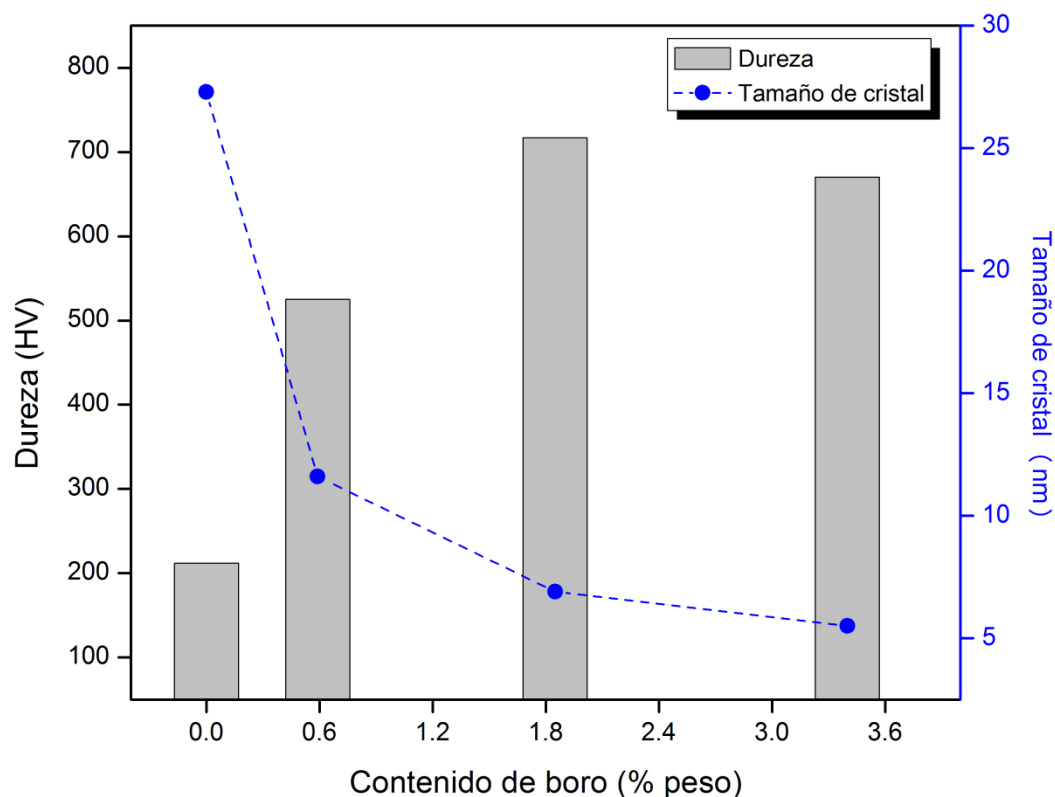


Figura 3.32 Valores de dureza y tamaño de cristal en función del contenido de boro en los electrodepósitos de Ni-B.

de cristal permanece prácticamente constante (hay una variación de ≈ 1.4 nm), esto puede ser la razón por la cual la dureza no se modifica considerablemente en este

rango de concentración (como se muestra en la figura 3.30). Este grafico permite correlacionar que la dureza varía inversamente proporcional con el tamaño de cristal del depósito y que no solo depende de la cantidad de B codepositado. Ello indica que no es necesario que se incorpore una gran cantidad de boro en el recubrimiento para que se incremente considerablemente la dureza del recubrimiento.

La figura 3.33 muestra la imagen SEM (2000X) para recubrimientos de Ni con un contenido de boro de 0.59 % a 3.4 %. El recubrimiento de Ni obtenido en ausencia de DMAB (fig. 3.33a) muestran una superficie homogénea con granos en forma piramidal, una morfología normalmente observada para depósitos de Ni obtenidos a partir de un baño de sulfamatos [16,18].

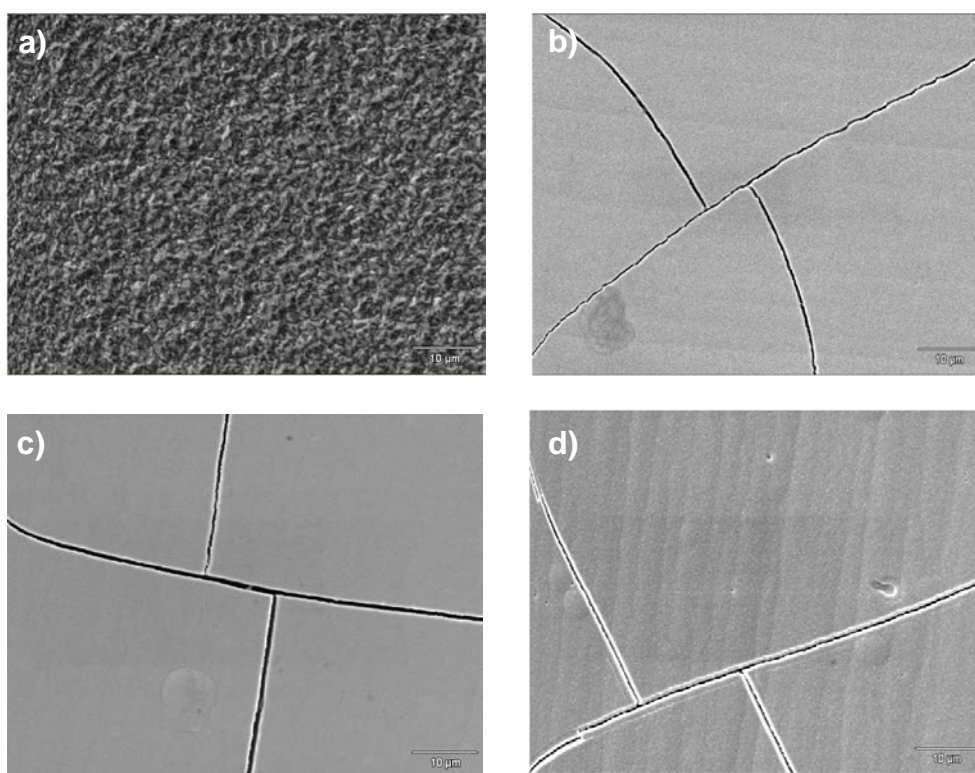


Figura 3.33 Imagen SEM de la superficie (2000X) para electrodepositos de Ni obtenidos a partir de un baño con diferentes concentraciones de DMAB: a) 0 g/L DMAB, b) 1 g/L DMAB, c) 3 g/L DMAB y d) 5 g/L DMAB.

Los recubrimientos obtenidos en presencia de DMAB (fig. 3.33b, 3.33c y 3.33d) muestran una superficie homogénea con un tamaño de grano muy fino. A diferencia del depósito de Ni obtenido en ausencia de DMAB, estos recubrimientos presentan microfisuras en la superficie, indicando que durante su elaboración se genera un estrés interno muy elevado. La presencia de microfisuras en este tipo de recubrimientos también fue observada por K. Krishnaveni y colaboradores [42], estos

autores sugieren que los depósitos tienen un estrés muy elevado debido al incremento de la reacción de evolución de hidrogeno generado por la descomposición de la DMAB. Esto puede ser congruente con las imágenes SEM obtenidas, en las cuales se puede apreciar que el recubrimiento obtenido con la concentración más elevada de DMAB (5 g/L), muestra picaduras generadas por las burbujas de hidrógeno.

La figura 3.34 muestra una imagen SEM del corte transversal de un recubrimiento de Ni-B obtenido a partir de un baño electrolítico con una concentración de 3 g/L de DMAB. Estos resultados indican que las fisuras observadas en la superficie estos recubrimientos, se extienden desde el sustrato hasta la superficie del depósito. Este hecho sugiere que los recubrimientos tendrán poca eficiencia para proteger contra la corrosión a un sustrato de acero, debido a que el sustrato será fácilmente expuesto al medio agresivo.

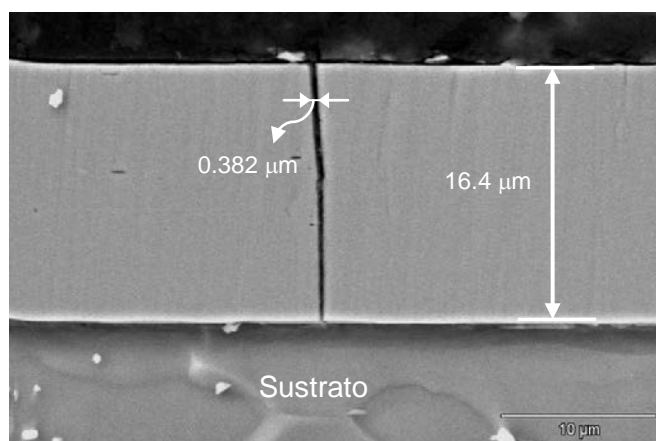


Figura 3.34 Imagen SEM del corte transversal (3500X) de un recubrimiento Ni-B obtenido a partir de un baño electrolítico con una concentración de 3 g/L DMAB.

III.4.2.3 Efecto del tratamiento térmico en depósitos Ni-B obtenidos por electrodeposición

Con el fin de evaluar cambios estructurales en los recubrimientos Ni-B durante el tratamiento térmico, se realizó un estudio por difracción de rayos X. En la fig. 3.35 se muestran los espectros obtenidos para recubrimientos de Ni conteniendo 1.8 y 3.4 % B, antes y después de un tratamiento térmico (entre 250 y 500 °C) por un tiempo de 1 h [42,45,46]. En estos resultados podemos observar que a medida que incrementa la temperatura de tratamiento, las señales de difracción atribuidas al Ni metálico son

menos anchas y de mayor intensidad indicando que se está favoreciendo la formación de una fase cristalina. Los espectros de difracción de rayos X permiten identificar la formación de la fase cristalina ortorrómbica de Ni_3B a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ para un depósito que contiene 3.4% de B y a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$ para un recubrimiento que contiene 1.8% de B, indicando que la formación de la fase Ni_3B se facilita con el incremento de boro en el depósito, un comportamiento similar fue reportado K. H. Lee y colaboradores [47].

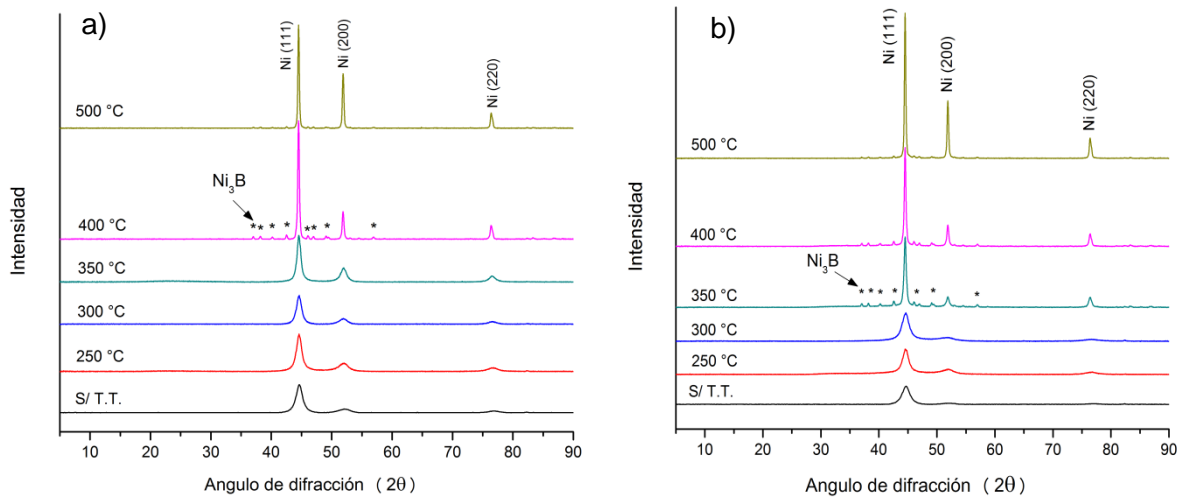


Figura 3.35 Espectros de difracción de rayos X para recubrimientos de Ni-B, con diferente composición, antes y después de tratamiento térmico: a) 1.8% B y b) 3.4% B.

En la figura 3.36 se muestra el espectro de difracción de rayos X para un recubrimiento Ni-B (3.4% B) después de tratamiento térmico a $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. En este difractograma se pueden identificar los planos cristalográficos de la fase cristalina ortorrómbica del Ni_3B .

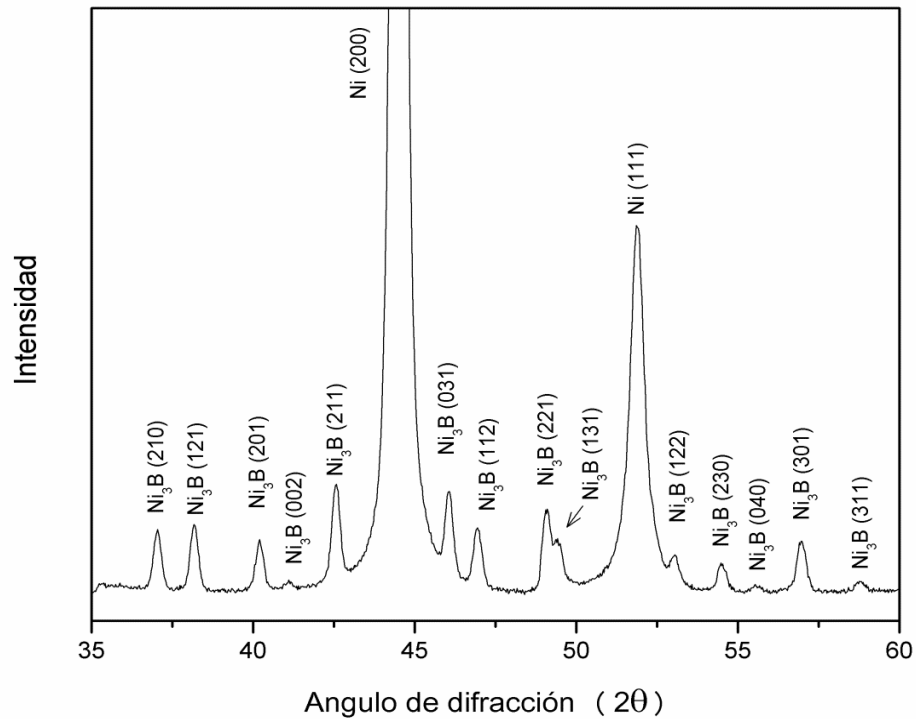


Figura 3.36 Espectro de difracción de rayos X para un recubrimientos de Ni-B (3.4 %B) después de tratamiento térmico a 350 °C por 1 h. Identificando los planos cristalográficos de la estructura cristalina ortorrómbica del Ni_3B .

El efecto del tratamiento térmico sobre la dureza y el tamaño de cristal de los depósitos de Ni se muestra en la figura 3.37. En estos resultados podemos observar que la dureza del depósito incrementa considerablemente conforme aumenta la temperatura de tratamiento, alcanzando su valor más alto a una temperatura de 350° C para ambos recubrimientos (independientemente del contenido de boro). A una temperatura de 400 °C la dureza del depósito disminuye abruptamente y a temperaturas mayores disminuye gradualmente con el incremento de la temperatura. Este comportamiento se debe a que el incremento de la temperatura de tratamiento térmico favorece la formación de la fase Ni_3B y el incremento del tamaño de cristal del Ni. En un principio (a temperaturas menores e iguales que 350 °C) la dureza se incrementa por la formación de la fase Ni_3B (que tiene una elevada dureza), a una temperatura de 400 °C el tamaño de los cristales de Ni incrementa considerablemente y supera el tamaño de los cristales de la fase Ni_3B generando un disminución de la dureza por efecto del incremento de tamaño de cristal, como lo sugieren Hitoshi Ogihara y colaboradores [41].

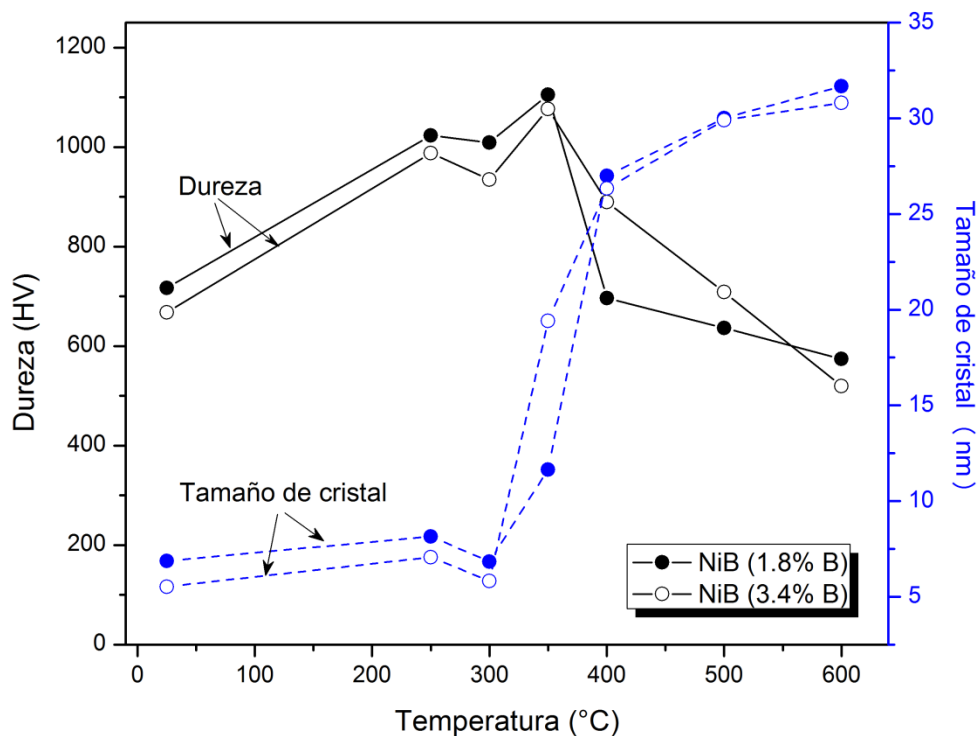


Figura 3.37 Variación de la dureza y del tamaño de cristal para recubrimientos Ni-B (con diferente composición) después de un tratamiento térmico durante 1 h: 1.8% B (●) y 3.4 % B (○).

III.4.2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión

III.4.2.4.1 Estudio por curvas de polarización

Las curvas de polarización obtenidas para el sustrato y los recubrimientos Ni-B con diferente composición son mostradas en la figura 3.38. El potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) fueron obtenidos a partir de estas curvas de polarización empleando el método de extrapolación de Tafel, los resultados son resumidos en la tabla 3.15. En estos resultados podemos observar que las curvas obtenidas para los electrodepuestos Ni-B presentan un comportamiento muy similar al que exhibe el sustrato de acero (no presentan una región pasiva), solo difieren en el valor del potencial de corrosión. El valor de potencial de corrosión de estos recubrimientos muestra una ligera disminución con el incremento del contenido de boro en el recubrimiento, un comportamiento similar fue observado por Baskaran y colaboradores para recubrimientos Ni-B preparados por electroless [48]. El potencial de corrosión para los recubrimientos de Ni-B es del orden de -0.51 a -0.58 V vs ESC, estos valores son muy similares a los valores reportados para depósitos Ni-B [48,49]. En tanto que los valores de densidad de corriente no varían significativamente con el incremento de contenido de B en el

recubrimiento, esto puede ser debido a que durante la polarización anódica se presenta la disolución de acero (sustrato), esto puede ser posible debido a la presencia de fisuras en el recubrimiento. Anteriormente se pudo verificar que la presencia de microfisuras en el recubrimiento (ver figura 3.33) es independiente de la composición de boro, y estas fisuras generalmente llegan al sustrato como se muestra en la figura 3.34.

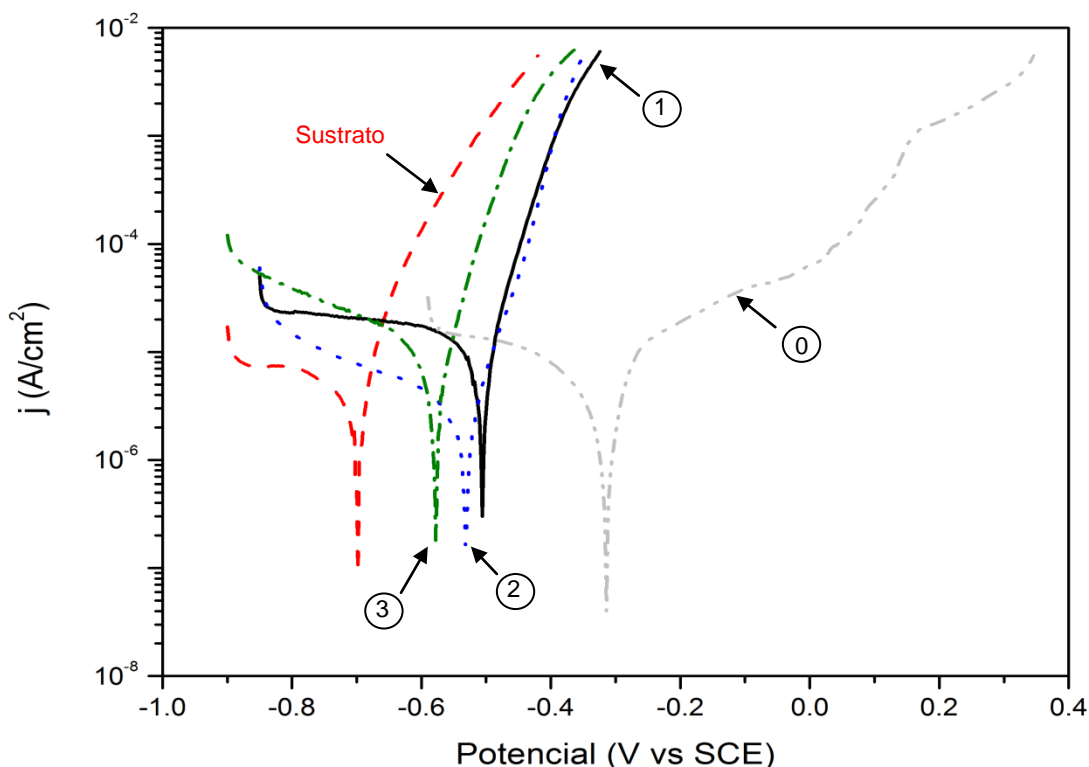


Figura 3.38 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y electrodepósitos de Ni-B con diferente composición en boro: 0 % B (— •• —, 0), 0.6 % B (—, 1), 1.8 % B (••••, 2), 3.4 % B (— • —, 3).

