



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICÓLAS
DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN METALURGIA Y MATERIALES

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

**PROPIEDADES AL DESGASTE Y CORROSIÓN DE ALEACIONES BASE Ni
OBTENIDAS POR DEPOSITACIÓN QUÍMICA**

**Tesis que para obtener el grado de:
Doctor en ciencias en metalurgia y ciencias de los materiales**

**PRESENTA:
M.C JOSEFINA GARCÍA GUERRA**

**ASESOR:
DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO**

Morelia Michoacán, Marzo del 2015

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada quiero agradecer a dios por darme fortaleza y la paciencia que necesite para llegar hasta aquí y poder lograr esta meta.

Agradezco sobre todo a mis padres por que sin ellos no hubiera sido posible continuar con mis estudios así como por su paciencia y apoyo incondicional.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su apoyo económico para llevar a cabo este proyecto.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por el apoyo brindado para la realización de este trabajo. De igual manera agradezco el otorgamiento de recursos PIFI al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH para generación de infraestructura, gastos de mantenimiento y movilidad. Así mismo agradezco al IIM por permitirme el uso de sus instalaciones para llevar a cabo la presente investigación.

Especialmente agradezco a los técnicos: Sr Francisco Solorio, Sra Vicky y Dr Ariosto, mil gracias por su paciencia y consejos que me brindaron. Al Dr José Lemus y al Dr Víctor López Morelos, por el apoyo durante mi estadía en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, a todos gracias..

A mi asesor, Dr. Carlos A. León Patiño por todo el apoyo brindado en este tiempo, gracias por toda su ayuda que me brindó y por motivar mi desarrollo en el campo de la investigación.

Al Instituto Mexicano del petróleo (IMP), departamento de corrosión por las facilidades otorgadas para el uso del equipo potenciostato (Parstat 2263), especialmente a los Doctores Marco Antonio Espinoza y Antonio Contreras.

Al Instituto de investigaciones nucleares (ININ), especialmente al Dr Carlos Arganis por la asesoría brindada para la comprensión e interpretación de los resultados de corrosión.

Al centro de investigación de corrosión de la Universidad de Campeche (CICORR) especialmente a los doctores Jorge González y Esteban Ochoa por su colaboración en la interpretación y comprensión de los resultados de las pruebas electroquímicas y el apoyo recibido en la estancia de trabajo en su institución.

Al Instituto de física de la UNAM (IFUNAM) por las facilidades otorgadas para el uso del microscopio electrónico de transmisión (CX100), especialmente al Dr José Reyes Gasga por la asesoría brindada en la interpretación de resultados.

Al Departamento de Posgrado del Instituto Tecnológico de Morelia a través de la M.C María Lourdes Mondragón por las facilidades otorgadas para el uso del microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-840A).

Al departamento de materiales de la universidad de Sheffield, UK por las facilidades otorgadas para el uso de los equipos tribometer linear reciprocating sliding wear (Amber Instrument LTD) y perfilómetro (Dektak Veeco 150), especialmente a los doctores Allan Matthew y Adrian Leyland por su colaboración y apoyo recibido en la estancia de trabajo realizada en su institución.

Muy especialmente agradezco a los sinodales revisores de esta tesis: Dra María Eugenia de la Salud Contreras García, Dr Ariosto Medina Flores, Dr Arnoldo Bedolla Jacuinde, Dr Egberto Bedolla Becerril, Dr Marco Antonio Espinoza Medina y al Dr Carlos Alberto León Patiño, por su colaboración en la revisión de la tesis y sus muy atinados consejos que ayudaron a elevar la calidad del texto.

A quienes directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de este trabajo de investigación les digo gracias.

DEDICATORIA

A quien me permitió estar en este maravilloso caos, reír de las tristezas y llorar las felicidades.

Por ti tengo lo que más amo en el mundo: mi familia (mis padres, hermanas y sobrinos) y mis hijos (José Luis y Carolina Montserrat).