Muestra	E_{corr} (V vs SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sustrato (acero AISI 1006)	-0.698	11.690
Ni (0 % B)	-0.314	8.146
Ni-B (0.59 % B)	-0.506	11.037
Ni-B (1.85 % B)	-0.532	10.365
Ni-B (3.40 % B)	-0.576	11.971

Tabla 3.15 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

III.4.2.4.2 Pruebas en cámara salina

En la figura 3.39 son mostrados los resultados obtenidos por exposición en cámara salina para recubrimientos de Ni con diferente composición de boro. El tiempo en

que se presenta el primer punto con productos de corrosión roja (PCR) fue definido como el inicio de la corrosión en el sustrato. En estos resultados se puede observar todo los recubrimientos Ni-B, independientemente de su composición de boro presentaron productos de corrosión roja a las 24 h de exposición en cámara salina. Esto indica que la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos Ni-B son muy similares y que las diferencias observadas en el potencial de corrosión y la densidad de corriente de intercambio no son tan significativas para poder observar un cambio en las pruebas de cámara salina. Esto puede ser debido a que la resistencia a la corrosión es ampliamente afectada por la presencia de fisuras que exponen fácilmente al sustrato al medio agresivo (NaCl 5%).

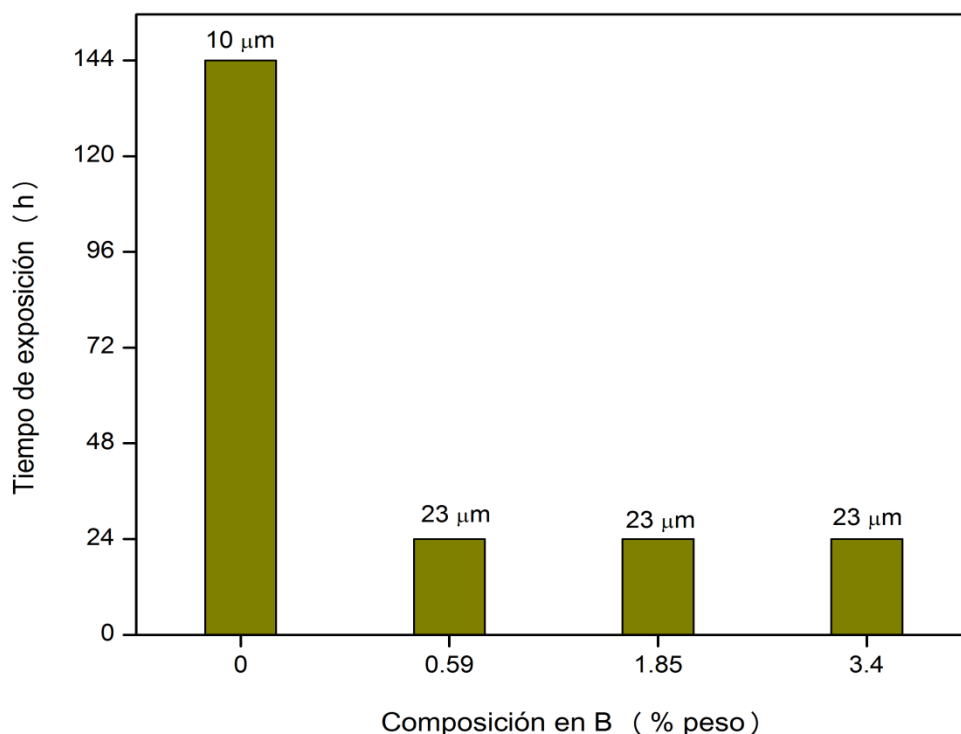


Figura 3.39 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina, indicando el tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función de la composición de boro en el recubrimiento de Ni. Espesor del recubrimiento estimado a partir de la cinética del depósito.

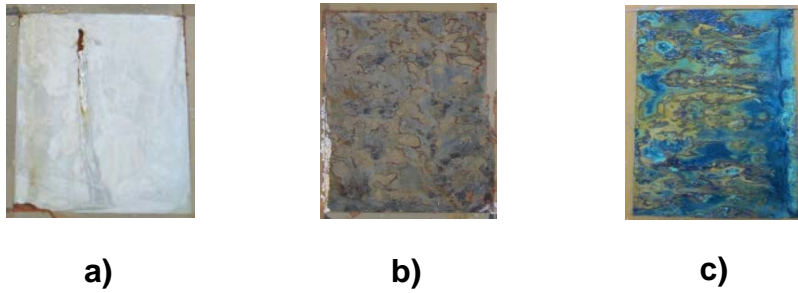


Figura 3.40 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) Ni (0 % B), b) Ni-B (1.85 % B), c) Ni-B (3.4 % B).

III.4.3 Conclusiones

El incremento de la dureza de los recubrimientos de Ni-B, en ausencia de tratamiento térmico es influenciado, principalmente, por la disminución del tamaño de cristal más que por la composición de boro en el recubrimiento. De esta forma es posible obtener un recubrimiento Ni-B con alta dureza (716 ± 22.5 HV), con una concentración de B relativamente baja (1.8 %).

La variación de la dureza por efecto de tratamiento térmico depende de dos aspectos principales, la composición (Ni_3B) y del tamaño de cristal. Cuando el recubrimiento es tratado hasta una temperatura inferior o igual que 350°C , el incremento en la dureza es afectado primordialmente por la formación de la fase cristalina Ni_3B , hasta este punto el tamaño de cristal es menor que 20 nm por lo que aparentemente no tiene un efecto predominante. Cuando la temperatura de tratamiento térmico es igual o superior a 400°C la dureza del recubrimiento disminuye debido al incremento del tamaño de cristal, en este punto el tamaño de cristal es superior a 25 nm y el efecto de tamaño de grano es predominante sobre la presencia de la fase cristalina Ni_3B . Esto puede ser debido a que el tamaño de los cristales de Ni supera considerablemente el tamaño de los cristales Ni_3B por lo que su efecto en la dureza es minimizado.

Este estudio permite verificar que es posible la obtención de recubrimientos Ni-B mediante el empleo de un baño electrolítico de sulfamatos conteniendo DMAB, estos recubrimientos obtenidos poseen valores de dureza similares o superiores a los que poseen recubrimientos de cromo, sin embargo no tienen buena resistencia a la corrosión debido a las fisuras que presentan. Este problema es similar al que presentan unos recubrimientos de cromo y una forma de mejorar la resistencia a la corrosión es elaborando una subcapa de Ni.

A partir de los resultados obtenidos hasta este punto se ha encontrado que la adición de samario en el baño electrolítico de Ni permite obtener un recubrimiento con buena resistencia a la corrosión, igualmente se mostro que la adición de DMAB en el baño permite obtener depósitos con una dureza elevada, por tanto una interrogante importante es, ¿es posible obtener un recubrimiento con las dos propiedades (resistencia a la corrosión y alta dureza) a partir del empleo de un solo baño electrolítico?. El estudio que se presenta a continuación tiene como objetivo resolver esta interrogante.

III.5 Elaboración de un recubrimiento de Ni a partir de un baño electrolítico con Sm^{+3} y DMAB

III.5.1 Procedimiento de elaboración

Los electrodepuestos de Ni con un espesor aproximado de 20 micras fueron obtenidos a partir de un baño electrolítico con la composición y las condiciones de operación indicadas en la tabla 3.16. La composición de este baño es muy similar al utilizado en la sección anterior para obtener recubrimientos Ni-B, con la diferencia que se adicione una concentración de 24.6 mM de Sm^{+3} .

Composición	Sulfamato de níquel, $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	400 g/L
	Ácido bórico (H_3BO_3)	30 g/L
	Tensoactivo comercial AA	3 - 6 mL/L
	Sulfato de samario, $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	24.6 mM de Sm^{+3}
	Dimetilamina borano DMAB	1 y 3 g/L
Condiciones de operación	pH	2.5 - 3.0
	Temperatura	45 °C
	Densidad de corriente	30 mA/cm ²
	Agitación mecánica	350 rpm

Tabla 3.16 Composición y condiciones de operación de un baño a base de sulfamato de níquel utilizado en la elaboración de recubrimientos.

En este estudio no se evaluó la cinética de deposición para un recubrimiento Ni-B en presencia de samario, pero se espera que disminuya aproximadamente un 20 % como se observó durante la obtención de recubrimientos de Ni a partir de un baño electrolítico con samario. Así para estimar el espesor de un recubrimiento Ni-B en presencia de samario se tomó en cuenta esta consideración.

III.5.2 Caracterización

III.5.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión

III.5.2.1.1 Estudio por curvas de polarización

Las curvas de polarización obtenidas para el sustrato y los recubrimientos Ni a partir de un baño electrolítico con 24.6 mM de Sm^{+3} y diferentes concentraciones de DMAB son mostradas en la figura 3.41. Los resultados indican que el potencial de corrosión es más negativo cuando se incrementa la concentración de DMAB en el baño electrolítico. Un comportamiento similar fue observado para recubrimientos de Ni-B estudiados en la sección anterior, en dicho estudio la resistencia a la corrosión disminuye con el incremento de concentración de boro en el recubrimiento, que depende de la concentración de DMAB en el baño electrolítico. La disminución de la resistencia a la corrosión se debe a la presencia de fisuras en el recubrimiento, generadas por el incremento del estrés como resultado de la incorporación de boro en la estructura cristalina de Ni.

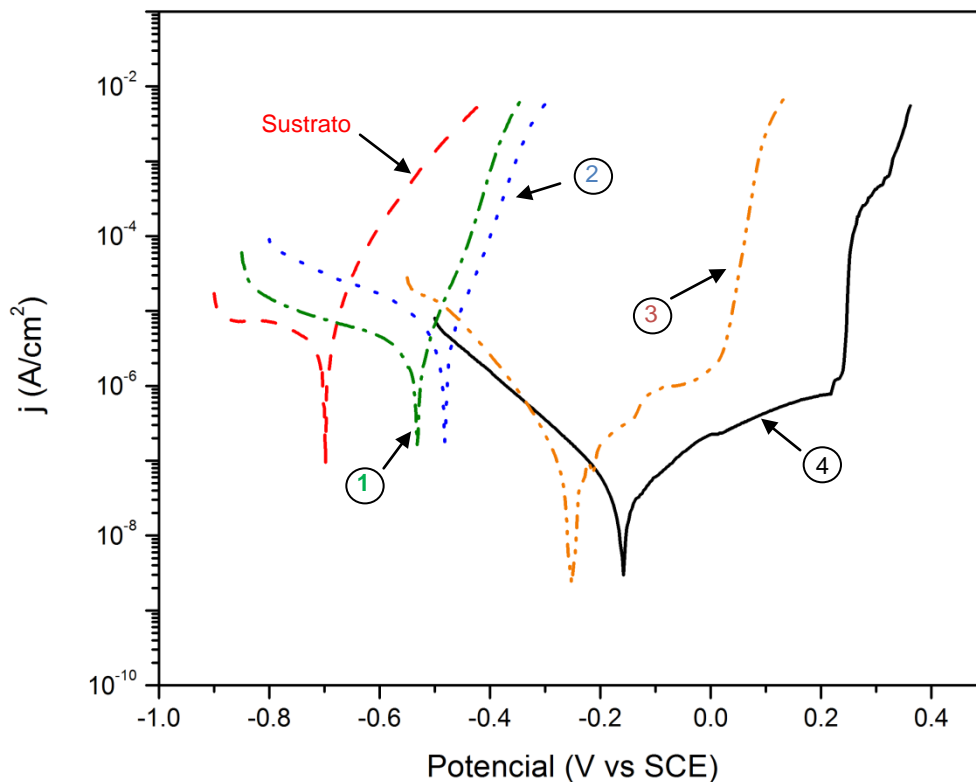


Figura 3.41 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (—•—) y electrodepositos de Ni obtenidos a partir de un baño con la siguiente concentración de Sm^{+3} y de DMAB: 0 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (—•—, 1); 24.6 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (•••, 2); 24.6 mM Sm^{+3} + 1 g/L DMAB (—••—, 3); 24.6 mM Sm^{+3} + 0 g/L DMAB (—, 4).

Tomando como referencia el estudio de la sección anterior, podemos esperar que el recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño con una concentración de 3 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3} debe tener un contenido de boro más elevado que el recubrimiento de Ni obtenido a partir de un baño electrolítico con una concentración de 1 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3} . En consecuencia los recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño con una concentración de 3 g/L de DMAB tienen un potencial de corrosión más negativo y una densidad de corriente de corrosión más importante que el recubrimiento obtenido a partir de una disolución de 1 g/L de DMAB (ver tabla 3.17).

Muestra	E_{corr} (V vs SCE)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Sustrato (acero AISI 1006)	-0.698	11.69
NiB3 (3 g/L DMAB)	-0.532	10.37
NiB3-Sm (3 g/L DMAB + 24.6 mM Sm^{+3})	-0.482	2.91
NiB1-Sm (1 g/L DMAB + 24.6 mM Sm^{+3})	-0.252	0.08
Ni-Sm (24.6 mM Sm^{+3})	-0.16	0.07

Tabla 3.17 Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización.

III.5.2.1.2 Pruebas en cámara salina

En la figura 3.42 son mostrados los resultados obtenidos por exposición en cámara de niebla salina (CNS) para recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la siguiente concentración de DMAB y de Sm^{+3} ; NiB3 (3 g/L DMAB, sin Sm^{+3}); NiB3-Sm (3 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3}); NiB1-Sm (1 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3}). Estos resultados permiten verificar los resultados obtenidos por curvas de polarización el recubrimiento obtenido a partir de un baño con 1 g/L de DMAB y 24.6 mM de Sm^{+3} presenta mayor resistencia a la corrosión (336 h) que los recubrimientos obtenidos a partir de un baño electrolítico con 3 g/L DMAB (24 h). La disminución de la resistencia a la corrosión con el incremento de la concentración de DMAB en el baño electrolítico está relacionada con el aumento de la tensión interna y la formación de fisuras en el recubrimiento, como resultado de la incorporación de boro en el recubrimiento.

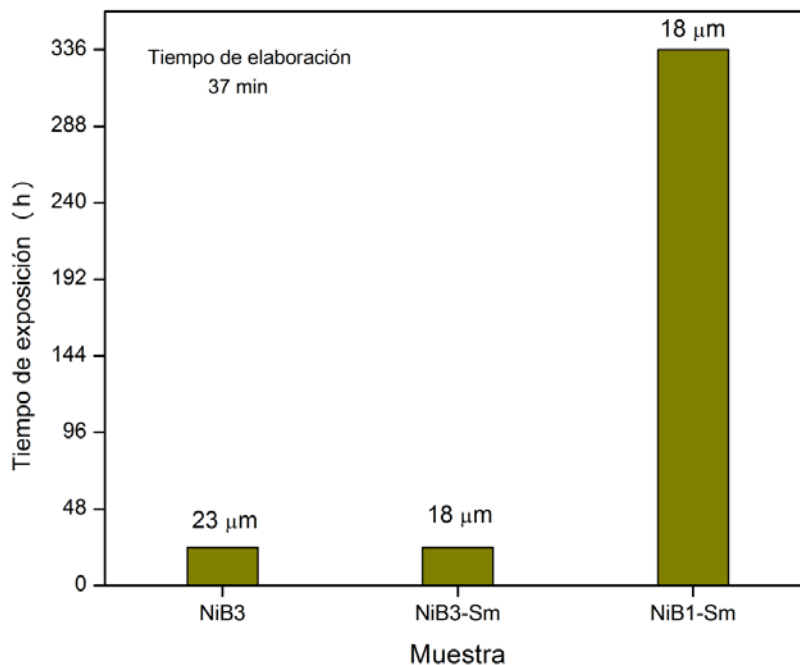


Figura 3.42 Tiempo en que falla el recubrimiento (primer punto de corrosión roja) en función de la composición de DMAB y Sm^{+3} en el baño electrolítico: NiB3 (3 g/L DMAB, sin Sm^{+3}); NiB3-Sm (3 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3}); NiB1-Sm (1 g/L DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3}). Indicando sobre la grafica el espesor estimado por la cinética de depósito.

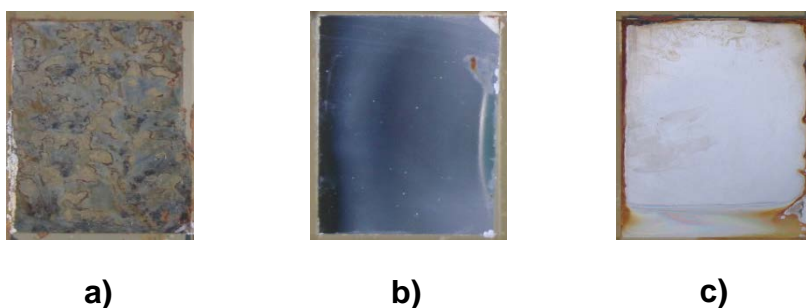


Figura 3.43 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) NiB3, b) NiB3-Sm, c) NiB1-Sm.

III.5.2.2 Morfología de los recubrimientos

La figura 3.44 muestra la morfología para electrodepósitos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con diferentes concentraciones de DMAB y de Sm^{+3} . El recubrimiento de Ni obtenido en ausencia de DMAB y una concentración de 24.6 mM de Sm^{+3} (fig. 3.44a) muestran una superficie homogénea con granos en forma piramidal. Una morfología similar (sin fisuras) es observada para el recubrimiento obtenido de un baño con 24.6 mM de Sm^{+3} + 1 g/L de DMAB (fig. 3.44b). A diferencia de esta morfología los recubrimientos obtenidos a partir de un baño

electrolítico con una concentración de 3 g/L de DMAB (fig. 3.44c y 3.44d) presentan una superficie muy fina con la formación de fisuras. Este efecto es debido a la incorporación de boro en la red cristalina del Ni como fue explicado anteriormente.

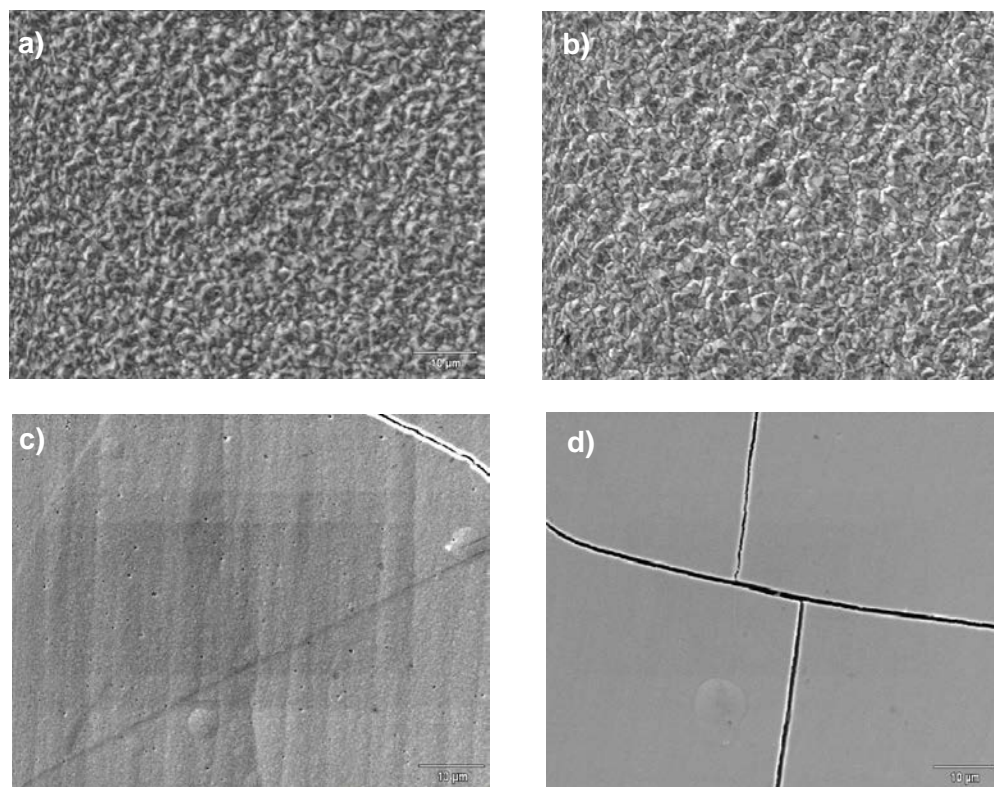


Figura 3.44 Imagen SEM (2000X) de la superficie de recubrimientos de Ni obtenidos a partir de un baño electrolítico con la siguiente concentración de Sm^{+3} y de DMAB: a) 24.6 mM Sm^{+3} + 0 g/L DMAB; b) 24.6 mM Sm^{+3} + 1 g/L DMAB; c) 24.6 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB; d) 0 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB.

III.5.2.3 Evaluación de la dureza

Los valores de dureza de los recubrimientos muestran un claro incremento con la concentración de DMAB en el baño electrolítico, este comportamiento es similar a los resultados obtenidos en la sección anterior (III.4) y es generado por la incorporación de boro en la red cristalina del Ni. Los recubrimientos obtenidos en presencia de 3 g/L de DMAB + 24.6 mM de Sm^{+3} presentan un valor de dureza alto (667 ± 6.5 HV), sin embargo no proporcionan buena resistencia a la corrosión (24 h CNS). Como se observó anteriormente es posible mejorar la resistencia a la corrosión disminuyendo la concentración a de 1 g/L de DMAB en el baño electrolítico, no obstante la dureza del recubrimiento disminuye hasta un valor de 341 ± 9.8 HV.

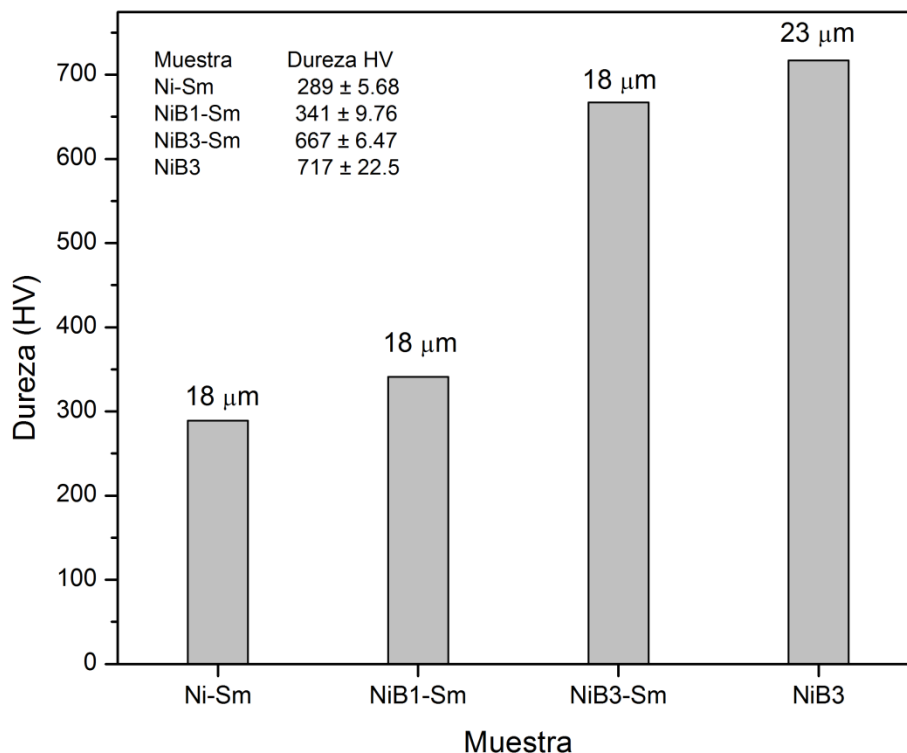


Figura 3.45 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni (13 a 18 μm de espesor) obtenidos a partir de un baño con la siguiente concentración: 24.6 mM Sm^{+3} + 0 g/L DMAB (Ni-Sm); 24.6 mM Sm^{+3} + 1 g/L DMAB (NiB1Sm); 24.6 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (NiB3-Sm); 0 mM Sm^{+3} + 3 g/L DMAB (NiB3).

III.5.3 Conclusiones

A partir de estos resultados podemos observar que la preparación de un baño electrolítico conteniendo DMAB y samario no conduce a la obtención de un recubrimiento que posea buena resistencia a la corrosión y alta dureza. Cuando se emplea un baño con 3 g/L de DMAB y 24.6 mM de Sm^{+3} se obtiene un recubrimiento con alta dureza (668 ± 6.5 HV) pero la resistencia a la corrosión es baja (24 h en CNS). Por el contrario cuando se emplea un baño conteniendo 24.6 mM de Sm^{+3} y 1 g/L de DMAB se obtiene un recubrimiento con mejor resistencia a la corrosión (336 h en CNS) sin embargo la dureza del recubrimiento es baja (341 ± 9.8 HV).

Cuando se emplea un baño electrolítico conteniendo DMAB y samario en disolución, existe un proceso de adsorción competitiva entre los dos compuestos, por un lado la adsorción de DMAB y la incorporación de boro en la red cristalina de Ni y por otro lado la adsorción de samario modificando la cinética de depósito de Ni. De tal forma que cuando la concentración de DMAB es de 1 g/L la cantidad de boro incorporada es muy baja y la cinética de deposición de Ni es afectada principalmente por la

adsorción de samario, por el contrario cuando la concentración de DMAB es de 3 g/L el proceso de deposición es afectado principalmente por la adsorción de DMAB en la interface y la incorporación de boro en el recubrimiento.

Se puede observar que la dureza y la resistencia a la corrosión de un recubrimiento son difícilmente compatibles. La dureza implica fuertes interacciones internas (estrés interno elevado) que pueden provocar la formación de fisuras en el recubrimiento que impiden una buena protección contra la corrosión. Por esta incompatibilidad consideramos la elaboración de un recubrimiento multicapa: elaborando sobre el sustrato una primer capa de Ni, que proporcione buena resistencia a la corrosión y una capa de Ni-B para incrementar la dureza.

Debido a lo anterior no es recomendable preparar recubrimientos a partir de un baño con DMAB y samario, una mejor opción puede ser la elaboración de un recubrimiento multicapa empleando dos baños electrolíticos con diferente composición, uno con DMAB y otro conteniendo samario. La elaboración de ese tipo de recubrimientos será analizada en la siguiente sección.

III.6 Elaboración de un recubrimiento multicapa Ni (Sm)/Ni-B

III.6.1 Procedimiento de elaboración

Este recubrimiento multicapa se elaboró mediante el uso alternado de dos baños electrolíticos con la composición y condiciones de operación indicados en la tabla 3.18. Primeramente se elaboró un recubrimiento de aproximadamente 10.6 μm

Composición y condiciones de operación	Baño electrolítico	
	Ni(Sm)	NiB3
Sulfamato de níquel	400 g/L	400 g/L
Acido bórico	40 g/L	30 g/L
Tensoactivo comercial AA	3 - 6 mL/L	3 - 6 mL/L
Dodecilsulfato de sodio (SDS)	0.05 – 0.08 g/L	---
Sulfato de samario	24.6 mM de Sm^{+3}	---
Dimetilamina borano (DMAB)	---	3 g/L
pH	1.5 -2	2.5 - 3.0
Temperatura	55 °C	45 °C
Densidad de corriente	30 mA/cm ²	30 mA/cm ²
Agitación mecánica	350 rpm	350 rpm
Tiempo de elaboración	20 min (10.6 μm)	18 min (12 μm)

Tabla 3.18 Composición y condiciones de operación de los baños electrolíticos utilizados para la elaboración de un recubrimiento multicapa Acero/Ni (Sm)/Ni-B.

empleando el baño electrolítico con samario, sobre este recubrimiento se realizó un depósito de NiB3 de aproximadamente 12 μm empleando el baño electrolítico con DMAB.

III.6.2 Caracterización

III.6.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión

III.6.2.1.1 Estudio por curvas de polarización

En la figura 3.46 se observa la curva de polarización obtenida para un recubrimiento multicapa acero/Ni(Sm)/NiB3 y su comparación con un recubrimiento NiB3 (3 g/L DMAB) y un recubrimiento de Ni (24.6 mM Sm^{+3}). Se puede observar que la curva obtenida para el recubrimiento multicapa presenta un potencial de corrosión de -0.50 V vs SCE y la densidad de corriente de corrosión es de $9.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ estos valores son muy similares a los obtenidos para el recubrimiento NiB3 ($E_{\text{corr}} = -0.532 \text{ V vs SCE}$; $j_{\text{corr}} = 10.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

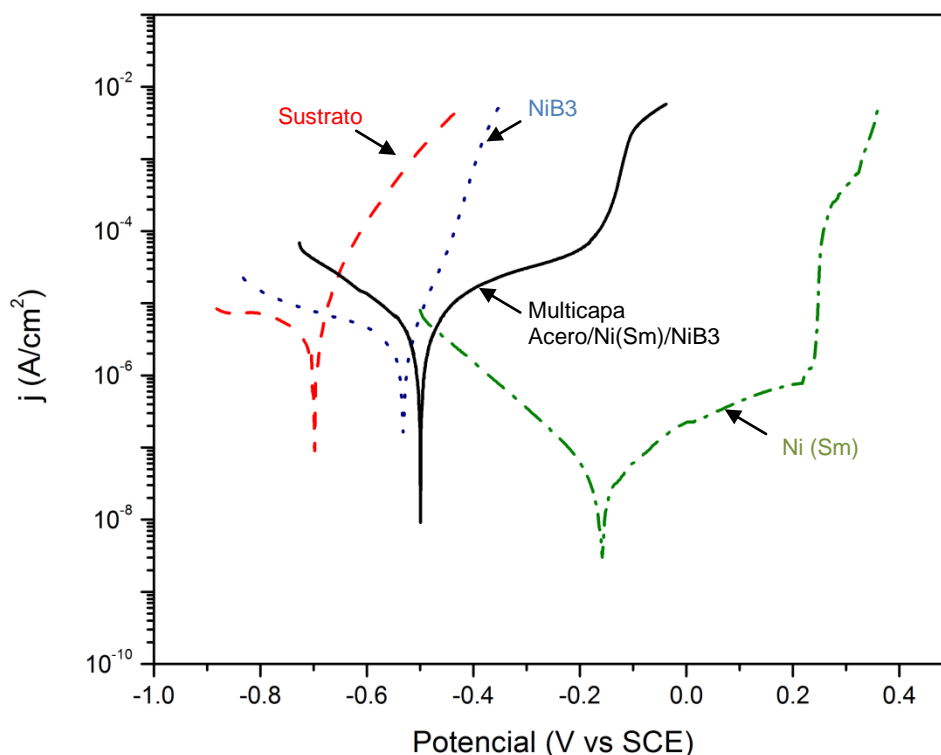


Figura 3.46 Curvas de polarización obtenidas en una disolución de NaCl 5 % para el sustrato (— —) y los siguientes electrodepósitos: NiB3 (•••), multicapa acero/Ni(Sm)/NiB3 (—), Ni (24.6 mM de Sm^{+3}) (—•—).

Estos parámetros indican que el recubrimiento multicapa no presenta buena resistencia a la corrosión, sin embargo la curva de polarización presenta una región pasiva (en la zona de oxidación) similar a la que se presenta en un recubrimiento Ni (24.6 mM Sm^{+3}). Este comportamiento pasivo no es observado para el recubrimiento NiB3, el cual presenta una zona activa debido a la oxidación del sustrato de acero por exposición al medio agresivo (NaCl 5 %).

Los resultados obtenidos por esta técnica deben complementarse con estudios adicionales debido a que los parámetros obtenidos (E_{corr} ; j_{corr}) son ampliamente influenciados por la composición de la capa exterior del recubrimiento que está en contacto con la disolución de NaCl (en este caso por el depósito Ni-B).

III.6.2.1.2 Pruebas en cámara salina

Las pruebas en cámara de niebla salina permiten verificar que la resistencia a la corrosión del recubrimiento multicapa acero/Ni(Sm)/NiB3 es superior en comparación con el recubrimiento NiB3. El recubrimiento multicapa presenta una resistencia mayor a 1369 h en CNS (el recubrimiento no presentaba corrosión roja cuando la prueba fue detenida) en tanto que el recubrimiento NiB3 solo tiene una resistencia de 24 h en CNS.

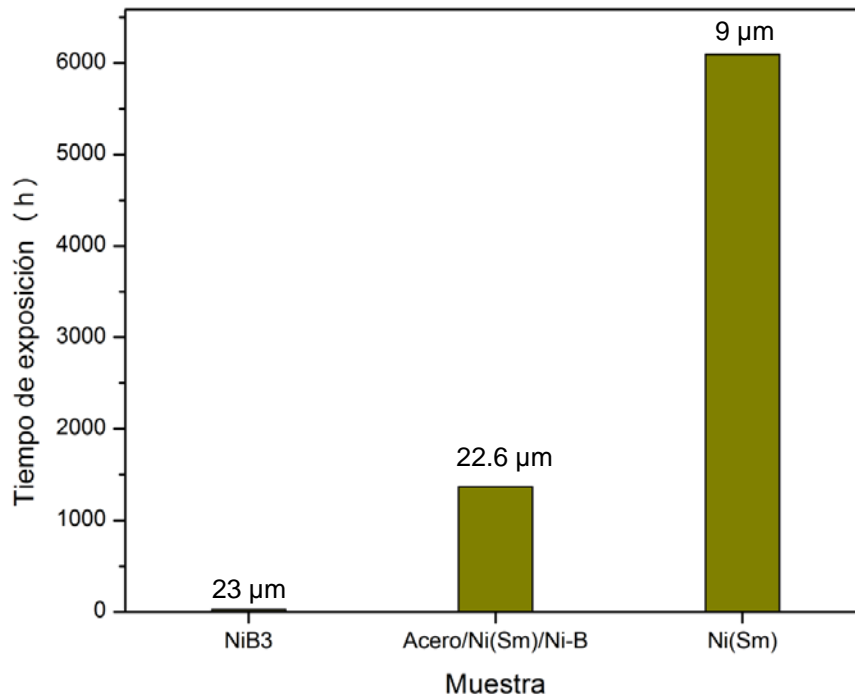


Figura 3.47 Resultados obtenidos por exposición en cámara salina para un recubrimiento multicapa Acero/Ni(Sm)/Ni-B y su comparación con un recubrimiento Ni-B (3 g/L DMAB) y Ni (24.6 mM Sm^{+3}). Indicando sobre la grafica el espesor total del recubrimiento.

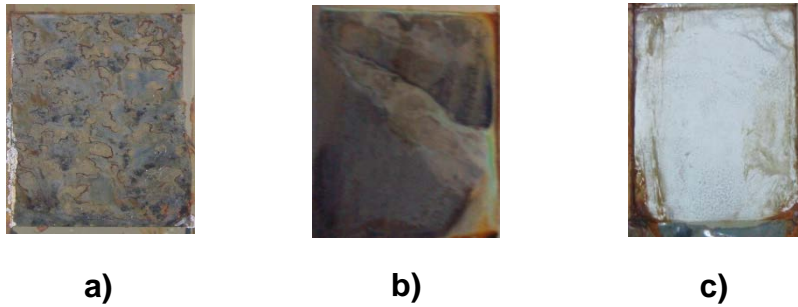


Figura 3.48 Imagen de las muestras después de las pruebas de cámara salina. a) NiB3, b) Multicapa N(Sm)/NiB3, c) Ni(Sm).

III.6.2.2 Corte transversal del recubrimiento

En la figura 3.49 se muestra la imagen de un corte transversal de un recubrimiento multicapa Ni(Sm)/Ni-B. En esta imagen se puede observar el recubrimiento de Ni ($24.6 \text{ mM de Sm}^{+3}$) elaborado sobre el sustrato y sobre esta capa de Ni se encuentra la capa externa del depósito Ni-B (3 g/L DMAB). Ambas capas de recubrimiento son homogéneas y compactas en la zona de observación, sin embargo existen zonas del recubrimiento donde se pueden observar fisuras en la capa de Ni-B similar a las observadas en la figura 3.34, sin embargo estas fisuras no llegan al sustrato de acero solo hasta la capa de Ni(Sm).

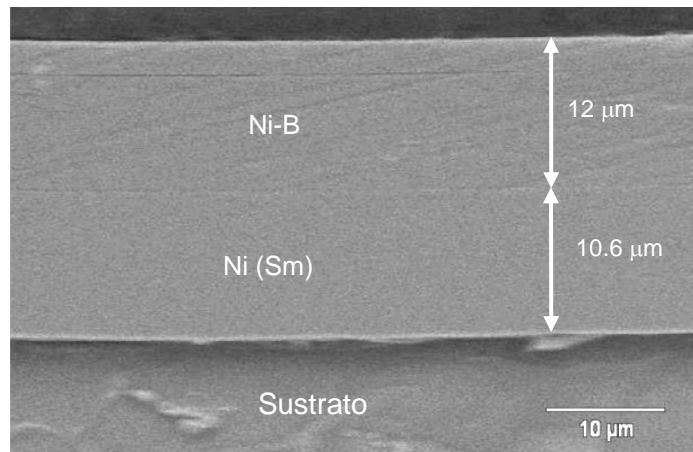


Figura 3.49 Imagen SEM del corte transversal (3500X) de un recubrimiento multicapa acero/Ni (24.6 mM Sm^{+3})/NiB3 (3 g/L DMAB).

III.6.2.3 Evaluación de la dureza

En estos resultados (ver figura 3.50) podemos observar que la dureza global del recubrimiento multicapa Ni(Sm)/Ni-B es de $618 \pm 8.7 \text{ HV}$, el cual corresponde a un valor intermedio entre los valores de dureza obtenidos para un recubrimiento de Ni-B (3 g/L DMAB) y recubrimiento de Ni (24.6 mM Sm^{+3}). Es obvio que la dureza global

del recubrimiento se ve disminuida por efecto de la dureza del recubrimiento de Ni (24.6 mM Sm^{+3}), esto es de esperar ya que la medición de la dureza es realizada sobre la superficie y el valor de dureza depende del espesor de la capa superficial del depósito NiB₃ y de la carga aplicada. Para incrementar la dureza global del recubrimiento se podría incrementar el espesor de la capa del depósito Ni-B hasta aproximadamente $18 \text{ }\mu\text{m}$. Otra alternativa para incrementar la dureza global de este recubrimiento es realizar un tratamiento térmico a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ por una hora (en base a los resultados mostrados en la figura 3.37).

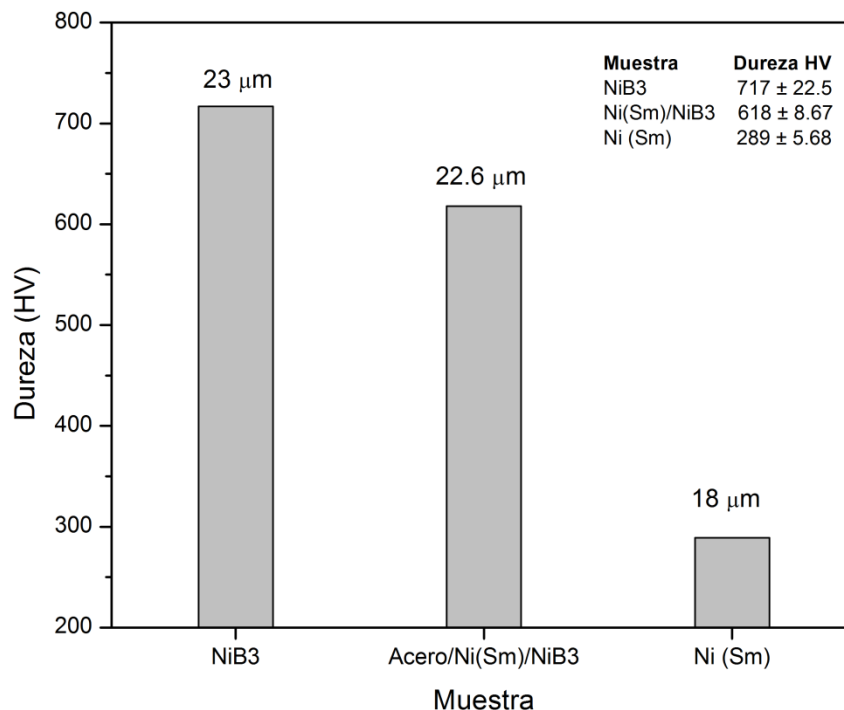


Figura 3.50 Valores de dureza obtenidos para recubrimientos de Ni-B (3 g/L DMAB), Ni(Sm)/Ni-B y Ni ($24.6 \text{ mM de Sm}^{+3}$).

III.6.3 Conclusiones

Estos resultados permiten verificar que la elaboración de un recubrimiento multicapa acero/Ni(Sm)/NiB₃ es una mejor alternativa para obtener un recubrimiento que globalmente posea las propiedades individuales de los depósitos empleados en la elaboración de las capas. De tal forma que al elaborar un recubrimiento con un espesor global de $\approx 22 \text{ }\mu\text{m}$ ($10.6 \text{ }\mu\text{m Ni(Sm)}$ / $12 \text{ }\mu\text{m Ni-B}$) se obtiene un recubrimiento que soporta más de 1369 h en CNS y posee una dureza global de $618 \pm 8.7 \text{ HV}$ (una dureza superficial de $716 \pm 22.5 \text{ HV}$). Estas propiedades son

superiores a las que poseen algunos recubrimientos de Ni y comparables con las propiedades de algunos recubrimientos de cromo.

III.7 Conclusiones del capítulo III

La preparación de un recubrimiento multicapa 3.3 μm Ni / 3.4 μm Cu / 3.3 μm Ni, al igual que la elaboración de un depósito de Ni a partir de un baño electrolítico con samario, es una opción que permite obtener un recubrimiento con una resistencia a la corrosión superior a 2000 h en CNS. Sin embargo la dureza de estos recubrimientos es baja por lo que este tipo de recubrimientos sería una alternativa en aplicaciones donde se requiere alta resistencia a la corrosión y baja resistencia al desgaste mecánico.

El empleo de un baño electrolítico de Ni con adición de DMAB permite obtener un depósito con un contenido de boro de 0.6 a 3.4 % y con valores de dureza del orden de 500 a 700 HV. Esto es debido a una incorporación de boro en la red cristalina del Ni, esta agregación de B genera cambios en la estructura cristalina del recubrimiento e incrementa la dureza del recubrimiento. A pesar de que estos recubrimientos tienen una alta dureza su desempeño contra la corrosión es bajo, debido a la formación de fisuras en el recubrimiento.

La preparación de un recubrimiento a partir de un baño electrolítico de Ni con adición de samario (24.6 mM Sm^{+3}) y DMAB (1 y 3 g/L DMAB) no permitió obtener un recubrimiento con buena resistencia a la corrosión y alta dureza. Dependiendo de la concentración de DMAB en el baño electrolítico se puede obtener ya sea un recubrimiento con alta dureza pero baja resistencia a la corrosión (para un baño con 3 g/L de DMAB) o un recubrimiento con mejor resistencia a la corrosión pero una dureza baja (para un baño con 1 g/L DMAB).

Finalmente la elaboración de un recubrimiento multicapa 10.6 μm Ni(Sm) / 12 μm NiB₃ permite obtener un recubrimiento que posea alta dureza y buena resistencia a la corrosión. Como fue mostrado en este capítulo este recubrimiento multicapa tiene una dureza global de 618 ± 8.7 HV y soporta más 1369 h en cámara salina sin presentar productos de corrosión roja. La dureza global de este recubrimiento se puede incrementar aumentando el espesor de la capa de NiB₃ y realizando un tratamiento térmico (1 h a 350°C), de esta forma se puede obtener un recubrimiento que puede ser una buena alternativa en aplicaciones donde se requiere alta

resistencia al desgaste y buena resistencia a la corrosión con posibilidades de sustituir algunas aplicaciones de recubrimientos de cromo.