Para ti: mil gracias Dios.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	ii
DEDICATORIA.....	iv
INDICE DE FIGURAS.....	ix
INDICE DE TABLAS.....	xiv
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
CAPÍTULO I.....	3
INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	5
1.2 OBJETIVOS PARTICULARES.....	5
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	7
1.4 HIPÓTESIS.....	8
CAPÍTULO II.....	9
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Depositación autocatalítica.....	9
2.2 Depositación autocatalítica de Níquel (electroless nickel plating).....	11
2.2.1 Formulación de un baño de níquel autocatalítico.....	12
2.2.2 Efecto de la temperatura y pH sobre la velocidad de deposición.....	15
2.3 Aplicaciones de los depósitos Ni-P.....	16
2.4 Propiedades físicas de los depósitos auto-catalíticos de níquel.....	20
2.4.1 Micro-estructura.....	20
2.4.2 Dureza.....	25
2.5 Resistencia al desgaste de recubrimientos Ni-P y Ni-P-X.....	29
2.5.1 Depósitos compósitos.....	32
2.6 Resistencia a la corrosión de recubrimientos Ni-P y Ni-P-X.....	37
CAPÍTULO III.....	46
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Materias primas.....	47
3.1.1 Sustratos de acero.....	47
3.1.2 Polvos de alúmina.....	48

3.2 Acondicionamiento de la superficie de los sustratos.....	49
3.3 Preparación de los baños metálicos de níquel.....	50
3.4 Caracterización de los depósitos en la condición de recién depositados.....	51
3.4.1 Análisis de espectroscopia (ICP).....	51
3.4.2 Determinación del contenido de alúmina en los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃	52
3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	52
3.4.4 Determinación del espesor por pruebas de perfilometría.....	52
3.4.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	53
3.4.6 Ensayo de adhesión.....	53
3.4.7 Microscopia electrónica de transmisión.....	54
3.4.8 Difracción de rayos X de haz rasante.....	55
3.4.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	55
3.4.10 Tratamiento térmico de cristalización.....	55
3.5 Caracterización de los depósitos tratados térmicamente.....	56
3.5.1 Difracción de rayos X (XRD).....	56
3.5.2 Microdureza.....	56
3.5.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	57
3.6 Técnicas electroquímicas.....	57
3.6.1 Preparación de las probetas metálicas.....	57
3.6.2 Celda electroquímica.....	57
3.6.3 Curvas de polarización.....	58
3.6.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.....	59
3.7 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión.....	59
3.7.1 Comportamiento tribológico.....	59
3.7.2 Caracterización de las probetas sometidas a desgaste.....	60
CAPÍTULO IV.....	62
RESULTADOS	62
ESTRUCTURA Y ADHESIÓN DE LOS DEPÓSITOS Ni-P Y Ni-P-Al ₂ O ₃	62
4.1 Depositación autocatalítica.....	62
4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	64
4.3 Técnica de perfilometría para determinar el espesor de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-	

Al ₂ O ₃	71
4.4 Técnica VDI-3198 para evaluar la adhesión de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ ...	73
4.5 Estructura de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	75
4.6 Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	77
4.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	79
4.7.1 Evaluación de la cinética del proceso de cristalización de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	84
4.8 Dureza de los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al ₂ O ₃ recién aplicados.....	90
4.8.1 Tratamiento térmico de depósitos binarios Ni-9.3P.....	91
4.8.1.1 Tratamiento térmico a 100°C y 200°C.....	91
4.8.1.2 Tratamiento térmico a 300°C.....	93
4.8.1.3 Tratamiento térmico de Ni-9.3P a 400°C.....	96
4.9 Tratamiento térmico de depósitos compuestos Ni-P-Al ₂ O ₃	98
4.9.1 Tratamiento térmico a 100°C y 200°C.....	98
4.9.2 Tratamiento térmico a 300°C.....	100
4.9.3 Tratamiento térmico a 400°C.....	101
4.10 Microscopia electrónica de transmisión.....	104
4.10.1 Depósitos ternarios Ni-P-Al ₂ O ₃	106
4.11 Adhesión de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados térmicamente.....	115
CAPÍTULO V.....	117
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS DEPÓSITOS AUTOCATALÍTICOS.....	117
5.1 Corrosión en recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ en su condición de recién depositados..	117
5.1.1 Diagramas Nyquist de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	125
5.1.2 Polarización potenciodinámica de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	133
5.2 Corrosión en recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados térmicamente.....	138
5.2.1 Polarización potenciodinámica de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃	138
5.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los depósitos Ni-9.3P.....	142
5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃	148
5.3 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión con y sin tratamiento térmico.....	154
5.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	154