III.8 Referencias

1. J. W. Dini, *ELECTRODEPOSITION The Materials Science of Coatings and Substrates*, Noyes Publications, New Jersey, USA (1993)
2. C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, A. Matthews, *Surface & Coatings Technology* 141 (2001) 164-173.
3. C. Gu, J. Lian, G. Li, L. Niu, Z. Jiang, *Surface & Coatings Technology* 197 (2005) 61– 67
4. S. T. Aruna, C. N. Bindu, V. Ezhil Selvi, V. K. William Grips, K. S. Rajam, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6871–6880
5. Y. J. Xue, X. Z. Jia, Y. W. Zhou, W. Ma, J. S. Li, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5677 – 5681
6. B. Han, X. Lu, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3251–3256
7. D. Baudrand, *Metal Finishing* 94:7 (1996) 15–18
8. J. K. Dennis, T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, Third Edition, Woodhead Publishing, Cambridge (1993)
9. Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, *Journal of Applied Electrochemistry*, Volume 30, Issue 2, (2000) 231-238
10. K. D. Song, K. B. Kim, S. H. Han, H. K. Lee, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 460–466
11. Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 629–634
12. R. “Ron” Barauskas, Copper plating, in *79th Surface Finishing Guidebook*, Vol. 109 No. 11A (2011)
13. W. Li, L. Hub, S. Zhang, B. Hou, *Corrosion Science* 53 (2011) 735–745
14. H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 65-72
15. J. Creus, R. Sabot, P. Refait, *Corrosion et protection des métaux en milieu marin [COR-620]*, *Corrosion Vieillessement, Techniques de l’Ingénieur* (2004)
16. H. Zhao, L. Liu, J. Zhu, Y. Tang, W. Hu, *Materials Letters* 61 (2007) 1605–1608

17. C. S. Lin, P. C. Hsu, L. Chang, C. H. Chen, *Journal of Applied Electrochemistry* 31 (2001) 925-933
18. S. W. Banovic, K. Barmak, A. R. Marder, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 639-645
19. C. S. Lin, K. C. Peng, P. C. Hsu, L. Chag, C. H. Chen, *JIM*, Vol. 41:7 (2000) 777-782
20. J. J. Kelly, N. Y. C. Yang, ELECTRODEPOSITION OF NI FROM A SULFAMATE ELECTROLYTE, SAND REPORT (SAND2001-8609), Prepared by Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, USA (2001)
21. R. Ortega, D. Beltrán, Y. Meas-Vong, A. Becerril, *J. Braz. Chem. Soc.* 8 (2) (1997) 149-152
22. C. Motte, N. Maury, M. G. Olivierb, J. P. Petitjean, J. F. Willem, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2366– 2375
23. M. F. Montemora, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings* 44 (2002) 111–120
24. M. Bethencourta, F. J. Botana, M. J. Cano, M. Marcos, *Applied Surface Science* 238 (2004) 278–281
25. A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, *Journal of Alloys and Compounds* 323–324 (2001) 855–858
26. F. C. Walsh, C. Ponce de León, C. Kerr, S. Court, B. D. Barker, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 5092–5102
27. S. M. Abd El-Haleem, S. Abd El-Wanees, *Materials Chemistry and Physics* 128 (2011) 418–426
28. QIN Li-yuan, LIAN Jian-she, JIANG Qing, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 82–89
29. E. Pompei, L. Magagnin, N. Lecis, P. L. Cavallotti, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2571–2574
30. H. Hasannejad, T. Shahrabi, M. Jafaria, A. Sabour Rouhaghdam, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1924–1930
31. E. J. Ruiz, R. Ortega-Borges, L. A. Godínez, T. W. Chapman, Y. Meas-Vong, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 914–920
32. V. Lair, L. S. Zivković, O. Lupan, A. Ringuedé, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4638–4644

33. Y. P. Lin, J. R. Selman, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1299
34. T. Mimani, S.M. Mayanna, N. Munichandraiah, *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 339
35. A.P. Ordine, S.L. Díaz, I.C.P. Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1480-1486
36. I. Epelboin, M. Jousselein, R. Wiart, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 119 (1981) 62-71
37. T. Saito, E. Sato, M. Matsuoka, C. Iwakura, *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 559-563
38. J. W. Yoon, J. M. Koo, J. W. Kim, S. S. Ha, B. I. Noh, C. Y. Lee, J. H. Park, C. C. Shur, S. B. Jung, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 73–79
39. Z. Abdel Hamid, H. B. Hassan A. M. Attyia, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010) 2348–2354
40. C. Domínguez-Ríos, A. Hurtado-Macias, R. Torres-Sánchez, M. A. Ramos, J. González-Hernández, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 7762–7768
41. H. Ogihara, K. Udagawa, T. Saji, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2933–2940
42. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 300–308
43. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 433–440
44. Y. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2223–2231
45. G. Stremstoerfer, H. Omidvar, P. Roux, Y. Meas, R. Ortega-Borges, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 391–397
46. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 115–121
47. K. H. Lee, D. Chang, S. C. Kwon, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4538–4543
48. I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan and A. Stephen, *Transactions of the Institute of Metal Finishing* 87: No. 4 (2009) 221-224

49. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Journal of Alloys and Compounds* 480 (2009) 765–770

Capítulo IV

Desarrollo de recubrimientos a base de Ni-B mediante la técnica de depósito químico dinámico (JetMetal™)

Chapitre IV

Mise au point de revêtements à base Ni-B à partir de la technique de dépôt chimique dynamique (JetMetal™)

Résumé Chapitre IV

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence de quelques pourcents de bore dans une matrice métallique de nickel améliore fortement la dureté du revêtement. Si il est possible d'élaborer ce type de film par des techniques électrochimiques, le secteur industriel met en œuvre plutôt des techniques d'élaboration electroless. Dans ce cas les réducteurs utilisés sont, la diméthyle amine borane (DMAB) ou le borohydrure de sodium. Ces deux réducteurs apportent le bore aux revêtements.

La mise en œuvre, l'entretien et la stabilité des bains electroless, leur « turn over » et le retraitement, exigent un savoir faire délicat et imposent aux industriels des contraintes et des coûts importants. Une alternative intéressante pour l'élaboration de ces revêtements, est l'utilisation de la technique de dépôt chimique dynamique (JetMetal). Radicalement nouvelle dans la conception de mise en œuvre puisque les pièces à revêtir ne sont plus plongées dans un bain mais les solutions sont projetées sur les pièces, cette technique ouvrent des perspectives nouvelles par rapport aux méthodes conventionnelles.

Des études antérieures avaient permis d'élaborer des couches de NiB par la technique (DCD) en utilisant comme réducteur du borohydrure de potassium. A température ambiante, des cinétiques de croissance de l'ordre de 7 $\mu\text{m}/\text{h}$ étaient obtenues avec un taux de bore dans la matrice métallique de nickel d'environ 6-8%. Afin d'améliorer les propriétés du revêtement Ni-B, et en particulier sa tenue à la corrosion (un film de 12 μm d'épaisseur ne protégeant le substrat que pour un temps inférieur à 24 heures), nous avons modifié la composition des solutions utilisées. Pour cela, nous avons ajouté à la solution contenant le sel de nickel des additifs sous forme d'espèces organiques et inorganiques. Ces additifs sont connus pour réduire les contraintes internes des dépôts de nickel. Nous avons

évalué en particulier le rôle de composés tels que le sulfate de sodium dodécyl (SDS), l'acide sulfamique, le nitrate de cérium, l'ASCONIUM®-110 et la saccharine. Nous avons montré qu'en ajoutant du SDS à la solution contenant le sel métallique et en modifiant le pH, il était possible d'obtenir une cinétique de croissance plus élevée ($> 8\mu\text{m}$ au lieu de $7\mu\text{m}$ à 22°C) et une valeur de dureté de couche atteignant, sans traitement thermique, 900 HV. Les résultats de tenue à la corrosion des revêtements avec l'acide sulfamique, le nitrate de cérium ou la saccharine, ne montrent aucune amélioration (24 heures en BS). L'utilisation d'ASCONIUM® -110, réduit les fissures et améliore d'un facteur 2 la tenue à la corrosion (48h au lieu de 24h en BS).

Compte tenu des résultats obtenus au chapitre III pour des multicouches Ni/Cu/Ni, élaborées par galvanoplastie, nous avons étudié la formation et la caractérisation d'une multicouche de même type mais élaboré cette fois avec deux techniques d'élaboration. Le dépôt de nickel est réalisé par la technique DCD et le dépôt de cuivre par électrochimie. Dans ce cas, avec une épaisseur totale de $12\mu\text{m}$ ($4.2\mu\text{m}$ NiB / $5\mu\text{m}$ Cu / $2.9\mu\text{m}$ NiB), le nombre d'amorces de corrosion a diminué d'un facteur 20 par rapport à une couche NiB de même épaisseur. On remarque bien entendu, que l'amélioration de la tenue à la corrosion du multicouche est proportionnelle à l'épaisseur de la couche de cuivre.

Un des avantages majeurs des revêtements élaborés par DCD est de pouvoir réaliser des dépôts composites avec, entre autres, l'incorporation de particules molles dans la matrice de nickel pour améliorer les propriétés tribologiques du revêtement. En effet, avec les méthodes « humides » classiques, la stabilité des bains est fortement diminuée dans le cas de dépôts composites. En additionnant une suspension de PTFE à la solution contenant le sel de nickel, nous avons élaborer un composite de nickel contenant 14% en volume de PTFE qui permet de diminuer le coefficient de frottement (d'environ 1 à 0,4), tout en gardant une valeur de dureté élevée (de l'ordre de 600 HV). En associant un revêtement électrochimique de nickel élaboré avec un additif à base de samarium et un revêtement composite DCD à base de PTFE, nous avons obtenus un revêtement

substitutif du chrome dur présentant des propriétés multi fonctionnelles. La conclusion générale résume ces résultats.

IV.1 Introducción

La elaboración de recubrimientos de Ni-B ha incrementado su interés debido a que este material posee una alta dureza y elevada resistencia al desgaste mecánico [1-9]. Estos recubrimientos normalmente son preparados por la técnica de electroless sin embargo también pueden ser preparados por la técnica de electrodeposición como se mostro en la sección III.4 del capítulo anterior. En la obtención de recubrimientos Ni-B por la técnica de electroless generalmente son utilizados los baños a base de borohidruro, debido a factores costo-efectividad de operación y a la alta eficiencia de reducción. Sin embargo el ion borohidruro se hidroliza rápidamente en disoluciones ácidas o neutras y en presencia de iones Ni^{+2} puede formar espontáneamente boruro de Ni [1]. De tal forma que el control del pH del baño y el uso de agentes complejantes (de los iones Ni^{+2}), es muy importante para aumentar el tiempo de vida del baño y disminuir los costos de operación.

Una alternativa relativamente económica para elaborar recubrimientos Ni-B puede ser el empleo de la técnica de depósito químico dinámico (DCP). Esta técnica es un proceso de deposición vía húmeda desarrollado por Guy Stremstoerfer y Fares Karam [10] que permite elaborar un depósito metálico sobre una gran variedad de sustratos sin limitaciones de la conductividad o de la forma del sustrato [11,12] (el principio de funcionamiento fue mostrado en la sección I.2 del capítulo I). Las ventajas e interés de esta técnica (JetMetal™), con respecto al proceso de electroless, son indicadas a continuación [13]:

- a) Es una *tecnología verde* (greentech) ya que tiene un bajo impacto ambiental.
- b) Los recubrimientos pueden ser elaborados a temperatura ambiente y al aire, por lo que se requiere de un bajo costo de inversión (equipo similar al empleado en procesos de pintura).
- c) Las disoluciones utilizadas son de una formulación muy simple ya que no se requiere el uso de agentes estabilizadores.

- d) Es posible metalizar materiales no conductores eliminando las etapas de activación, por lo que se reduce el costo de elaboración.
- e) Es posible elaborar recubrimientos compuestos y multicapas sin la modificación del equipo de proyección.

Debido a estas ventajas, el empleo de esta técnica ha tenido un crecimiento importante en el proceso de metalización. En este capítulo se abordaran los aspectos fundamentales del empleo de esta técnica para elaboración de recubrimientos funcionales, estudiando el efecto de la incorporación de aditivos orgánicos e inorgánicos, elaboración de recubrimientos compuestos (Ni-B-PTFE) y la elaboración de recubrimientos multicapas.

IV.2 Elaboración de un recubrimiento Ni-B clásico (sin aditivos) mediante el proceso JetMetal

IV.2.1 Procedimiento de elaboración

Los recubrimientos Ni-B obtenidos mediante la técnica DCP fueron elaborados en régimen de proyección por pulsos, utilizando las disoluciones indicadas en la tabla 4.1. El procedimiento de elaboración es detallado en el capítulo II.

Disolución oxidante	Disolución reductora
10 g/L NiSO ₄	10 g/L KBH ₄
pH= 2.6	pH=11-12

Tabla 4.1 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B mediante la técnica de DCP.

En la figura 4.1 se muestra el espesor del recubrimiento Ni-B en función del tiempo de deposición. La cinética de deposición del recubrimiento de Ni-B fue de 6.9 μm/h.

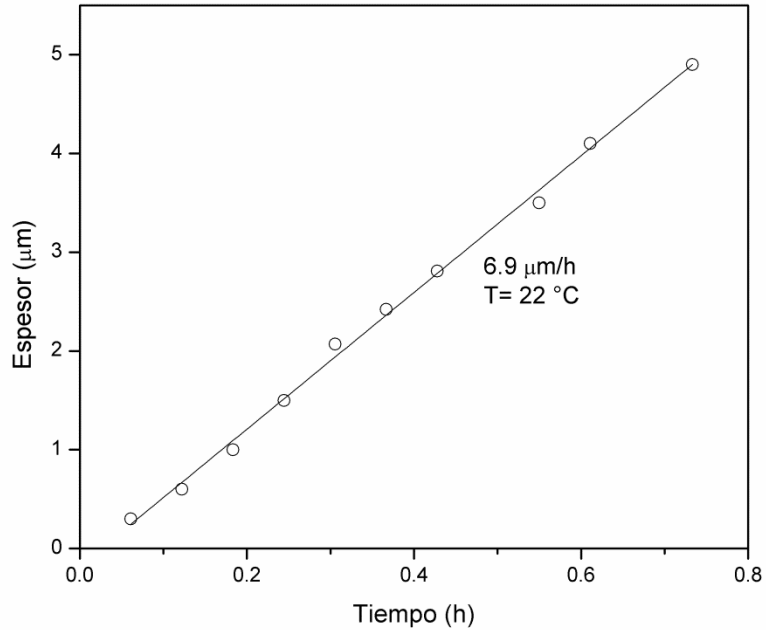


Figura 4.1 Espesor del recubrimiento como función del tiempo de deposición para recubrimientos de Ni-B elaborados por la técnica DCP (espesor del recubrimiento determinado por diferencia de peso).

IV.2.2 Caracterización de los recubrimientos

IV.2.2.1 Morfología de recubrimientos Ni-B (JetMetal)

Los recubrimientos de Ni-B presentan una morfología granular con la presencia de fisuras. La formación de este tipo de fisuras se debe a un elevado estrés interno generado durante la elaboración del recubrimiento y puede provocar que estos recubrimientos no tengan un buen desempeño como barrera anticorrosión.

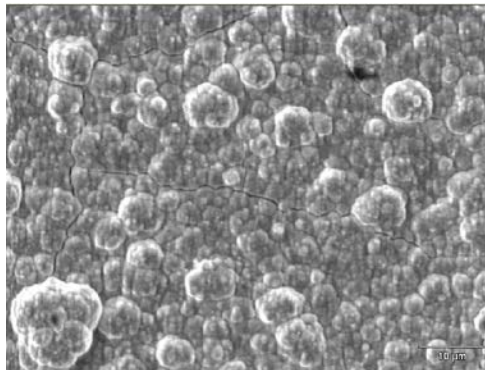


Figura 4.2 Imagen SEM (2000X) de la superficie de un recubrimiento NiB obtenido por DCP.

IV.2.2.2 Dureza de recubrimientos Ni-B elaborados por JetMetal

En trabajos anteriores en el laboratorio de la empresa JetMetal technologies se han obtenido recubrimientos Ni-B con un contenido de 8 % de boro. La dureza intrínseca de este depósito es superior a 500 HV y puede ser incrementada, mediante un tratamiento térmico (1h, 400 °C), hasta un valor superior a 800 HV [13].

IV.2.2.3 Resistencia a la corrosión de un recubrimiento Ni-B (JetMetal)

En la tabla 4.2 se muestran los resultados de las pruebas de corrosión en cámara de niebla salina (CNS) para un recubrimiento Ni-B. El recubrimiento presentó productos de corrosión roja después de 24 h de exposición, con un factor de desempeño de 1 (evaluado en base a la norma ISO 10289). Este bajo desempeño se debe a que el sustrato es fácilmente expuesto al medio agresivo (NaCl 5 %) a través de las fisuras del recubrimiento.


Muestra	Espesor	Resultados de pruebas en CNS (después de 24 h)	
		Factor de desempeño	Imagen
Ni-B	12.2 μm	1 (entre 25 y 50% de área con este defecto)	

Tabla 4.2 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Realizadas bajo las Normas ASTM B117 e ISO 10289.

IV.2.3 Conclusión

El proceso JetMetal es una tecnología, relativamente sencilla (similar a un proceso de pintura), que permite obtener recubrimientos Ni-B con una dureza elevada (500 a 800 HV) sin embargo los recubrimientos obtenidos presentan la formación de fisuras. La existencia de fisuras, en estos recubrimientos, genera que su desempeño como recubrimiento tipo barrera anticorrosión sea muy deficiente.

En base a estas propiedades de los recubrimientos Ni-B en estudios que se presentan a continuación se propone modificar la composición de las disoluciones utilizadas con el objetivo de obtener un recubrimiento más compacto y sin la presencia de fisuras.

IV.3 Efecto de la incorporación de SDS y del pH de la disolución oxidante sobre la elaboración de recubrimientos Ni-B (Jetmetal)

En este estudio se planteó agregar dodecilsulfato sódico (SDS) a la disolución oxidante con el objetivo de disminuir la tensión superficial de la interface metal-disolución y facilitar el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno (generadas durante la reducción química de Ni). Al facilitar el desprendimiento de burbujas de H₂ se puede esperar que la porosidad del recubrimiento disminuya y actúa como un aditivo anti-picadura. La variación del pH fue realizada con el propósito de evaluar su efecto en la cinética de deposición.

IV.3.1 Procedimiento de elaboración

Los recubrimientos Ni-B fueron realizados sobre un sustrato de acero XC70 utilizando una pistola de proyección en modo intermitente. La composición de las disoluciones utilizadas y las condiciones de operación son mostradas en la tabla 4.3 (los detalles experimentales de este procedimiento son detallados en el capítulo II).

Disolución oxidante	Disolución reductora
10 g/L NiSO ₄ 0.1 g/L Docecilsulfato de sodio (SDS) pH= 2.6 y 7.1 T=25 °C	10 g/L KBH ₄ pH=11-12

Tabla 4.3 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B y evaluar su dureza.

La cinética de depósito de estos recubrimientos fue evaluada a 25 °C empleando un proceso de deposición por pulsos. Los resultados obtenidos indican que los recubrimientos Ni-B (SDS) obtenidos a un pH= 2.6 y a un pH=7.1, presentan una

velocidad de deposición muy similar. En la figura 4.3 se puede observar que hasta un espesor de 4 μm la cinética de deposición, para los dos recubrimientos, es prácticamente idéntica (8.9 $\mu\text{m/h}$) sin embargo cuando se tiene un espesor mayor de 4 μm la velocidad de depósito para el recubrimiento obtenido a un pH= 2.6 se ve disminuida. Esto puede ser debido a que después de un espesor superior a 4 μm se favorece la formación de un depósito polvoriento negro por el incremento de rugosidad del recubrimiento en conjunto con la hidrólisis del KBH_4 . El pH bajo de la disolución oxidante puede favorecer la desestabilización del reductor y generar su descomposición por hidrólisis.

La velocidad de deposición de un recubrimiento NiB-SDS, independientemente del pH, es superior a la cinética de deposición de un recubrimiento Ni-B clásico sin SDS (6.9 $\mu\text{m/h}$). Esto puede estar relacionado con la disminución de la tensión superficial y facilitar el desprendimiento de burbujas de H_2 de la superficie del depósito.

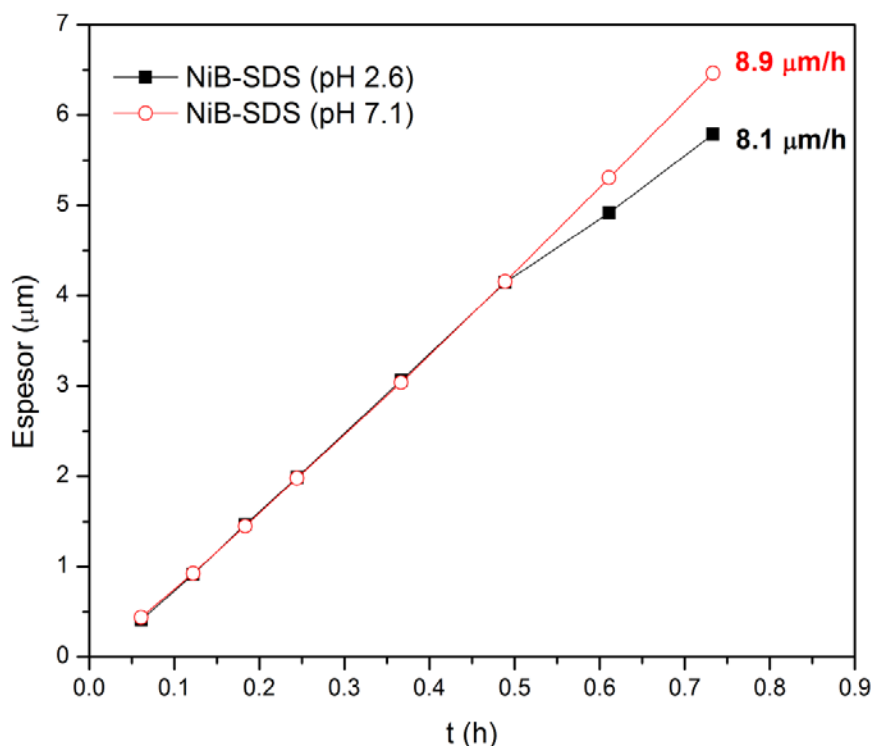


Figura 4.3 Espesor depositado en función del tiempo de proyección para un depósito de Ni-B obtenido mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 y 7.1

En la tabla 4.4 se muestra las características de los recubrimientos elaborados con el objetivo de estudiar el efecto del pH sobre la dureza del depósito.

Identificación de la muestra	Descripción	Espesor estimado
NiB-SDS (2.6)	Disolución oxidante pH=2.6	12.5 μm
NiB-SDS (7.1)	Disolución oxidante pH=7.1	12 μm

Tabla 4.4 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su efecto en la dureza.