5.3.2 Difracción de RX.....	163
CAPÍTULO VI.....	167
COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS DEPÓSITOS Ni-P Y Ni-P-Al ₂ O ₃	167
6.1 Rugosidad y coeficiente de fricción.....	167
6.2 Desgaste de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	175
6.3 Mecanismo de desgaste de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	180
CONCLUSIONES.....	190
TRABAJOS A FUTURO.....	193
ANEXO A.....	195
REFERENCIAS.....	199

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Actividad catalítica de metales (potenciales a 10^{-4} A/cm ²) para la oxidación de distintos reductores. E = potencial de reducción estándar de cada reductor.	10
Figura 2.2 Esquema del proceso autocatalítico suponiendo la reducción de un metal monovalente...	11
Figura 2.3. Efecto de la temperatura en la velocidad de deposición.....	15
Figura 3.4 Efecto del pH de la solución sobre la velocidad de reacción (a) y el contenido de fósforo en el depósito (b).....	16
Figura 2.5 Representación de una estructura de corto alcance (a) y una estructura cristalina (b).....	20
Figura 2.6 Diagrama del sistema Ni-P; a) condiciones de equilibrio; b) no equilibrio.....	22
Figura 2.7 imágenes TEM y patrones de difracción de un depósito Ni-1.5P. (a) Sin tratamiento térmico; (b) TT-350°C durante 5 min; (c) TT-350°C durante 45 min.....	24
Figura 2.8 Efecto del contenido de fósforo en la dureza de los depósitos Ni-P.....	25
Figura 2.9 Dureza HK en depósitos Ni-P, Ni-P-Cr y Ni-P-W con y sin TT.....	27
Figura 2.10 Dureza de los depósitos Ni-P-ZrO ₂ en función de la concentración de cerámico en el baño y la temperatura de tratamiento térmico.....	29
Figura 2.11 Clasificación de las técnicas de deposición de recubrimientos duros.....	29
Figura 2.12 Efecto del contenido de fósforo en la resistencia al desgaste.....	30
Figura 2.13 Efecto de la temperatura de TT en la resistencia al desgaste.....	32
Figura 2.14 Variación del coeficiente de fricción con respecto al tiempo en depósitos Ni-P y Ni-9.2P-4.23Mo ₂ S.....	35
Figura 2.15 Volumen de desgaste con respecto a la temperatura de TT.....	36
Figura 2.16 Efecto del contenido de fósforo en la velocidad de corrosión.....	39
Figura 2.17 Representación esquemática de la pasivación química de los depósitos Ni-P en un medio salino.....	41
Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	46
Figura 3.2 Dimensiones de los sustratos metálicos a depositar.....	47
Figura 3.3 a) Morfología y b) Distribución del tamaño de partículas de Al ₂ O ₃	48
Figura 3.4 Cortes transversales de sustratos con recubrimiento Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ en resina epóxica.....	53
Figura 3.5 Principio de la norma VDI 3198.....	54
Figura 3.6 Partes de la celda electrolítica empleada.....	58

Figura 3.7 Diagrama del equipo de desgaste empleado.....	60
Figura 4.1 Contenido de alúmina en los depósitos en función de la carga de partículas en la solución electrolítica.	64
Figura 4.2 Sustratos de acero API X-52 (a) y O1 (b) preparados con papel de SiC para su metalización. c) Análisis EDX correspondiente a un sustrato O1 sin recubrir.....	65
Figura 4.3 a) Depósito Ni-P recién aplicado; b) Sección transversal y c) EDX.....	66
Figura 4.4 a) Sección transversal del depósito Ni-9.3P; b) Ilustración esquemática del proceso de depositación.....	67
Figura 4.5 Imagen SEM del depósito Ni-P-8.3 Al ₂ O ₃	68
Figura 4.6 Imagen SEM de los depósitos; a) Ni-9.0P-8.3 Al ₂ O ₃ ; b) Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃ ; c) Ni-7.9P-14.6Al ₂ O ₃ y d) EDX- Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	69
Figura 4.7 Sección transversal de depósitos: a) Ni-8.3P-18.2 Al ₂ O ₃ b) Ni-7.9P-14.6Al ₂ O ₃ y c) Ni-7.3P-10.1Al ₂ O ₃	70
Figura 4.8 Velocidad de depositación Vs carga de alúmina en la solución electrolítica.....	71
Figura 4.9 Imágenes obtenidas por microscopia de barrido de los depósitos, a) Ni-9P, b) Ni-P-8.3Al ₂ O ₃ y c) Ni-P-18.2 %vol Al ₂ O ₃	73
Figura 4.10 Difractogramas de haz rasante de: (a) Acero base; b) Ni-P y Ni-P- Al ₂ O ₃	74
Figura 4.11 Imagen de campo claro de una muestra Ni-9.3P en la condición de recién depositado...	76
Figura 4.12 Imagen de campo oscuro de una zona parcialmente cristalina del depósito Ni-9.3P (a) y Patrón de difracción del depósito Ni-9.3P.....	77
Figura 4.13 Termogramas DSC de los recubrimientos Ni-P (a) y Ni-P-Al ₂ O ₃ (b y c).....	79
Figura 4.14 Grado de transformación del depósito Ni-9.3P(a) y Ni-P-Al ₂ O ₃ (b).....	82
Figura 4.15 Gráficos de $\ln [1/(1-f)]$ vs $\ln t-t_0$ de los depósitos Ni-9.3P(a) y ternarios Ni-P-Al ₂ O ₃	86
Figura 4.16 Difractogramas de los depósitos Ni-9.3P: a) 100°C; b) 200 °C.....	88
Figura 4.17 Aspecto superficial Ni-9.3P; 100 °C/60min; b) 200 °C/120min.....	92
Figura 4.18 Difractograma de los depósitos Ni-9.3P térmicamente tratados a 300 °C.....	93
Figura 4.19 Difractograma de los depósitos Ni-9.3P térmicamente tratados a 400 °C.....	94
Figura 4.20 Imagen SEM del depósito Ni-9.3P tratado a 400°C/1hr.....	96
Figura 4.21 Historial térmico de dureza para el depósito Ni-9.3P.....	97
Figura 4.23 Difractogramas de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ , a) 100 °C/60 min; b) 200 °C/120 min....	98
Figura 4.23 Difractogramas de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados a 300°C/60 min.....	99

Figura 4.24 Perfil de transformaciones de fase de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ a 400 °C	101
Figura 4.25 Imágenes SEM de los depósitos Ni-8.3P-18.02 Al ₂ O ₃ a: a) 400 °C, b)500°C.....	102
Figura 4.26 Gráfica de distribución de durezas respecto al contenido de partículas de alúmina y la temperatura de tratamiento térmico para los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃	103
Figura 4.27 Imagen campo claro del depósito Ni-9.3P (a); análisis EDX (b); Imagen HRTEM.....	104
Figura 4.28 a) Imagen de campo oscuro, y (b) patrón de difracción del depósito Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃ ...	106
Figura 4.29 a) Imagen de c-o de una zona parcialmente cristalina, y b) Patrón de difracción de electrones correspondiente. Depósito Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	107
Figura 4.30 a) Imagen de campo oscuro del precipitado Ni ₃ P. b) Patrón de difracción correspondiente.....	108
Figura 4.31 a) Imagen c-c; b) Imagen de c-o; c) Patrón de difracción correspondiente. Depósito Ni-8.2P-18.3Al ₂ O ₃	109
Figura 4.32 Imagen TEM campo oscuro (a) y Espectro EDX del depósito Ni-8.2P8.3Al ₂ O ₃	110
Figura 4.33 Imagen HRTEM (a) y patrón FTT del depósito Ni-8.2P-18.3Al ₂ O ₃	111
Figura 4.34 Imagen HRTEM (a) ; patrón FTT del depósito Ni-9.0P-8.3 Al ₂ O ₃ (b).....	112
Figura 4.35 Imágenes VDI-SEM de los depósitos, a) Ni-9.3P, b) Ni-8.3P-8.3Al ₂ O ₃ y c) Ni-8.9P-18.3Al ₂ O ₃	113
Figura 5.1 Curvas de polarización de recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ a pH's de: a) 5.0 y b) 8.4	116
Figura 5.2 Diagramas esquemáticos de Pourbaix empleando un electrodo de referencia de hidrógeno para el sistema: a)Fe//agua y b)Ni/Agua. (SHE).....	119
Figura 5.3 Densidad de corriente respecto a la cantidad de partículas de alúmina en el baño electrolítico.....	123
Figura 5.4 Curvas de impedancia Nyquist y Bode de los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al ₂ O ₃ a pH de: a) y c) 5.0 y b) 8.4.....	124
Figura 5.5 Circuito eléctrico equivalente Randles con un elemento de fase constante.....	128
Figura 5.6 Valores de Rp Vs contenido de Al ₂ O ₃ en el baño electrolítico.....	129
Figura 5.7 Constante de tiempo τ en función del contenido de alúmina en el baño electrolítico.....	130
Figura 5.8 Curvas potenciodinámicas de los depósitos Ni-P a pH 8.4 (a) y pH 5.0 (b).....	133
Figura 5.9 Comportamiento de la constante de tiempo en función de la temperatura de tratamiento	