IV.3.2 Caracterización de los recubrimientos

IV.3.2.1 Medición de la dureza

Lo valores de dureza obtenidos (ver figura 4.4) indican que el recubrimiento de Ni-B obtenido mediante el empleo de una disolución oxidante con un pH=2.6 tiene un

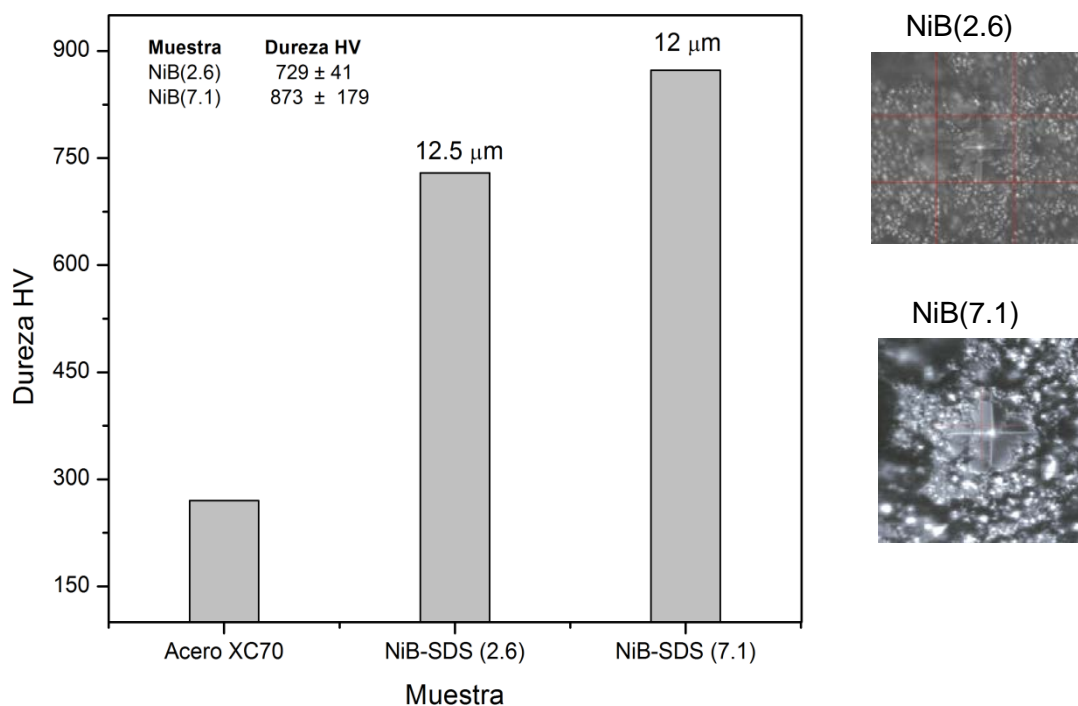


Figura 4.4 Mediciones de durezas para recubrimientos Ni-B (SDS) obtenidos mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 y un pH de 7.1. Imagen mostrando zona de indentación sobre la superficie de la muestra.

valor de dureza de aproximadamente 729 \pm 41HV. Mientras que el recubrimiento de Ni-B obtenido con una disolución oxidante a un pH de 7.12, presenta un valor

de dureza de aproximadamente de 873 ± 179 HV. Sin embargo cabe mencionar que en esta medición fue necesario utilizar un valor de carga muy elevado (500 gf), debido a que una carga inferior no generaba una marca legible. El hecho de emplear esta carga para las mediciones implica dos aspectos importantes a considerar, primero el efecto de disminución por la dureza del sustrato y segundo el efecto de incremento por la formación de fisuras sobre la superficie del depósito durante la medición. Estos factores pueden influir considerablemente con los valores de dureza obtenidos, esto puede ser la razón por la cual la desviación estándar de estas mediciones tiene un valor elevado (179 HV). La razón por la cual el recubrimiento obtenido a un $\text{pH} = 2.6$ presenta un valor de dureza inferior puede estar relacionada con la formación de un recubrimiento polvoriento.

IV.3.2.2 Morfología y microestructura de recubrimientos Ni-B

En la figura 4.5 se muestra la imagen SEM de la superficie de recubrimientos Ni-B obtenidos a partir de una disolución oxidante con un pH de 2.6 y de 7.1. Estas imágenes muestran que ambos recubrimientos presentan una morfología similar (granular) sin embargo presentan algunas diferencias. El recubrimiento obtenido a un pH de 7.1 muestra la formación de fisuras en cambio el recubrimiento obtenido a un pH de 2.6 no muestra la presencia de fisuras pero si una gran cantidad de cúmulos de partículas, estas partículas tienen el aspecto de no estar bien adheridas a la superficie (depósito polvoriento). A $\text{pH} = 7.1$, el recubrimiento presenta fisuras, que derivan de tensiones internas y que se relacionan con la dureza del depósito.

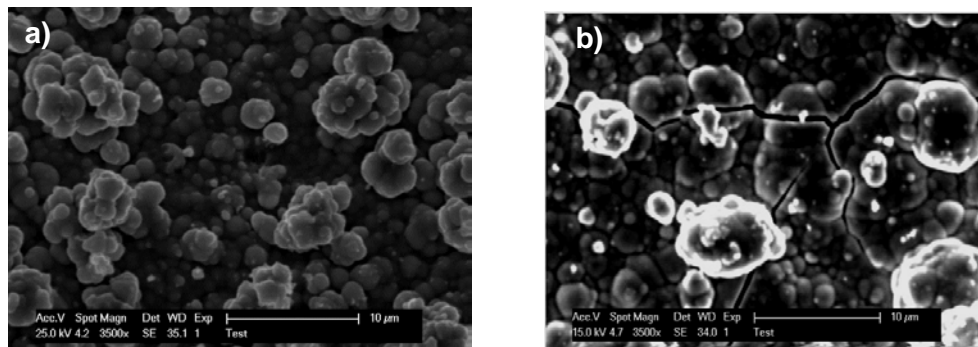


Figura 4.5 Imagen SEM (3500X) de recubrimientos Ni-B obtenidos mediante una disolución oxidante con un pH de 2.6 (a) y un pH de 7.1 (b).

IV.3.3 Conclusiones

La incorporación de SDS en la disolución oxidante empleada para la obtención de un depósito Ni-B (JetMetal) tiene un efecto sobre la velocidad de deposición, esto puede estar relacionado con la disminución de la tensión superficial y la facilidad para desprender burbujas de H₂ de la superficie del depósito. Los recubrimientos obtenidos en presencia de SDS presentan una dureza más elevada (729 a 873 HV) que los recubrimiento Ni-B obtenidos en ausencia de SDS (600 a 700 HV).

La variación de pH en la disolución oxidante no tiene un efecto considerable sobre la cinética de deposición, pero si sobre la estabilidad del reductor. Cuando se emplea una disolución oxidante con un pH = 2.6 se puede favorecer la descomposición del KBH₄ por hidrolisis y generar la formación de un depósito polvoriento negro.

La elaboración de un recubrimiento Ni-B a partir de una disolución oxidante con la incorporación de SDS y un pH= 7.1 permite obtener un recubrimiento con un cinética y una dureza superior a un recubrimiento Ni-B clásico, sin embargo el recubrimiento presenta la formación de fisuras, lo que implica que tendrá una baja resistencia a la corrosión.

En el siguiente estudio se propone la incorporación de diferentes compuestos, inorgánicos y orgánicos, en las disoluciones empleadas para elaborar depósitos de Ni-B. El objetivo es buscar obtener un depósito más compacto sin fisuras para incrementar su resistencia a la corrosión.

IV.4 Efecto de la incorporación de aditivos orgánicos e inorgánicos en la resistencia a la corrosión de un recubrimiento Ni-B (Jetmetal)

IV.4.1 Composición de disoluciones utilizadas para la elaboración de recubrimientos Ni-B en presencia de aditivos orgánicos e inorgánicos.

En la tabla 4.5 se muestran los diferentes compuestos utilizados y las características de elaboración de los recubrimientos. Los aditivos estudiados

fueron seleccionados en base a su funcionamiento en baños electrolíticos de Ni y su aplicación en la protección contra la corrosión. Por ejemplo, se encuentra reportado en la bibliografía que la adición de sacarina y del ácido sulfámico en los baños electrolíticos disminuye el estrés interno de electrodepositos de Ni y sus aleaciones [14,15]. En tanto que la incorporación de partículas de CeO₂ puede mejorar la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión de recubrimientos de Ni [16,17]. Finalmente el compuesto ASCONIUM[®]-110 es un aditivo anticorrosión disponible comercialmente y puede ser usado en sustitución de pigmentos anticorrosión como el fosfato de zinc [18].

Identificación de la muestra	Descripción	Espesor estimado
NiB	Formulación indicada en la tabla 4.1	12.2 μm
NiB+(Sulfámico)	0.55 g/L ácido Sulfámico en la disolución oxidante	12.7 μm
NiB+(Ce)	0.4 g/L Ce(NO ₃) ₃ en la disolución oxidante	12.1 μm
NiB+(ASCONIUM)	5 mL/L ASCONIUM [®] -110 en la disolución reductora	11.6 μm
NiB+(Sacarina)	1 g/L de sacarina de sodio en la disolución oxidante	12.6 μm

Tabla 4.5 Tipo de recubrimientos elaborados por DCP para estudiar sus propiedades anticorrosión.

IV.4.2 Caracterización de los recubrimientos

IV.4.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión (pruebas en cámara salina)

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos elaborados por DCP fue evaluada por exposición en cámara salina, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.6. Todos los recubrimientos presentaron productos de corrosión roja en las primeras 24 horas de exposición, por lo que para poder comparar su resistencia a la corrosión se considero el factor de desempeño. Considerando este factor se puede observar una ligera mejoría (factor de desempeño 2) para el recubrimiento que fue elaborado a partir de una disolución reductora con 5 mL/L de ASCONIOUM[®]-110.


Muestra	Resultados de pruebas en CNS (después de 24 h)	
	Factor de desempeño	Imagen
NiB	1 (entre 25 y 50% de área con este defecto)	
NiB (sulfámico)	1 (entre 25 y 50% de área con este defecto)	
NiB (Ce)	1 (entre 25 y 50% de área con este defecto)	
NiB(ASCONIUM)	2 (entre 10 y 25 % de área con este defecto)	
NiB(Sacarina)	1 (entre 25 y 50% de área corroída)	

Tabla 4.6 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Todas las muestras presentaron productos de corrosión roja después de 24 h.

IV.4.2.2 Morfología de recubrimientos Ni-B

En la figura 4.6 se muestra la imagen SEM de la superficie de los recubrimientos Ni-B preparados a partir de disoluciones con diferente composición. Estos

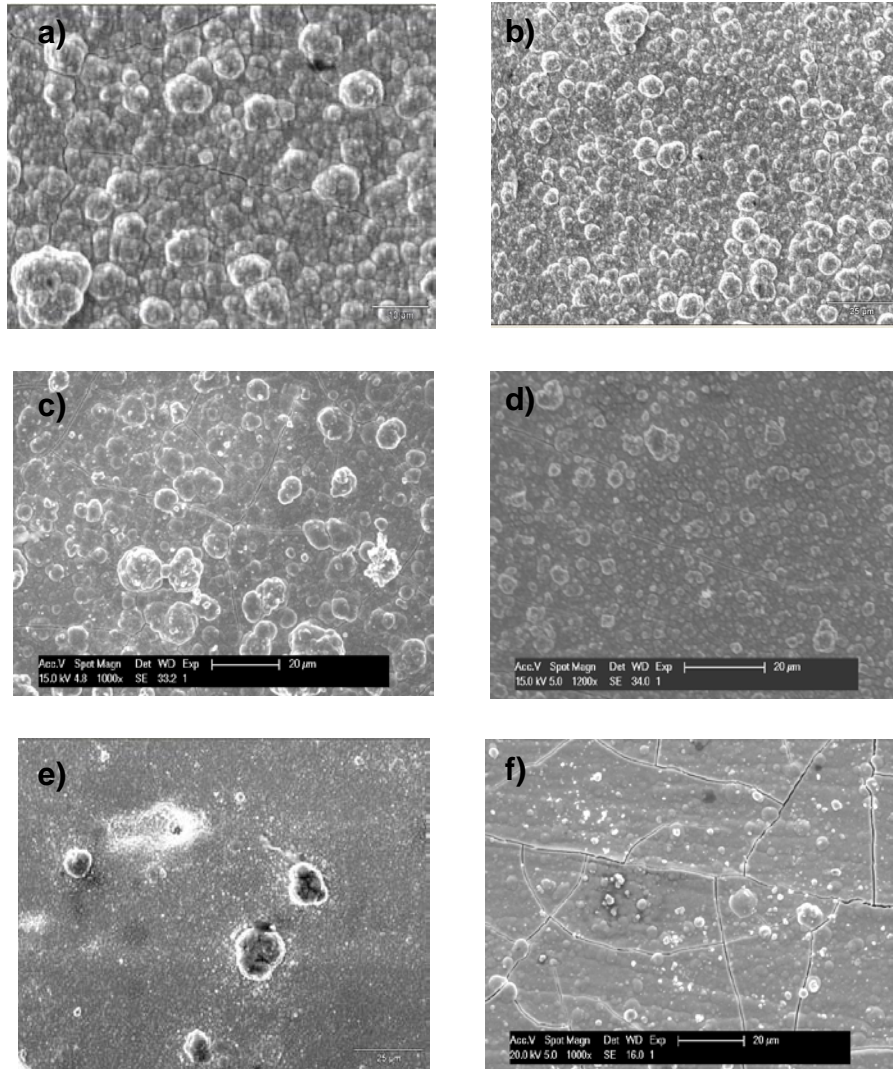


Figura 4.6 Imágenes obtenidas por SEM (2000X y 1000X) de los recubrimientos: a) NiB (2000X), b) NiB (1000X), c) NiB (sulfámico, 1000X), d) NiB (Ce^{+3} , 1000X), e) NiB (ASCONIUM, 1000X) y f) NiB (sacarina, 1000X).

resultados permiten comprobar que la incorporación de ciertos compuestos en la disolución oxidante y/o reductora tiene un efecto significativo sobre el tamaño de grano y la morfología del recubrimiento. De estos resultados podemos resaltar el efecto del aditivo ASCONIUM[®]-110, la figura 4.6e muestra que este recubrimiento

presenta un morfología tipo granular sin fisuras a diferencia de los recubrimientos Ni-B sin aditivos (figura 4.6a), cambia a una morfología de granos muy finos sin presencia de fisuras. Sin embargo el depósito presenta algunos defectos como la presencia de cúmulos de material y picaduras sobre la superficie.

IV.4.3 Conclusiones

La incorporación de compuestos como ácido sulfámico, sacarina, Ce^{+3} y ASCONIUM[®]-110 tienen un efecto considerable sobre la morfología de los depósitos obtenidos por DCP. La incorporación de ASCONIUM[®]-110 en la disolución reductora, permite obtener un depósito con un tamaño de grano muy fino y disminuye la formación de fisuras en el depósito. Los resultados obtenidos en cámara salina indican que este compuesto tiene mejor efecto sobre la resistencia a la corrosión (en comparación con los demás compuestos estudiados), sin embargo esta mejora no es suficiente para superar 24 h en CNS.

Otra alternativa para incrementar la resistencia a la corrosión puede ser la elaboración de recubrimientos multicapa, como se mostró en el capítulo anterior para recubrimientos Ni/Cu obtenidos por electrodeposición. Por lo que en el estudio que se presenta a continuación se evalúa la elaboración de recubrimientos multicapa Ni-B/Cu por la técnica JetMetal con el objetivo de obtener un recubriendo con mayor resistencia a la corrosión.

IV.5 Elaboración de recubrimientos multicapas Ni-B/Cu mediante la técnica Jetmetal[™] y su efecto en la resistencia a la corrosión

El objetivo de este estudio es de conocer si la elaboración de una multicapa acero/Ni-B/Cu/Ni-B (con un espesor de subcapa de $\approx 4 \mu m$ y un espesor total de $\approx 12 \mu m$) permite obtener un recubrimiento con alta resistencia a la corrosión.

IV.5.1 Procedimiento de elaboración

Los recubrimientos multicapas Ni-B/Cu fueron realizados sobre un sustrato de acero XC70 utilizando dos pistolas de proyección, una para realizar el depósito de

Ni-B y otra para realizar el depósito de Cu. La composición de las disoluciones utilizadas para el recubrimiento de Ni-B fue mostrada en la tabla 4.1 y la composición de las disoluciones empleadas para elaboración del recubrimiento de Cu es mostrada en la tabla 4.7 (los detalles experimentales de este procedimiento son detallados en el capítulo II).

Disolución oxidante	Disolución reductora
20 g/L CuSO ₄	10 g/L KBH ₄ pH=11-12
Aditivos	
pH=10	

Tabla 4.7 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos de Cu mediante el proceso JetMetal.

Empleando las disoluciones mostradas en la tabla 4.7, se obtuvieron recubrimientos de diferente espesor para determinar la cinética, los resultados de este estudio son mostrados en la figura 4.7. La cinética de deposición del recubrimiento de cobre fue de 12.6 μm/h.

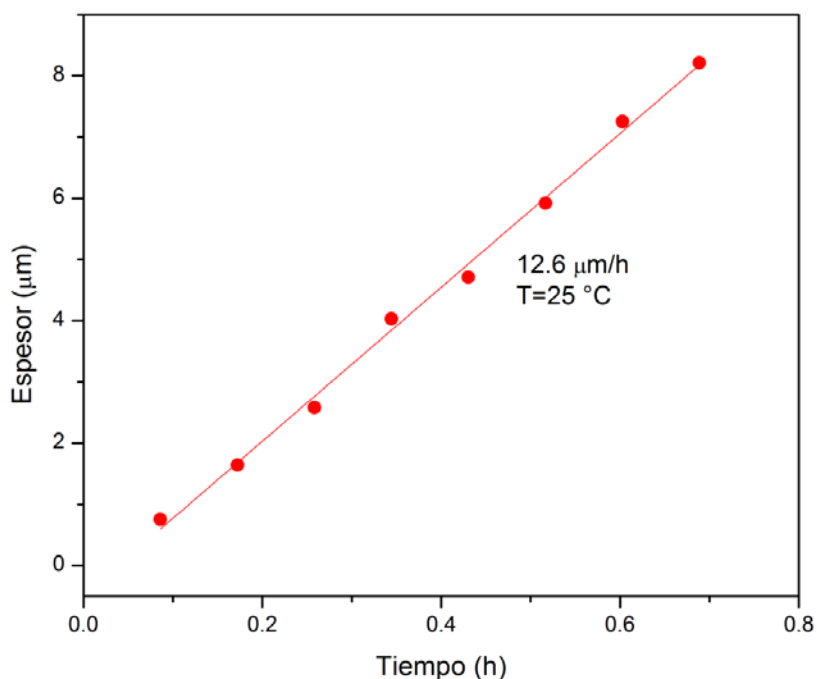


Figura 4.7 Espesor del recubrimiento como función del tiempo de deposición para recubrimientos de Cu elaborado por la técnica DCP (espesor del recubrimiento determinado por diferencia de peso).

En la tabla 4.8 se muestran los diferentes recubrimientos multicapas Ni/Cu elaborados empleando las disoluciones con la concentración indicada en la tabla 4.1 y en la tabla 4.7.

Identificación de la muestra	Tipo de recubrimiento	Espesor total
NiB	12.2 μm NiB (sin aditivos)	12.2 μm
NiB/Cu/NiB	4 μm NiB / 4 μm Cu / 4 μm NiB	12 μm
NiB/Cu(elect)/NiB	4.2 μm NiB / 5 μm Cu (electrolítico*) / 2.9 μm NiB	12.1 μm

Tabla 4.8 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su resistencia a la corrosión. *Baño electrolítico de Cu con la composición indicada en la tabla 3.3 del capítulo III.

IV.5.2 Caracterización de los recubrimientos

IV.5.2.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión (pruebas en cámara salina)

En la tabla 4.9 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de cámara salina. Debido a que todas las muestras presentaron corrosión roja después de 24 horas de exposición en cámara salina, la forma de compararlas es en base al factor de desempeño evaluado en base a la norma ISO 10289.

Estos resultados muestran que el recubrimiento multicapa NiB/Cu(elect)/NiB presenta el mejor factor de desempeño (con un valor de 5), indicando que su resistencia a la corrosión mejora considerablemente, con respecto a los demás recubrimientos evaluados. Esto puede ser debido a que la elaboración de la capa de cobre electrolítico evita que las fisuras sean continuas desde la superficie del depósito hasta el sustrato.

En cambio cuando todas las capas son elaboradas por el proceso JetMetal (recubrimiento NiB/Cu/NiB) el factor de desempeño no mejora considerablemente, esto puede deberse a que el recubrimiento de cobre (elaborado por JetMetal) puede presentar defectos similares (como fisuras) a los que posee el recubrimiento Ni-B.




Muestra	Resultados de pruebas en CNS (después de 24 h)	
	Factor de desempeño	Imagen
NiB	1 (entre 25 y 50% de área con este defecto)	
NiB/Cu/NiB	2 (entre 10 y 25 % de área con este defecto)	
NiB/Cu(elect)/NiB	5 (1 a 2.5 % de área con este defecto)	

Tabla 4.9 Resultados obtenidos en pruebas de cámara salina, después de 24 h de exposición. Todas las muestras presentaron productos de corrosión roja después de 24 h.

IV.5.3 Conclusiones

Los recubrimientos Ni-B obtenidos por DCP tienen una alta dureza (700 – 800 HV), sin embargo durante su proceso de elaboración se genera un estrés interno elevado y se forman fisuras. La presencia de estas fisuras provoca que la resistencia a la corrosión sea baja (no son efectivos para proporcionar un efecto barrera y proteger al sustrato de acero).

La elaboración de un recubrimiento multicapa acero/NiB/Cu/NiB, mediante la técnica JetMetal, mejora ligeramente la resistencia a la corrosión (factor de

desempeño 2) con respecto a un depósito Ni-B (factor de desempeño 1) con un espesor total similar. El hecho que la elaboración de este recubrimiento multicapa no presente buena resistencia a la corrosión, se puede deber a que ambos depósitos (NiB y Cu) presentan defectos como fisuras.

Cuando la capa de cobre de un recubrimiento multicapa NiB/Cu/NiB es elaborada por la técnica de electrodeposición (acero/NiB/Cu(electro)/NiB), el factor de desempeño del recubrimiento mejora considerablemente (factor de desempeño 5), indicando que la capa de cobre es compacta y evita que las fisuras sean continuas desde la superficie del depósito hasta el sustrato. Sin embargo este recubrimiento multicapa no supera las 24 h en CNS, esto puede estar relacionado con los resultados obtenidos en el capítulo III, en los cuales se muestra que la resistencia a la corrosión de un electrodeposito de Cu con 4 μm de espesor (figura 3.10) es de 24 h en CNS.

Los resultados obtenidos hasta este punto indican que tanto la elaboración de multicapas NiB/Cu y la adición de diferentes compuestos (orgánicos e inorgánicos) en las disoluciones empleadas para elaboración de recubrimientos Ni-B por DCP, no permiten la obtención de un recubrimiento con alta dureza y buena resistencia a la corrosión.