térmico de los recubrimientos Ni-9.3P ⁺	135
Figura 5.10 Curvas Tafel de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ en una solución de agua de mar.....	138
Figura 5.11 Densidad de corriente de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	140
Figura 5.12 Diagramas de Nyquist para los depósitos: Ni-9.3P y Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	141
Figura 5.13 Comportamiento de la Rp en los depósitos Ni-P con respecto a la T de TT.....	143
Figura 5.14 Imágenes SEM del depósito Ni-P a) STT y b) 400°C.....	146
Figura 5.15 Comportamiento de la constante de tiempo en función de la temperatura de tratamiento térmico.....	147
Figura 5.16 Diagramas Nyquist de los depósitos Ni-9P-8.3Al ₂ O ₃ y Ni-8.2P-Al ₂ O ₃	147
Figura 5.17 Imágenes SEM del depósito Ni-9P-8.3% Al ₂ O ₃ a) STT y b) a 400°C.....	149
Figura 5.18 Constante de tiempo del capacitor con respecto a la T en medio ácido.....	152
Figura 5.19 Constante de tiempo K _t del capacitor con respecto a la T en medio alcalino.....	153
Figura 5.20 Superficie del acero API X-52 después de las pruebas electroquímicas: a y b) pH 5.0; c) y d) pH 8.4.....	154
Figura 5. 21 Superficie de los depósitos Ni-9.3P después del ensayo electroquímico: a y b) pH 5.0; c) y d) pH 8.4.....	155
Figura 5.22 Superficie de los depósitos Ni-9.3P-8.3 Al ₂ O ₃ después del ensayo electroquímico a pH 5.0 a diferentes magnificaciones.....	158
Figura 5.23 Superficies dañadas y grietas manifestadas en muestras corroídas. a) Ni-9.3P a pH 5.0. b),c) y d) Ni-P-Al ₂ O ₃ con 18.3, 10.1 y 8.3 %vol. de partículas de alúmina a pH 8.4 y 5 respectivamente.....	158
Figura 5.24 Esquema del mecanismo de corrosión uniforme y picado en sistemas Niquelados: a) adsorción de aniones; b) formación de especies solubles de Ni y oxidación del sustrato.....	159
Figura 5.25 a) Recubrimiento Ni-9.3P/100°C, b) Recubrimiento Ni-9.3P 500°C.....	160
Figura 5.26 Superficie dañada de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ con 18.3 % vol. de partículas cerámicas a pH 8.4.....	161
Figura 5.27 Grietas manifestadas en muestras corroídas. a) Ni-9.3P a pH 5.0. b) Ni-8.3P-18.3Al ₂ O ₃ a pH.....	162
Figura 5.28 Difractograma XRD de acero API X-52 sometido al proceso de corrosión.....	162
Figura 5.29 DRX de los depósitos Ni-9.3P (a) y Ni-P-Al ₂ O ₃ (b) 8.3% vol (pH 5.0) y c) 18.3%vol (pH 8.4), antes y después de ser sometidos al medio corrosivo.....	164