Este problema es similar al que presentan los recubrimientos Ni-B obtenidos por electrodeposito (de acuerdo con los resultados mostrados en el capítulo III), una alternativa a este problema fue la elaboración de un recubrimiento Ni-B (electrolítico) sobre una subcapa de un electrodeposito de Ni(Sm) (obtenido a partir de un baño con samario). De la misma forma es posible elaborar un recubrimiento con una subcapa de Ni(Sm) electrolítico que proporcione resistencia a la corrosión y sobre esta capa elaborar un recubrimiento Ni-B Jetmetal que proporcione alta dureza. La ventaja de elaborar el recubrimiento Ni-B por la técnica JetMetal y no por electrodeposito, es que se puede elaborar fácilmente un depósito compuesto Ni-B-PTFE que proporcione alta dureza y un bajo coeficiente de fricción. El estudio que se presenta a continuación se aborda la elaboración y caracterización de un recubrimiento Ni-B-PTFE (JetMetal) con el fin de utilizarlo

para elaborar un recubrimiento multicapa que proporcione alta dureza y un bajo coeficiente de fricción.

IV.6 Elaboración de un recubrimiento Ni-B-PTFE mediante la técnica JetMetal

IV.6.1 Procedimiento de elaboración

Para elaborar un recubrimiento Ni-B-PTFE se emplea una disolución oxidante con diferente concentración de una emulsión comercial de PTFE (60 % peso en PTFE, Sigma Aldrich). La concentración de la disolución utilizada para elaboración de estos recubrimientos es mostrada en la tabla 4.10.

Disolución oxidante	Disolución reductora
10 g/L NiSO ₄ 5, 7.5, 10 y 15 mL/L de una emulsión comercial de PTFE (60 %) pH= 7.3-7.5 T= 25 °C	10 g/L KBH ₄ pH=11-12

Tabla 4.10 Composición de las disoluciones empleadas para elaborar depósitos Ni-B-PTFE.

En la figura 4.8 se muestra la cinética de deposición de un recubrimiento Ni-B-PTFE en función de la composición de la disolución oxidante utilizada para su

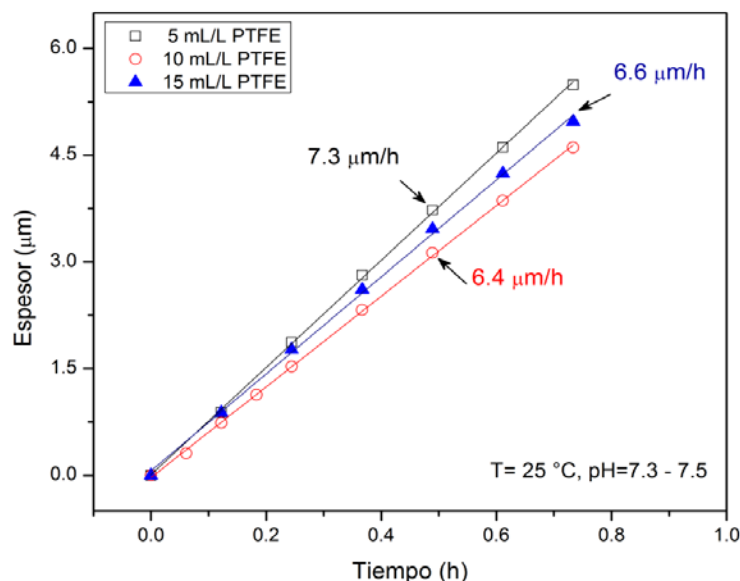


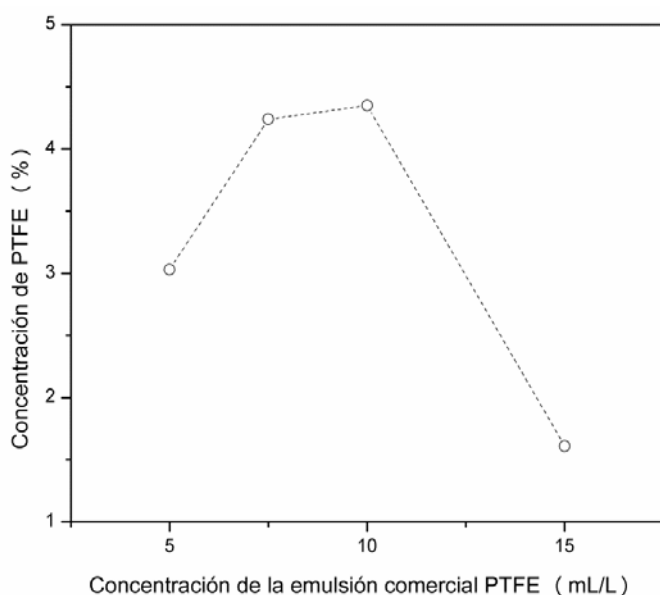
Figura 4.8 Velocidad de deposición para un recubrimiento Ni-B-PTFE en función de la concentración de emulsión PTFE adicionada a la disolución oxidante.

elaboración. Se puede observar que la cinética disminuye con el incremento de la concentración de PTFE en la disolución oxidante. Para un recubrimiento obtenido a partir de una disolución con 5 mL/L de emulsión PTFE se tiene una cinética de 7.3 $\mu\text{m/h}$, esta velocidad de deposición disminuye aproximadamente 10 % para los recubrimientos obtenidos a partir de una disolución con 10 y 15 mL/L de emulsión PTFE. Evidentemente la presencia de PTFE en la disolución interfiere con la reacción de reducción de Ni.

IV.6.2 Caracterización del recubrimiento

IV.6.2.1 Determinación de la concentración de PTFE en los depósitos obtenidos

Para estimar la concentración de PTFE en el recubrimiento se realizaron determinaciones de flúor de los depósitos, mediante el empleo de la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS o EDX). El porcentaje de flúor obtenido por análisis, fue convertido en % peso de PTFE en base a la composición de flúor en el teflón (C_2F_4). En la figura 4.9 se muestra la composición en PTFE (% peso) para cada recubrimiento en función de la concentración de la



Conc. emulsión PTFE (mL/L)	F (%peso)	PTFE (%peso)
5	2.31	3
7.5	3.22	4.2
10	3.31	4.4
15	1.22	1.6

Figura 4.9 Composición de recubrimientos Ni-B-PTFE en función de la concentración de la emulsión de PTFE en la disolución oxidante.

emulsión PTFE en la disolución. El comportamiento de esta curva muestra que la concentración de PTFE en el depósito incrementa con la concentración de la emulsión en la disolución, hasta alcanzar un valor máximo cuando se tiene una concentración de 10 mL/L de emulsión de PTFE en la disolución.

Cuando la concentración de emulsión es de 15 mL/L la concentración de PTFE en el depósito disminuye, esto se puede deber a que al tener una concentración elevada de PTFE se favorece la aglomeración de partículas y es más difícil su incorporación en el depósito.

IV.6.2.2 Morfología de recubrimientos Ni-B-PTFE

La figura 4.10 muestra la imagen SEM de un recubrimiento Ni-B-PTFE (4.4 % peso). La morfología del recubrimiento muestra dos zonas diferentes una donde se observa un crecimiento muy compacto y no se distinguen los clústeres de Ni-B y otra zona donde es menos compacto con la presencia de fisuras, esto puede ser debido a la incorporación de PTFE en el recubrimiento.

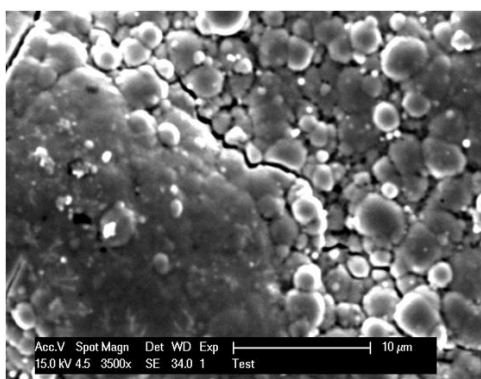


Figura 4.10 Imágenes SEM (3500X) de un recubrimiento Ni-B-PTFE (4.4 % PTFE) obtenido utilizando una disolución oxidante con 10 mL/L de emulsión PTFE.

IV.6.2.3 Evaluación del ángulo de contacto

Esta propiedad del recubrimiento fue evaluado con el fin de conocer la mojabilidad del recubrimiento en función de la concentración de PTFE incorporado. La figura

4.11 muestra los resultados de esta medición, podemos observar claramente un incremento del ángulo de contacto con la concentración de PTFE en el recubrimiento. El recubrimiento con un contenido de 4.4 % de PTFE presenta un ángulo de contacto más grande (135°) indicando que su mojabilidad es menor.

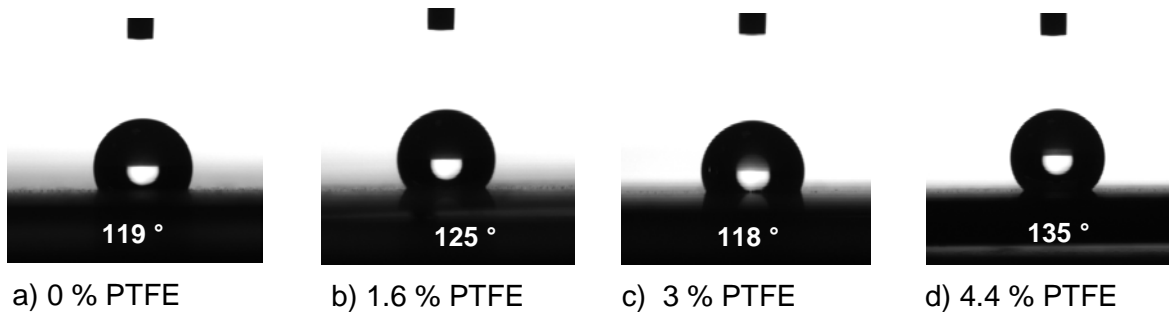


Figura 4.11 Medición del ángulo de contacto para depósitos Ni-B-PTFE en función de la concentración de PTFE incorporado.

IV.6.2.4 Dureza y coeficiente de fricción de un recubrimiento Ni-B-PTFE (JetMetal)

La dureza del recubrimiento fue medida sobre la superficie de un recubrimiento (11.3 μm de espesor) empleando una carga de 300 gf. El valor de dureza obtenido fue de 556 ± 56 HV.

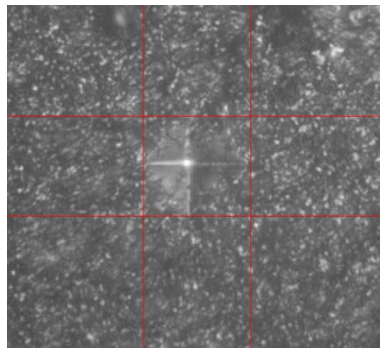


Figura 4.12 Identación sobre la superficie del recubrimiento Ni-B-PTFE (4.4 % peso PTFE)

El valor del coeficiente de fricción para un recubrimiento Ni-B-PTFE conteniendo \approx 5 % en peso de PTFE (14 -15 % en volumen de PTFE) es de 0.4 - 0.5 [19].

IV.6.3 Conclusiones

A partir de la técnica JetMetal es posible preparar un recubrimiento Ni-B-PTFE con un contenido de 4.4 % en peso de PTFE ($\approx 14 -15$ % en volumen de PTFE), el cual posee una dureza de 556 ± 56 HV y un coeficiente de fricción de aproximadamente 0.4 - 0.5.

Este recubrimiento puede ser utilizado para elaborar una capa exterior, de un recubrimiento multicapa, que proporcione alta dureza y buena resistencia al desgaste.

IV.7 Elaboración de un recubrimiento multicapas combinando electrodepósito y DCP (Ni-Sm electrolítico/NiB-SDS/ NiB-PTFE)

Este depósito se elaboró con el fin de obtener un recubrimiento funcional que proporcione alta resistencia a la corrosión, alta dureza y un bajo coeficiente de fricción. Para ello se elaboró una primera capa de Ni-Sm electrolítico de ≈ 8 micras, sobre esta capa de Ni electrolítico se elaboró un depósito de Ni-B (0.1 g/L de SDS) de 2 a 4 micras y finalmente se elaboró un recubrimiento de NiB-PTFE (10 mL/L de disolución PTFE en la disolución oxidante) de 3 a ≈ 8 micras de espesor.

Identificación de la muestra	Descripción	Espesor estimado
Multicapa1	Acero / 8 μm Ni-Sm (electrolítico) / 2.5 μm NiB-SDS (<i>JetMetal</i>) / 7.8 μm NiB-PTFE (4.35 % PTFE, <i>JetMetal</i>)	18.3 μm
Multicapa2	Acero / 8 μm Ni-Sm (electrolítico) / 4.2 μm NiB-SDS (<i>JetMetal</i>) / 3.3 μm NiB-PTFE (4.35 % PTFE, <i>JetMetal</i>)	15.5 μm

Tabla 4.11 Identificación y características de las muestras elaboradas para estudiar su efecto en la dureza.

IV.7.1 Caracterización del recubrimiento

IV.7.1.1 Medición de la dureza

En la figura 4.13 se muestran los resultados de las mediciones de dureza para los recubrimientos multicapas. Los depósitos multicapas presentaron una dureza entre 469 ± 62 y 564 ± 149 HV, observando una dependencia del espesor total del recubrimiento de Ni-B (NiB-SDS y NiB-PTFE) elaborado por JetMetal. En este caso el recubrimiento elaborado con un espesor total de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ ($2.5 \mu\text{m}$ NiB-SDS + $7.8 \mu\text{m}$ NiB-PTFE) presenta un valor de dureza mayor que el recubrimiento elaborado con un espesor total de $7.5 \mu\text{m}$ de NiB ($4.2 \mu\text{m}$ NiB-SDS + $3.3 \mu\text{m}$ NiB-PTFE).

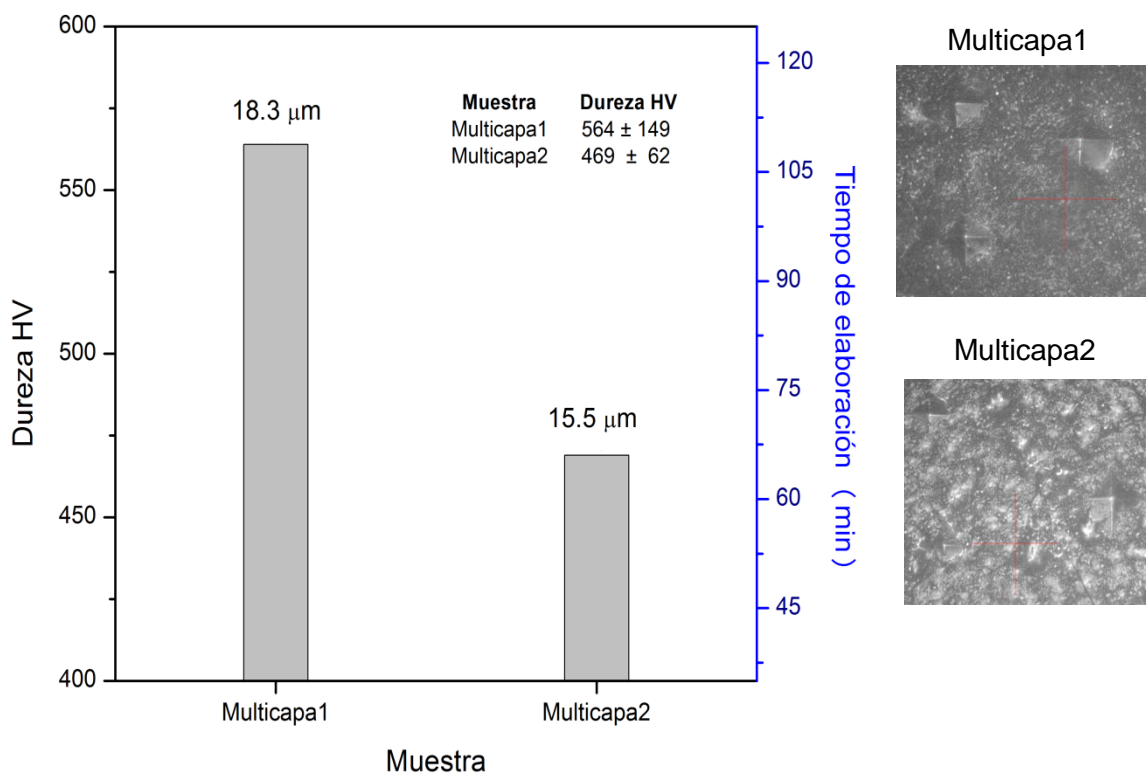


Figura 4.13 Mediciones de dureza para recubrimientos multicapas obtenidos mediante la combinación de las técnicas de electrodeposición y JetMetal. Imagen mostrando zona de indentación sobre la superficie de la muestra.

IV.7.1.2 Conclusiones

El recubrimiento multicapa acero/ $8 \mu\text{m}$ Ni-Sm (electrolítico)/ $2.5 \mu\text{m}$ Ni-B / $7.8 \mu\text{m}$ NiB-PTFE presenta una dureza global de 564 ± 149 HV el cual es un valor aceptable, sin embargo si se requiere una aplicación con mayor dureza se podría incrementar a $5 \mu\text{m}$ de espesor la capa de Ni-B (JetMetal) para tener un espesor

total de aproximadamente 21 μm y una dureza global de aproximadamente 700 HV. Además de que este recubrimiento presenta un valor de dureza alto también proporciona un bajo factor de fricción (0.4-0.5), suministrado por la capa exterior de Ni-B-PTFE, por lo que este recubrimiento puede ser una buena alternativa en aplicaciones donde se requiera buena resistencia al desgaste.

IV.8 Conclusiones del capítulo IV

Gran parte del trabajo realizado se enfocó en disminuir las microfisuras que presentan estos recubrimientos, mediante la incorporación de aditivos en las disoluciones, sin embargo no fue posible eliminar este problema. Con la adición de compuestos como ASCONIUM 110 y sales de Ce^{+3} , se observó una ligera disminución de estos problemas sin embargo no fue suficiente para incrementar la resistencia a la corrosión a más de 24 h en CNS.

El proceso de metalización por DCP requiere de una cinética química rápida (por ser un proceso dinámico), que puede originar un crecimiento irregular del depósito con un alto estrés interno, lo que conlleva a la presencia de microfisuras en el recubrimiento. Para obtener un recubrimiento más compacto y sin fisuras, se requiere de un crecimiento más controlado con una cinética más lenta, que se podría obtener mediante el empleo de aditivos, sin embargo si se tiene una cinética química lenta se pueden tener problemas para que se lleve a cabo el depósito.

Los recubrimientos Ni-B elaborados por el procedimiento JetMetal no presentan buena resistencia a la corrosión sin embargo poseen una dureza elevada, en cambio los recubrimientos electrolíticos Ni(Sm) poseen baja dureza pero tienen alta resistencia a la corrosión, de esta forma la mejor alternativa para elaborar un recubrimiento que posea buena resistencia a la corrosión y alta dureza es un depósito multicapa empleando las técnicas de electrodeposición y JetMetal.

En base a los resultados obtenidos la elaboración de un recubrimiento multicapa acero/ 8 μm Ni-Sm (electrolítico)/ 2.5 μm Ni-B / 7.8 μm NiB-PTFE es una buena alternativa para obtener un recubrimiento con resistencia a la corrosión superior a

1000 h en CNS (proporcionada por el recubrimiento electrolítico de Ni-Sm), una alta dureza y buena resistencia al desgaste (proporcionado por el recubrimiento Ni-B y Ni-B-PTFE JetMetal).

VI.9 Referencias

1. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Surface & Coatings Technology* 190 (2005) 115–121
2. F. Bülbül, H. Altun, Ö. Küçük, V. Ezirmik, *Metals and Materials International*, Vol. 18, No. 4 (2012) 631-637
3. V. Vitry, A. Sens, A. F. Kanta, F. Delaunoy, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3421–3427
4. C. Domínguez-Ríos, A. Hurtado-Macias, R. Torres-Sánchez, M. A. Ramos, J. González-Hernández, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51 (2012) 7762–7768
5. H. Ogihara, K. Udagawa, T. Saji, *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 2933–2940
6. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 300–308
7. K. Krishnaveni, T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, *Journal of Materials Science* 44 (2009) 433–440
8. Y. N. Bekish, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, T. V. Gaevskaya, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2223–2231
9. S. Arai, S. Kasai, I. Shohji, *Journal of The Electrochemical Society* 157: 2 (2010) D119-D125
10. G. Stremmsdoerfer, A. Fares Karam, French patent no. FR2,763,962, International Extension no. WO 9,854,378, (1997).
11. A. Fares Karam, G. Stremmsdoerfer, *Plating and Surface Finishing* 85: 1 (1998) 88–92
12. G. Stremmsdoerfer, H. Omidvar, P. Roux, Y. Meas, R. Ortega-Borges, *Journal of Alloys and Compounds* 466 (2008) 391–397

13. G. Stremstoerfer. - JETMETAL: Procédé innovant de dépôts métalliques ou d'alliages. [IN204], Innovations en matériaux avancés, Techniques de l'Ingénieur (2012)
14. P. Benaben, F. Durut, Nickelage électrolytique. Caractéristiques. [M 1610], Traitements de surface des métaux en milieu aqueux, Techniques de l'Ingénieur (2002)
15. N. Eliaza, T. M. Sridhara, E. Gileadi, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2893–2904
16. Y. J. Xue, X. Z. Jia, Y. W. Zhou, W. Ma, J. S. Li, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5677 – 5681
17. B. Han, X. Lu, *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3251–3256
18. Aditivos anticorrosión, productos Ascotec: <http://www.ascotran.com/additifs-anticorrosion/Peintures--revetements/3/Protection-long-terme.html>
19. H. Omidvar, Thèses: Films composites de Ni et Cu à base de Graphite et PTFE, élaborés par la technique de Dépôt Chimique Dynamique. École Centrale de Lyon (2006)

Conclusiones generales

Conclusions générales

Conclusiones generales

Las especificaciones fijadas inicialmente por la industria aeronáutica eran de obtener un recubrimiento para sustituir el cromo duro con una dureza superior a 500 HV y una protección del acero contra la corrosión de 500 h en CNS.

Mediante el empleo de la técnica de electrodeposición de Ni, a partir de un baño electrolítico de sulfamato con adición de samario hemos obtenido un recubrimiento con una excelente resistencia a la corrosión (6000 h en CNS). Se ha explicado en el capítulo III que esta alta resistencia a la corrosión está relacionado con la ausencia de defectos como fisuras en el recubrimiento.