Figura 5.30 DRX de los depósitos Ni-9.3P (a) y Ni-P-Al ₂ O ₃ (b) 8.3% vol (pH 5.0) y c) 18.3%vol (pH 8.4) después de ser sometidos al medio corrosivo	165
Figura 6.1 Imágenes AFM de sustratos de acero O1 (a); Ni-9.3P (b) y Ni-7.3P-10.1 Al ₂ O ₃	166
Figura 6.2 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de desplazamiento del depósito Ni-9.3P a cargas de 5, 10 y 15N	169
Figura 6.3 Evolución de COF con respecto a la distancia de deslizamiento de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al ₂ O ₃ y Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃ a una carga de 5N.....	172
Figura 6.4 Comportamiento del coeficiente velocidad de desgaste, K, de depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ respecto a la temperatura de tratamiento térmico a diferentes cargas a)5N, b)10N y c)15N.....	173
Figura 6.5 Huella de desgaste del sustrato O1 (a-b) y análisis EDX de la región A (c).....	179
Figura 6.6 Huella de desgaste del sustrato O1 (a-b), depósito Ni-9.3P: (a-c)5N, (b-d) 15N y (b, e y f)EDX de las figuras (b y f).....	181
Figura 6.7 Huella de desgaste del depósito Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃ : (a-b) 15N y (c) detalles de la figura 7a y d) EDX de la fig 7c.....	183
Figura 6.8 Superficie desgastada de los depósitos Ni-P (a) y Ni-9P-8.3Al ₂ O ₃ (b).....	185
Figura. 6.9 (a y b) perfiles observados de la huella de desgaste de los diferentes depósitos a 5 y 15N; c) perfiles del depósito Ni-9.3P a diferente temperatura de tratamiento.....	186
Figura A1 Método de extrapolación de Tafel.....	188
Figura A2 Curvas características de los posibles casos en la región anódica.....	195
Figura A3 Diagramas de Nyquist(a), diagramas de Bode en función de Z (b).....	198

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Propiedades de los depósitos Ni-P en función de su contenido de fósforo.....	12
Tabla 2.2 Características de algunos agentes reductores.....	13
Tabla 2.3 Aplicaciones de los depósitos de níquel autocatalíticos.....	18
Tabla 2.4 Dureza de depósitos Ni-P y Ni-P-X	26
Tabla 2.5 Valores promedio de coeficiente de desgaste y fricción.....	34
Tabla 2.6 Valores de coeficiente de desgaste y COF del depósito Ni-P-SiO ₂	37
Tabla 2.7 Velocidad de corrosión de depósitos Ni-P en medios corrosivos.....	38
Tabla 2.8 Corrosión de Ni-P y compósitos Ni-P-X en solución de NaCl 3.5%.....	41
Tabla 2.9 Resultados de corrosión del depósito Ni-P-Sn-Cu obtenidos por Zhang Bangwei.....	44
Tabla 3.1 Composición química de los sustratos O1 y API X-52 (% en peso).....	47
Tabla 3.2 Propiedades físicas y mecánicas de los sustratos O1 y API-X52.....	48
Tabla 3.3 Contenido de fosforo en los depósitos Ni-P en función de los gramos de agente reductor empleado.....	50
Tabla 3.4 Composición del baño químico en depositación de películas Ni-P.....	51
Tabla 3.5 Ciclos térmicos empleados en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	56
Tabla 3.6 Composición química del agua de mar; norma ASTM D 1141-98.....	58
Tabla 4.1 Características de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	62
Tabla 4.3 Valores promedio de espesor de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	72
Tabla 4.4 Temperaturas de transformación de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	84
Tabla 4.5 HV _{0,1} de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	90
Tabla 4.6 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-9.3P tratados a 300°C.....	95
Tabla 4.7 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-9.3P tratados a 400°C.....	96
Tabla 4.8 HV _{0,1} de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados a 100 °C/60 min y 200 °C/120 min.....	100
Tabla 4.9 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados a 300 °C/60 min.....	101
Tabla 4.10 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-P-Al ₂ O ₃ tratados a 400 °C/60 min.....	102
Tabla 4.11 Composición experimental EDX y teórica del compuesto Ni ₃ P.....	111
Tabla 4.12 Fases cristalinas presentes en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃ en función de la cantidad de partículas de alúmina y concentración de fósforo en el depósito.....	114
Tabla 5.1 Parámetros electrolíticos EIS de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al ₂ O ₃	129