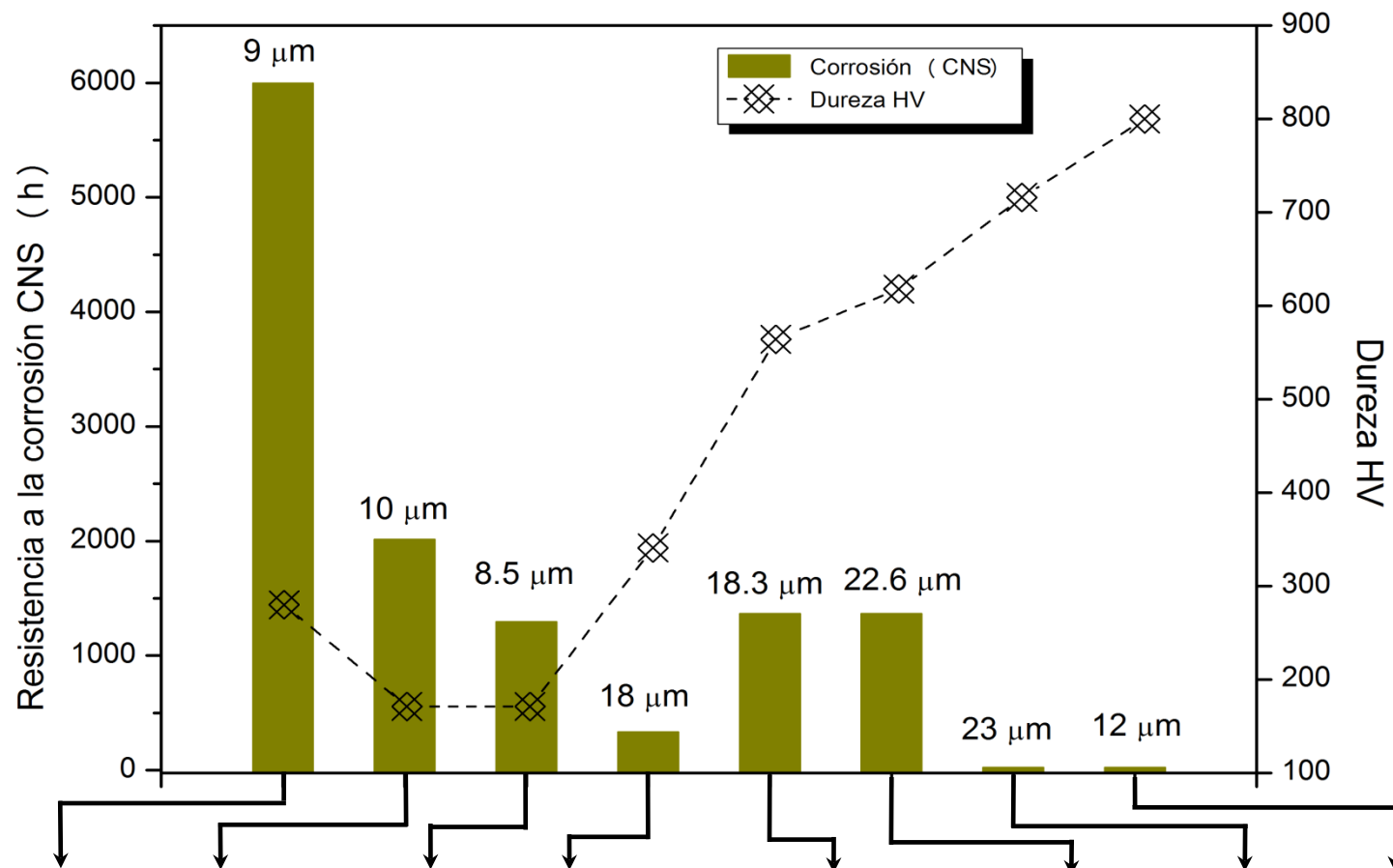
Por otra parte, mediante el empleo de la técnica de electrodeposición y la técnica de JetMetal, fue posible obtener un recubrimiento Ni-B con alta dureza superior a 600 HV.

A partir de este trabajo se puede observar que la dureza y la resistencia a la corrosión de un recubrimiento son difícilmente compatibles. En el primer caso tenemos una alta resistencia a la corrosión pero una baja dureza en el segundo caso tenemos una elevada dureza pero baja resistencia a la corrosión. La dureza implica fuertes interacciones internas (estrés interno elevado) que pueden provocar la formación de fisuras en el recubrimiento, las cuales impiden una buena protección contra la corrosión. Para que un depósito pueda brindar buena resistencia a la corrosión, además de un potencial de corrosión más noble, se requiere que sea muy compacto y que no presente fisuras.

De los resultados anteriores se ha propuesto la elaboración de un recubrimiento multicapa Ni(Sm)/Ni-B que combina estas dos propiedades. Así es posible a partir de una temperatura de elaboración inferior a 60 °C obtener en menos de 2 h (8 μm de Ni electrolítico en 20 min, 10 μm de NiB+NiB-PTFE composite JetMetal en 89 min) en un recubrimiento multicapa que posee una resistencia a la corrosión superior a 1000 h en CNS, una dureza \approx 600 HV y un coeficiente de fricción de aproximadamente 0.4.

Con el fin de posibilitar un desarrollo industrial del proceso con el objetivo de obtener diferentes especificaciones del recubrimiento según la aplicación requerida, en la figura siguiente se muestra de forma resumida, la resistencia a la corrosión y la dureza de los

recubrimientos estudiados. De esta figura se puede definir rápidamente las condiciones de operación (temperatura, tiempo, número de etapas y proceso) para obtener un recubrimiento con las especificaciones deseadas.



Condiciones de elaboración	Ni (Sm)	Ni/Cu3	Ni/Cu3b	NiB1-Sm	Ni (Sm)/ NiB-SDS/ NiB-PTFE	Ni (Sm)/ NiB3	NiB3	NiB-SDS
Tiempo	19.5 min	19 min	16 min	37 min	109 min	39 min	37	81 min
Temperatura	55 °C	55°C / 25 °C	55°C / 25 °C	45 °C	55°C / 25 °C	55 ° / 45 °C	45 °C	25 °C
Etapas	1	3	3	1	3	2	1	1
Proceso	Electrolítico	Electrolítico	Electrolítico	Electrolítico	Electrolítico/JetMetal	Electrolítico	Electrolítico	JetMetal

Valores de dureza y de resistencia a la corrosión de recubrimientos obtenidos por las técnicas de electrodeposición

Conclusions générales

Le cahier des charges que l'entreprise Messier Bugatti avait fixé dans le cadre de cette étude de substitution du chrome dur, était d'obtenir un revêtement présentant à la fois une dureté égale à 500 HV et une tenue à la corrosion pour un substrat d'acier de type aéronautique, de l'ordre de 500 heures en brouillard salin (BS). Ce cahier des charges correspond à la plupart des besoins de l'industrie aéronautique.

Nous avons opté dans cette étude pour l'utilisation de revêtements alternatifs au chrome dur qui utilisent des techniques d'élaboration en milieu « humide ». Ceci, afin de ne pas changer les habitudes et les Savoirs Faires des ateliers de traitements de surface du secteur aéronautique. A partir d'un bain de nickel de type sulfamate, bain dont la formulation a été modifiée avec, entre autres, l'addition de samarium, nous avons obtenu un revêtement électrochimique de nickel présentant une tenue à la corrosion d'un facteur dix fois supérieur à la valeur définie dans le cahier des charges. L'absence de défauts et de fissures dans ce dépôt explique l'excellente résistance à la corrosion de ce revêtement qui présente par ailleurs une faible épaisseur, inférieure à 10 μm .

D'autre part, les revêtements d'alliage Ni-B que nous avons élaborés à partir de bains galvaniques reformulés et de la technique de dépôt dynamique (JetMetal) nous ont permis d'obtenir des films ayant une dureté supérieure à 600HV.

De ce travail, nous avons pu constater que la fonction « dureté » et la fonction « résistance à la corrosion » d'un revêtement sont difficilement compatibles. Obtenir ces deux fonctions simultanément avec un seul revêtement semble difficile. En effet, avec un bain contenant comme additif du samarium, le revêtement présente une résistance à la corrosion élevée mais une dureté faible. Par contre, avec des alliages à base de bore, la dureté est élevée mais la résistance à la corrosion est faible. La raison principale tient au fait qu'un film métallique ou d'alliage possédant une dureté élevée présente des contraintes internes induisant la formation de fissures. L'apparition de ces défauts qui peuvent également apparaître au cours de la sollicitation du matériau, sont bien évidemment un handicap majeur pour une bonne protection des substrats d'acier à la

tenue à la corrosion. La protection galvanique de l'acier par un matériau comme le nickel n'est efficace que si le revêtement de protection ne présente aucuns défauts.

Nous avons donc proposé, entre autres, un revêtement bi-couche, acier/Ni(Sm)/Ni-B, qui combine ces deux fonctions d'obtenir en moins de 2 heures un revêtement bi-couches (8 μm de Ni électrochimique (20 min d'élaboration à 60°C) et 10 μm de NiB+NiB-PTFE composite JetMetal (89 min d'élaboration à 20°C)) qui présente une résistance à la corrosion de 1000 h, une dureté de ≈ 600 HV et un coefficient de frottement d'environ 0,4.

Afin de pouvoir répondre à plusieurs types de cahiers des charges dans lesquels interviennent les fonctions dureté et résistance à la corrosion et ainsi faciliter le développement industriel de notre travail, nous avons rassemblé dans la figure ci-jointe différents types de revêtements en fonction de leurs propriétés de dureté et d'anticorrosion. De cette figure, on peut rapidement définir les conditions d'élaboration (température, durée, nombre d'étapes et processus) pour obtenir un revêtement avec les spécifications désirées.

Anexos

Annexes

Anexo I

Efecto del ácido bórico en el proceso de electrodeposición de Ni a partir de un baño electroquímico de sulfamatos

AI.1 Experimental

AI.1.1 Estudio por voltametría cíclica e impedancia electroquímica (EIS)

Los estudios de voltametría cíclica e impedancia electroquímica fueron realizados en una celda de vidrio de tres electrodos con un volumen de 100 mL. Se empleó un electrodo de platino marca BAS (0.02 cm^2) como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel, utilizando un compartimento separado.

El estudio por voltamperometría cíclica fue realizado empleando un equipo Autolab PGSTAT30. En todos los casos el barrido de potencial se inició a partir del potencial de equilibrio, en sentido catódico, empleando una velocidad de barrido de 50 mV/s.

Los experimentos de Impedancia Electroquímica (EIS) fueron realizados en un rango de frecuencia de 100 KHz a 10 mHz, a una amplitud a_c de 10 mV utilizando un equipo Autolab PGSTAT30. Previo a cada experimento de EIS se aplicó un pulso de potencial (al potencial correspondiente de cada experimento EIS) durante un tiempo de 200 s, con el fin de estabilizar el sistema antes de los experimento de impedancia.

AI.1.2 Caracterización de los electrodepósitos

La caracterización superficial de los depósitos de Ni obtenidos en ausencia y en presencia de ácido bórico, fue realizada mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido. Para ello se realizaron recubrimientos de aproximadamente $12 \mu\text{m}$ de espesor sobre una placa de acero AISI 1009 (45 cm^2). Empleando una celda de 500 mL y las siguientes condiciones: 30 mA/cm^2 , $t = 20 \text{ min.}$, $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ y agitación continua.

AI.2 Resultados y discusión

AI.2.1 Efecto del ácido bórico en el proceso de electrodeposición de Ni

AI.2.1.1 Estudio por voltametría cíclica

En la figura A.1 se muestran las voltametrías cíclicas obtenidas a partir de una disolución de sulfamato de Ni con y sin la adición de ácido bórico. Estos resultados son similares a las voltametrías lineales obtenidas por Ki-Deok Song y colaboradores a partir de una disolución de sulfato de Ni [1]. En el barrido catódico, iniciado a partir del potencial de equilibrio, podemos observar la presencia de tres procesos C_1 , C_2 y C_3 . El proceso catódico C_1 inicia a un potencial de -0.396 V y corresponde a la reducción de H^+ sobre la superficie de platino [2], este proceso no es afectado considerablemente por la adición de H_3BO_3 en una concentración de 0.32 M. El proceso catódico C_2 puede ser debido a un proceso de adsorción de una especie en disolución, este proceso se ve afectado por la presencia de H_3BO_3 en la disolución, podemos observar que en la ausencia de ácido bórico comienza a un potencial de aproximadamente -0.66 V, en tanto que en presencia de ácido bórico se presenta a partir de -0.54 V. De igual forma el proceso I_{c3} , atribuido a la reducción de Ni, se ve afectado por la presencia de H_3BO_3 , en presencia de ácido bórico la etapa inicial de reducción de Ni inicia en -0.85 V en tanto que en ausencia de H_3BO_3 la etapa inicial se presenta en -0.96 V. Finalmente el proceso anódico A_3 corresponde a la oxidación de Ni, el cual se presenta a un potencial más positivo (-0.167 V) que en ausencia de H_3BO_3 (-0.22) y es de una intensidad de corriente menor, indicando que el depósito de Ni formado es menos susceptible a oxidación y/o disolución.

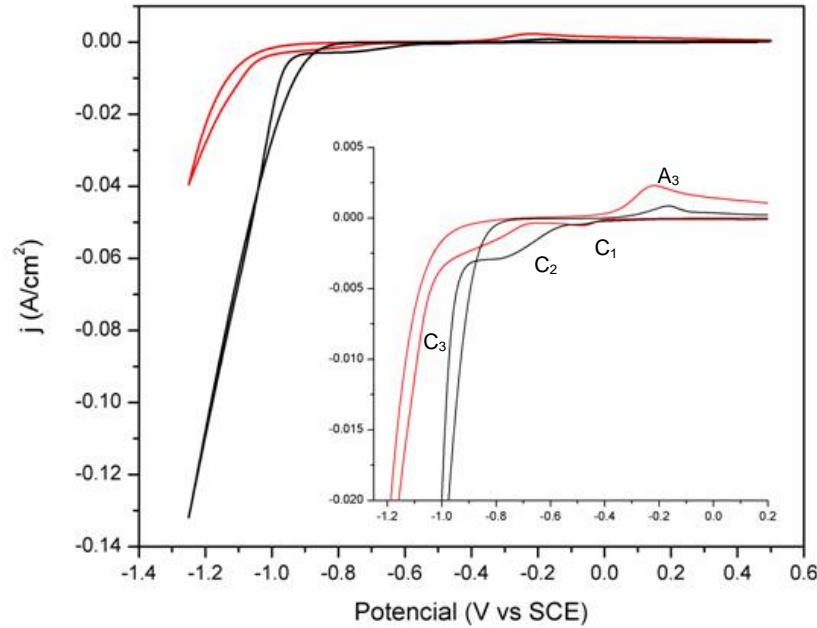


Figura A.1 Voltametría cíclica obtenidas durante la electrodeposición de Ni sobre platino a partir de una disolución con la siguiente composición: 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ sin adición de H_3BO_3 (—) y con 0.32 M de H_3BO_3 (—); pH=3; 50 mV/s.

Esto puede ser un indicio de que el ácido bórico se adsorbe sobre la superficie del electrodo y modifica los procesos de reducción C_2 y C_3 favoreciendo la reducción de Ni para formar un recubrimiento con mejores propiedades.

Para verificar el efecto del H_3BO_3 sobre los procesos de reducción se realizaron experimentos empleando una disolución de ácido sulfámico en ausencia de sales Ni^{+2} . En la figura A.2 se muestran los resultados obtenidos por voltametría cíclica empleando una disolución de ácido sulfámico 0.58 M con y sin la presencia de H_3BO_3 , ambas curvas muestran un proceso de reducción C_4 , el cual inicia a un potencial de -0.379 V. Este proceso corresponde a la reducción de hidrógeno y se presenta en el mismo rango de potencial observado para las disoluciones estudiadas anteriormente (ver figura A.1). Para la curva obtenida en presencia de H_3BO_3 se puede apreciar que a partir de un potencial de -0.576 V inicia el proceso catódico C_5 , este potencial es muy cercano al potencial que se presenta el proceso C_2 para la disolución con sales de Ni^{+2} y H_3BO_3 (ver figura A.1), cabe mencionar que este proceso no se presenta para la curva obtenida en ausencia de ácido bórico.

Es evidente que los procesos catódicos C2 y C5 son iniciados por un proceso de adsorción y/o reducción del H_3BO_3 o alguna especie en disolución del mismo sobre la superficie del electrodo.

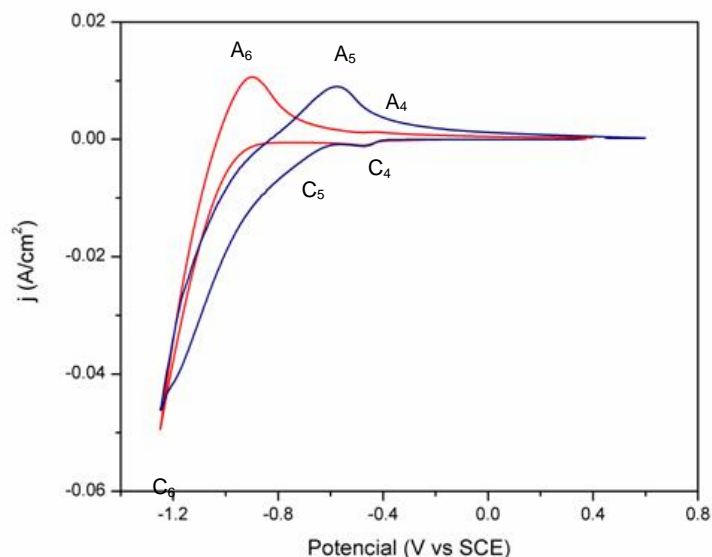


Figura A.2 Voltametrías cíclica obtenidas sobre un electrodo de platino a partir de una disolución con la siguiente composición: 0.58 M de NH_2HSO_3 (—); 0.58 M de NH_2HSO_3 + 0.32 M de H_3BO_3 (—); pH=3; 50 mV/s.

A1.2.1.2 Estudio por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En la figura A.4 se muestran los diagramas de Nyquist realizados en los diferentes puntos (potenciales) indicados la voltametría lineal de la figura A.3.

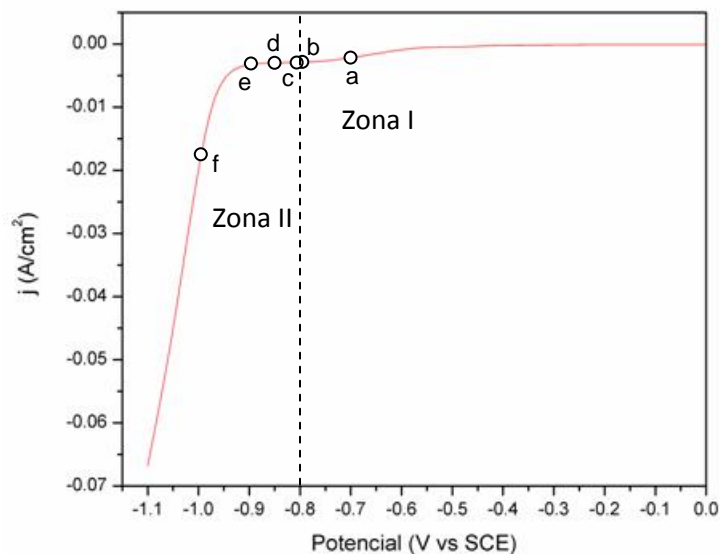
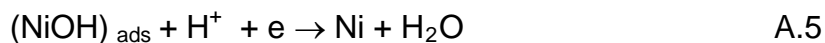
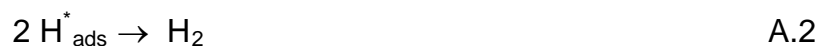
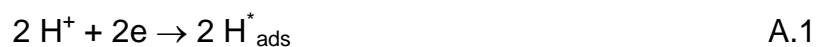


Figura A.3 Voltametría lineal obtenida durante un barrido catódico en una disolución conteniendo 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ y 0.32 M de H_3BO_3 , a $\text{pH}=3$.

Todos los espectros obtenidos (ver figura A.4) muestran un bucle capacitivo a altas frecuencias, el cual es relacionado con la carga de la doble capa. De forma general podemos distinguir dos comportamientos diferentes uno que se presenta a potenciales más positivos que un potencial de -0.8 V (zona I) y otro que se presenta a potenciales más negativos que -0.8 V (zona II). En la primera zona podemos observar que todos los diagramas definen la formación de un segundo bloque capacitivo en el dominio de frecuencias bajas, esto puede ser asociado al proceso de adsorción y/o reducción de H^+ que prevalece en este rango de potencial [3]. A medida que el potencial es más negativo el segundo bucle capacitivo (que se presenta a bajas frecuencias) disminuye hasta desaparecer totalmente a un potencial de -0.81 V (inicia zona II) y se presenta la formación de un bucle inductivo, en este punto las etapas de adsorción y/o reducción de Ni comienzan a ser importantes en el proceso. Un comportamiento similar fue observado por A. P. Ordine y colaboradores durante un estudio por impedancia electroquímica empleando una disolución de NiSO_4 [4].

La presencia de un bucle capacitivo a frecuencias menores a 1 Hz también fue observado por Epelboin y colaboradores [5] en un baño tipo watts y es atribuida a la adsorción de la especie monovalente $(\text{NiOH})_{\text{ads}}$, la cual juega un rol importante como especie intermediaria en el mecanismo de electrodeposición de Ni. De acuerdo con este mecanismo la reducción de H^+ y de Ni^{+2} ocurren simultáneamente presentándose las siguientes reacciones:



Los espectros de impedancia mostrados en la figura A.4 indican que el proceso de electrodeposición de Ni precede de por lo menos un proceso de adsorción, indicado por la presencia del bucle inductivo a bajas frecuencias. Este es un indicativo que el mecanismo de electrodeposición de Ni a partir de una disolución con sulfamatos puede ser muy similar al mecanismo propuesto por Epelboin para la electrodeposición de Ni a partir de una disolución de sales de sulfato y/o cloruros.