Tabla 5.2 Parámetros electroquímicos de los depósitos Ni-P con y sin TT.....	144
Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos de los recubrimientos Ni-P-Al ₂ O ₃	149
Tabla 6.1 Coeficientes de rugosidad determinados por AFM.....	157
Tabla 6.2 Coeficientes de fricción de los depósitos binarios y ternarios a diferentes cargas de 5, 10 y 15N.....	175
Tabla 6.3 Valores de dureza y modulo elástico del recubrimiento Ni-9.3P.....	177

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron recubrimientos superficiales sobre sustratos de acero grado herramienta O1 y API X-52 consistentes de aleaciones binarias Ni-P y ternarias Ni-P-Al₂O₃ de alto contenido de fósforo ($\geq 9\%$ peso), por una técnica de depositación química no electrolítica empleando hipofosfito como agente reductor en condiciones controladas de pH=5.0 a temperatura de 90 °C. Logrando obtener recubrimientos amorfos de espesor homogéneo de 7 a 24 μm , con alto grado de adhesión estimada bajo la norma VDI 3198. Mediante la técnica de ICP se determinó que el contenido de fósforo en el recubrimiento binario Ni-P fue de 9.3% peso mientras que adicionando cantidades de alúmina en el orden de 5, 10, 15 y 20 g/L en la solución electrolítica, el contenido de fósforo disminuye a valores de 9.0, 8.3, 7.9 y 7.3 % peso respectivamente. La máxima co-depositación de partículas se obtuvo en cargas de cerámico de 10 g/L, concentración para la cual se logra un contenido de 18.2% vol en el depósito. De acuerdo al estudio cinético a temperaturas superiores a los 300°C, se presenta la cristalización de los recubrimientos; proceso que modifica la dureza de los recubrimientos. Así mismo, los resultados mostraron que la adición de partículas de alúmina y la disminución del contenido de fósforo en el depósito reduce el tiempo de inducción para la cristalización de fases Ni-P. A través de técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización se determinó que ambos recubrimientos Ni-9.3P y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ mejoran significativamente la resistencia a la corrosión y al desgaste de la superficie del acero base (API X-52 y O1) ya que actúan como barrera para la difusión del oxígeno hacia el sustrato y como lubricante natural.

Palabras clave: depositación autocatalítica, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, coeficiente de Archard, Espectroscopia de impedancia electroquímica.

ABSTRACT

The properties of nickel-based films are investigated for which surface coatings on substrates were synthesized grade O1 tool steel and API X-52 consistent binary Ni-P alloys and ternary Ni-P-Al₂O₃ high phosphorus content ($\geq 9\%$ weight). The coatings were synthesized by a chemical technique employing electroless deposition hypophosphite as a reducing agent under controlled conditions of pH = 5.0 and 90 °C, conditions which resulted in obtaining amorphous coatings of uniform thickness of approximately 7 μm and 24 μm . The adhesion of deposits, estimated under the VDI 3198 standard, showed films with a high degree of adhesion to the substrate and integration. By the technique of ICP was determined that the phosphorous content in the binary coating Ni-P was 9.3% weight while it adding amounts of alumina in the order of 5, 10, 15 and 20 g/L in the electrolyte solution, decreased the phosphorus content in the ternary deposits 9.0, 8.3, 7.9 and 7.3 wt% respectively, was observed that the maximum co-deposition of particle sizes was loads alumina 10 g/L, concentration at which a content is achieved 18.2% of the tank volume. The non-isothermal kinetics study showed that at temperatures greater than 300 °C crystallization of the coatings is achieved, process that modify the hardness of the coatings. Also the results showed that the addition of alumina particles and reduced phosphorus content in the tank reduces the induction time for crystallization of Ni-P phases. Through electrochemical techniques and electrochemical impedance spectroscopy polarization and reciprocal linear sliding technique, the corrosion and wear resistance was determined. Both coatings and Ni-9.3P Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ significantly improve the corrosion and wear resistance of the surface of the base steel (API X-52 and O1) and acting as a barrier to oxygen diffusion to the substrate and natural lubricant.