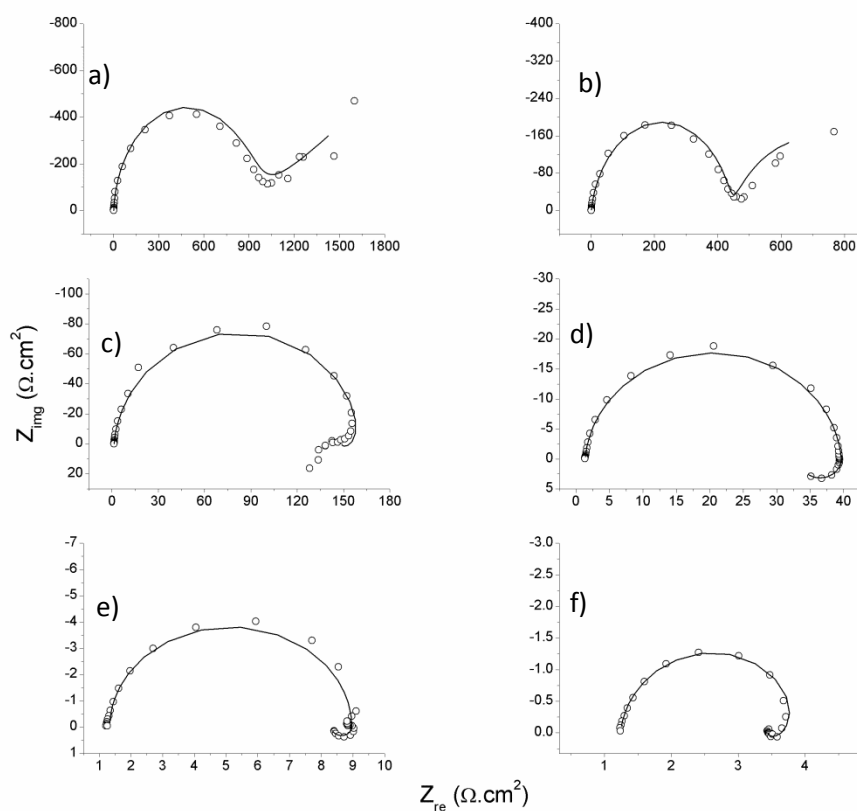


Figura A.4. Espectros de impedancia obtenidos en los puntos indicados de la figura A.3. Para una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ y 0.32 M de H_3BO_3 , a $\text{pH}=3$: a) -0.7 V, b) -0.80 V, c) -0.81, d) -0.85, e) -0.90 V, f) -1.0 V. Datos experimentales (O) y datos simulados a partir del circuito equivalente (—).

En la figura A.5 se muestran los espectros de impedancia obtenidos en una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$ y $\text{pH}=3$, sin la adición de H_3BO_3 . Los resultados obtenidos en el rango de potencial de -0.7 a -0.85 V (figuras A5a, A.5b y A.5c) muestran un comportamiento similar al obtenido en

presencia de ácido bórico, en este rango los espectros muestran un bucle capacitivo en el dominio de altas frecuencias atribuido a la carga de la doble capa y un bucle capacitivo en el dominio de bajas frecuencias debido al proceso de adsorción y/o reducción de hidrógeno, este último bucle capacitivo disminuye a medida que el potencial es más catódico. A diferencia de los resultados obtenidos en presencia de H_3BO_3 (mostrados en la figura A.4) el espectro obtenido a un potencial de -0.9 V muestra un comportamiento que evidencia la presencia de una película pasiva [7], la creación de esta capa pasiva puede ser debido a la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ sobre la superficie del electrodo. La formación de este compuesto puede ser generada por un incremento de pH sobre la superficie como resultado de la reacción de reducción de H^+ y ha sido reportado por otros investigadores [1].

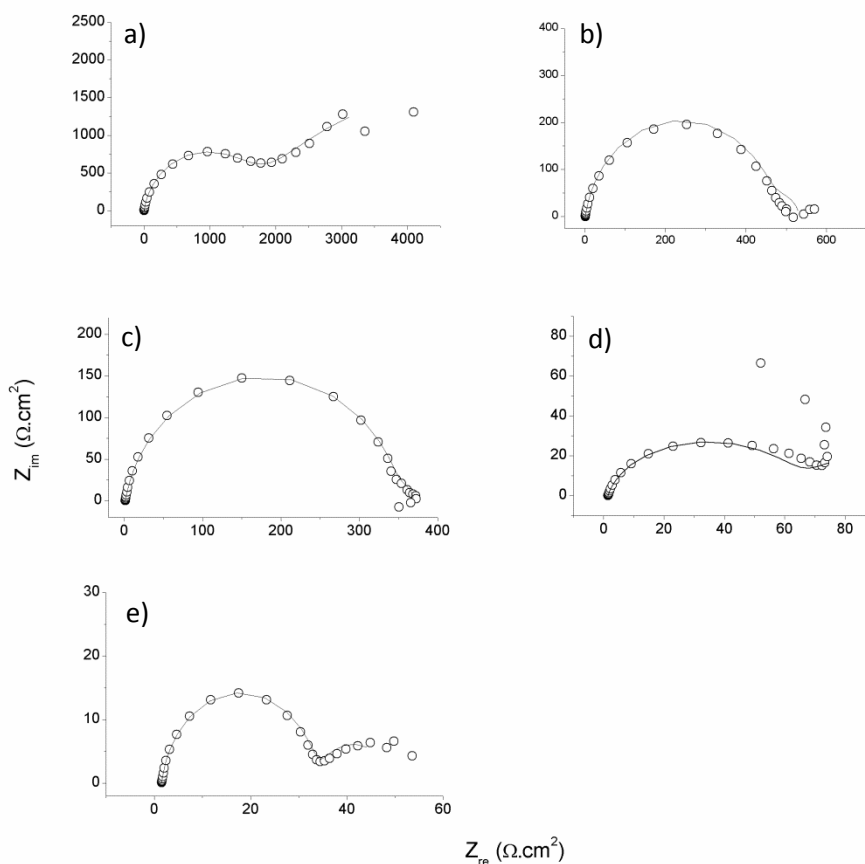


Figura A.5 Espectros de impedancia obtenidos a diferentes potenciales, para una disolución con 0.58 M de NH_2HSO_3 , 0.57 M de $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2$, a $\text{pH}=3$: a) -0.7 V , b) -0.80 V , c) -0.85 V , d) -0.9 V y e) -1.0 V . Datos experimentales (O) y datos simulados a partir del circuito equivalente (—).

Los espectros de impedancia obtenidos en presencia y en ausencia de H_3BO_3 pueden ser simulados empleando los circuitos equivalentes mostrados en la figura A.6, en cada caso se indica el rango de potencial en el que se empleo el circuito correspondiente.

Los parámetros del circuito equivalente fueron obtenidos mediante el empleo del software Zview y en la tabla A.1 se muestran los parámetros más relevantes (R_s , R_{tc} y C_{dl}). En esta tabla podemos observar que el valor de la resistencia de la disolución (R_s) no varía significativamente ($1.4 \pm 0.13 \Omega \cdot cm^2$) y permanece prácticamente constante para todos los casos, indicando buena correlación de los datos obtenidos. Comparando los datos de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), podemos observar que para los experimentos realizados a $-0.7 V$ y $-0.80 V$ estos valores son ligeramente más altos cuando se emplea una disolución de Ni sin ácido bórico y esta diferencia es más significativa a potenciales más catódicos. A partir de $-0.85 V$ la resistencia a la transferencia de carga es mayor en un orden de magnitud para la disolución sin H_3BO_3 , comparada con los valores obtenidos en presencia H_3BO_3 . Precisamente este comportamiento se presenta el rango donde las etapas de adsorción y/o reducción de Ni son predominantes en el proceso, indicando que este incremento en la resistencia a la transferencia de carga puede ser debido a la formación de una capa pasiva de $Ni(OH)_2$, este proceso es favorecido en ausencia de ácido bórico.

Los valores de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) también son mayores cuando se emplea una disolución sin ácido bórico, estos resultados son congruentes con los reportados por M. Holm and T. J. O'Keefe quienes sugieren que en condiciones no ideales la formación de una capa de $Ni(OH)_2$ inhibe o interfiere con la reducción de Ni, obteniendo un depósito de Ni con baja calidad y esto corresponde con la presencia de un bucle capacitivo con un valor elevado de la capacitancia ($38 mF/cm^2$) en los espectros de impedancia [6].

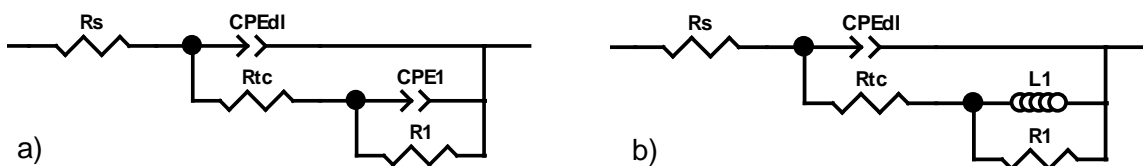


Figura A.6 Circuitos equivalentes empleados para simulación de los espectros de impedancia obtenidos en disoluciones de Ni con y sin ácido bórico: a) Empleado para todos los experimentos realizados en disoluciones sin H_3BO_3 y para los espectros obtenidos a -0.7 V y -0.80 V en una disolución con H_3BO_3 , b) utilizado para los experimentos realizados a -0.85 , -0.90 y -1.0 V en una disolución con H_3BO_3 .

Potencial (V)	Con bórico			Sin bórico		
	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
-0.70	1.4	1189.6	53.64	1.4	1393.2	133.45
-0.80	1.3	440.4	87.62	1.5	476.1	248.52
-0.85	1.4	38	100.13	1.6	352.3	295.91
-0.90	1.2	7.1	79.74	1.5	64.6	992.36
-1.00	1.2	2.2	200.03	1.5	32.7	308.42

Tabla A.1. Parámetros obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente para espectros de impedancia obtenidos empleando una disolución de Ni con H_3BO_3 (0.32 M) y sin H_3BO_3

Para distinguir la contribución del Ni con respecto a la reacción de reducción de hidrogeno se realizó la medición de impedancia en una disolución de ácido sulfámico en ausencia de sales de Ni, los resultados obtenidos se muestran en la figura 7. El comportamiento de estos espectros de impedancia es similar en el rango de potencial estudiado, solo se puede observar que los valores de impedancia disminuyen a medida que el potencial es más catódico, esto indica que el mismo proceso es predominante en este intervalo de potencial. Este proceso puede ser la reacción de adsorción y/o reducción de H^+ .

A diferencia de los espectros de impedancia obtenidos en presencia de Ni, en estos resultados (ver fig. A.7) podemos observar la presencia de dos bucles capacitivos en el dominio de bajas frecuencias, un comportamiento similar fue observado por Y. Tsuru y colaboradores en los espectros de impedancia obtenidos

empleando una disolución de Na_2SO_4 con un $\text{pH}= 3$ [7]. La presencia de estos bucles capacitivos a bajas frecuencias puede ser correspondiente a las etapas adsorción y reducción de H^+ o que además de la reacción de reducción de H^+ se presenta un proceso relacionado con adsorción del ácido sulfámico sobre la superficie del electrodo.

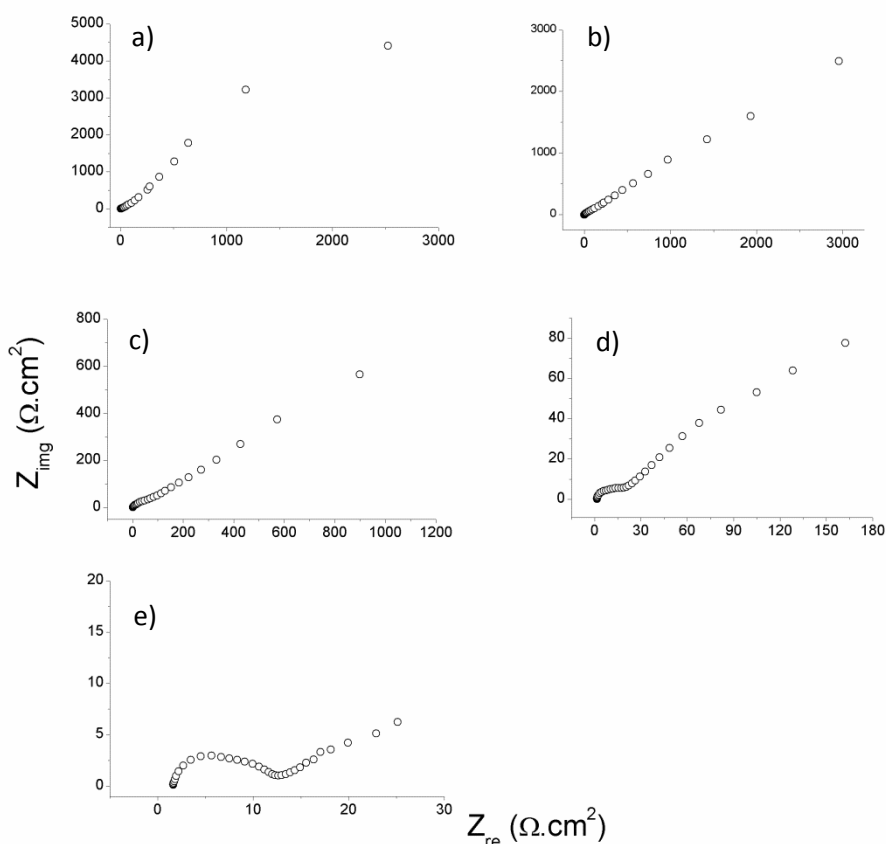


Figura A.7 Espectros de impedancia obtenidos a diferentes potenciales, para una disolución de NH_2HSO_3 0.58 M, a $\text{pH}=3$: a) -0.7 V, b) -0.80 V, c) -0.85 V, d) -0.9 V y e) -1.0 V.

Al.3 Conclusiones

El ácido bórico se puede adsorber sobre la superficie del cátodo durante el proceso de reducción de Ni a partir de un baño de sulfamatos.

La adsorción de H_3BO_3 puede bloquear sitios activos de la superficie del cátodo y disminuir la reacción de reducción de hidrógeno, evitando así el incremento del pH sobre la superficie del cátodo.

Cuando se tiene una disolución de Ni sin la adición de ácido bórico se presenta un incremento local del pH, debido a la reacción de reducción de hidrógeno, esto favorece la formación de Ni(OH)_2 sobre la superficie del electrodo.

La formación de Ni(OH)_2 sobre la superficie del cátodo afecta considerablemente el proceso de reducción de Ni obteniendo un depósito de menor calidad

Al.4 Referencias

1. K. D. Song, K. B. Kim, S. H. Han, H. K. Lee, *Electrochemistry Communications* 5 (2003) 460–466
2. Y.P. Lin, J.R. Selman, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1299-1303
3. F. J. Fabri Miranda, O. E. Barciab, O. R. Mattosc, R. Wuart, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 3449-3457
4. A.P. Ordine, S.L. Díaz, I.C.P Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrochimica Acta* 51 (2006)1480-1486
5. I. Epelboin, M. Jousseilin, R. Wuart, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 119 (1981) 62-71
6. M. Holm, T. J. O'Keefe, *Journal of Applied Electrochemistry* 30 (2000) 1125-1132
7. Y. Tsuru, M. Nomura, F. R. Foulkes, *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 629–634

Anexo II

Mojabilidad (ángulo de contacto) y caracterización [1]

El concepto de la tensión superficial también gobierna el fenómeno de la humectabilidad (mojabilidad). Este fenómeno es muy importante en la producción de metales y su aplicación (soldadura, galvanizado, tratamientos electrolíticos, fragilización por metales líquidos, la adhesión de metal-polímero y las implicaciones de unión, etc.). También permite explicar el papel de líquidos tensoactivos sobre una superficie y de forma más general, explicar el efecto Reh binder.

Cuando una gota de un líquido dado se deposita sobre la superficie de un sólido, se propaga y adopta una configuración de equilibrio (figura A.8). El ángulo θ , de dicho contacto, es el resultado del equilibrio de las tensiones de las tres interfaces sólido/líquido (γ_{SL}), líquido/vapor (γ_{LV}) y sólido/vapor (γ_{SV}); estas cantidades están relacionadas entre sí por la relación de Young:

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{A.6}$$

Donde:

θ = Angulo de contacto

γ_{LV} = Tensión superficial entre el líquido y el vapor

γ_{SV} = Tensión superficial entre el sólido y el vapor

γ_{SL} = Tensión superficial entre el sólido y el líquido

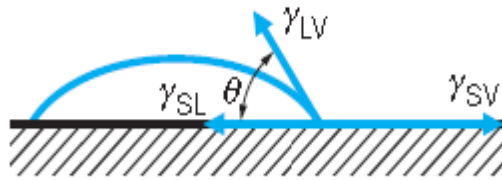


Figura A.8 Equilibrio de una gota de líquido colocada sobre un sólido

Cuatro casos se pueden presentar:

- a) El líquido se extiende espontáneamente y la mojabilidad es perfecta: $\theta = 0$
- b) La mojabilidad es buena: $0 < \theta < 90^\circ$
- c) La mojabilidad es mala: $90^\circ < \theta < 180^\circ$
- d) No hay mojabilidad: $\theta = 180^\circ$

La energía liberada durante el esparcimiento de la gota es función del ángulo de contacto θ . El trabajo requerido (por unidad de área de la superficie) para separar, de una manera reversible, el sólido del líquido se expresa por:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad \text{A.7}$$

Combinando la ecuación (A.7) con la ecuación de Young (A.6), se obtiene la expresión Young-Dupré:

$$\cos \theta = W_{SL} / \gamma_{LV} - 1 \quad \text{A.8}$$

Esta ecuación A.8 muestra que los resultados de mojabilidad es el resultado de la competencia entre, por una parte, la cohesión traducida por la tensión superficial γ_{LV} y, por otra parte, la atracción de los átomos del líquido por el sólido, expresado por energía de adherencia sólido/líquido W_{SL} .

All.1 Determinación de la mojabilidad

De lo anterior se deduce que la determinación de la mojabilidad se reduce a la medición del ángulo de contacto θ . Existen dos tipos de métodos para esta medición: el método estático y el método dinámico.

All.1.1 Método estático

En este procedimiento, por una mira óptica, se determina directamente el ángulo de contacto θ de una gota de un líquido depositado cuidadosamente sobre la superficie del material sólido en cuestión. Para aumentar la precisión de la medición se realiza una proyección óptica sobre una pantalla plana. Este método es muy sencillo de utilizar, pero las mediciones se deben repetir para obtener un valor medio, debido a la dispersión causada por la rugosidad de la superficie y por heterogeneidades ya sea de estructura o de composición química. Este método, utilizado industrialmente, permite tener información práctica sobre la propiedad de la superficie; también se implementa en la preparación para la caracterización de superficies refractarias en contacto con metales líquidos y para estimar los riesgos potenciales reactividad entre el sólido y el líquido, un fenómeno que causa el ensuciamiento de hornos industriales o dispositivos con un embalaje.

All.1.2 Método dinámico

All.1.2.1 Método del tensiómetro (método de Wilhemly)

Está basado en su principio, consiste en sumergir y emerger sucesivamente una muestra sólida en el líquido y en medir la fuerza F ejercida sobre el brazo de una balanza, en función de la depresión d (Figura A.9). Esta fuerza F está dada por:

$$F = \gamma_{LV} \cdot \tau \cdot \cos \theta \quad A.9$$

Donde:

γ_{LV} = tensión superficial del líquido en el aire

τ = perímetro de la muestra.

Sin embargo, esto es equivalente a suponer que el sistema está en equilibrio, lo cual es cierto en una primera aproximación, ya que la velocidad relativa entre el sólido y el líquido es baja ($<1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$). De hecho, la fuerza medida es disminuida debido al peso “ p ” aparente de la muestra en el aire:

$$F = \gamma_{LV} \cdot \tau \cdot \cos \theta - p = \gamma_{LV} \cdot \tau \cdot \cos \theta - \rho \cdot S \cdot \tau \cdot g \quad A.10$$

Donde:

ρ = densidad del sólido,

S = área de superficie en contacto,

g = aceleración de la gravedad.

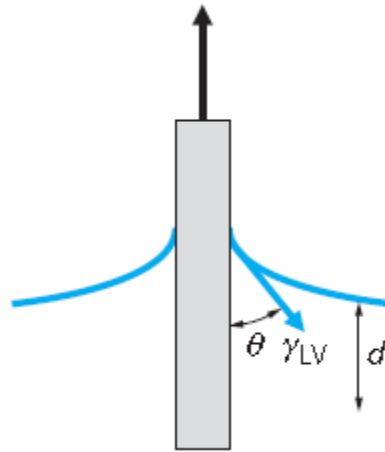


Figura A.9 Principio de medición de la tensión superficial por el método del tensiómetro

All. 1.2.2 Método de la balanza menisco-gráfica

Es un método utilizado ampliamente en la industria para controlar la mojabilidad durante las operaciones de tratamiento de superficies de productos planos, por ejemplo durante la inmersión en metales líquidos. Este método consiste en sumergir, de forma rápida, una muestra plana en un baño de metal líquido, a una temperatura específica, hasta una profundidad controlada, a continuación se mide la fuerza resultante como una función del tiempo, con la ayuda de una balanza (Figura A.10). Una vez más, se debe deducir esta resultante (F_R) del peso aparente de la muestra en el aire. Esta técnica se aplica en el caso de galvanizado de acero, ofreciendo la siguiente información:

La tensión interfacial:

$$\gamma_{LV} = F_R \cdot g/t \quad \text{A.11}$$

El ángulo de contacto

$$\cos\theta = (F_{\max} + \rho \cdot g \cdot S \cdot d)/l \cdot \gamma_{LV} \quad \text{A.12}$$

La velocidad de mojabilidad

$$d\theta / dt = 180 - \arccos [(F_3 + \rho \cdot S \cdot d) / F_R] \quad A.13$$

Donde:

S = área de la sección

ρ = densidad del líquido

d = profundidad de inmersión

ι = perímetro del sólido

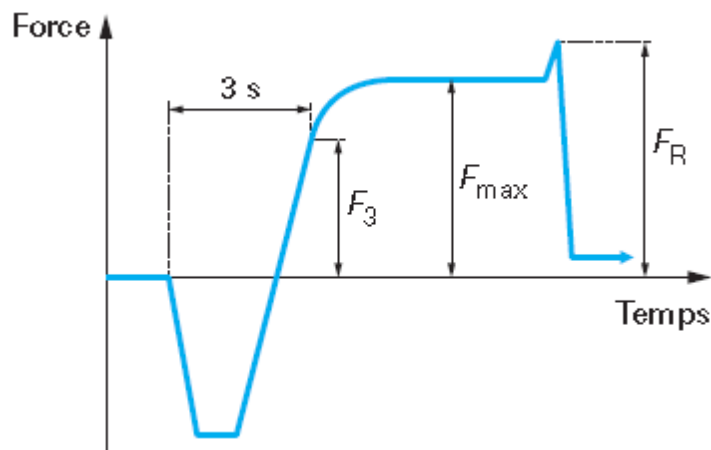


Figura A.10 Monitoreo, en función del tiempo, de la fuerza ejercida en una placa de acero sumergido en un baño de zinc (método balanza menisco-gráfica)

Este método permite seguir la reactividad entre el acero y el cinc fundido y para tener en cuenta la influencia de los elementos de adición en el baño.

All.2 Referencias

1. G. Béranger, H. Mazille, Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés [M 1425], Traitements des métaux, Techniques de l'Ingénieur (2005)