Key word: electroless deposition, corrosion resistance, wear resistance, Spectroscopy of electrochemical impedance (EIS), Archard coefficient.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La protección de superficies, es ahora reconocida como una tecnología de gran importancia para la eficiente explotación de materiales en la práctica ingenieril, y es una parte integral del diseño de procesos así como de la creación y síntesis de materiales avanzados y novedosos. La técnica de depositación autocatalítica de níquel es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación metaestable de espesor homogéneo del tipo Ni-P sin ninguna fuente exterior de corriente, ofreciendo soluciones técnicas excepcionales por sus inmejorables cualidades de dureza, resistencia al desgaste, al rozamiento, a la abrasión y a la corrosión. Los depósitos logrados mediante reducción autocatalítica consisten de aleaciones amorfas metaestables de Ni-P de espesor homogéneo y baja porosidad, lo que les confiere buena protección a la corrosión, entre otras muchas propiedades. [1-3]

Los recubrimientos metálicos de níquel son utilizados como películas multifuncionales debido a que poseen una combinación única de propiedades que satisfacen los requerimientos de diversas aplicaciones ingenieriles. Una propiedad importante para la mayoría de las aplicaciones industriales es la dureza, sobre todo en materiales que están sujetos a desgaste. Sin embargo la dureza no es la única propiedad que determina la resistencia al desgaste; diversos factores están estrechamente ligados a esta propiedad tales como modulo elástico, morfología y microestructura presente. Sin embargo la dureza de los depósitos Ni-P modificados depende fundamentalmente del grado de incorporación y dureza de las partículas en la matriz metálica; contenido de fósforo de la aleación depositada; y en gran medida, del tratamiento térmico recibido. Una opción para modificar las propiedades de estos recubrimientos es la codepositación de partículas duras o lubricantes tales como SiC, Al₂O₃ y PTFE, principalmente; la cantidad de partículas a codepositar varía en función de las características que se deseen para el recubrimiento final. [2]

Los recubrimientos Ni-P (especialmente con contenidos de fósforo >9wt%) son empleados en la protección de superficies metálicas como una medida para combatir la corrosión ya que actúan como una barrera protectora que protege al sustrato de ambientes corrosivos tales como ácidos, alcalinos y salmueras. Otras técnicas empleadas para el mismo fin incluyen el uso de elementos

de adición en aleaciones, como es el caso de los aceros inoxidable; así como el empleo de inhibidores que se adicionan a soluciones corrosivas para disminuir sus efectos, como sucede con los anticongelantes para radiadores en automóviles. Al igual que las propiedades de dureza, la habilidad anticorrosiva de los recubrimientos autocatalíticos de níquel es de gran interés. Sin embargo dichas propiedades dependen de diversos factores tales como: composición, estructura, pre-tratamiento del sustrato así como también del espesor de los depósitos y su tratamiento térmico.

En el presente trabajo se estudia la síntesis y caracterización de recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ sobre sustratos de acero grado herramienta O1 y sustratos de acero API X-52. De tal manera que para mostrar los resultados obtenidos en esta investigación, el material de esta tesis está dividido en 7 capítulos. El capítulo I presenta la introducción al tema, el capítulo II comprende la revisión bibliográfica en donde se muestra, la historia, el mecanismo y las propiedades de sistemas Ni-P y Ni-P-X. Así mismo, el capítulo III muestra las condiciones experimentales, los materiales empleados y todas las técnicas cualitativas y cuantitativas empleadas para caracterizar los recubrimientos obtenidos en el proyecto. Mientras que en el capítulo IV, entre otras cosas, se estudia la evolución de fases en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ sometidos a diferentes ciclos térmicos de cristalización, proceso que incrementa la dureza superficial por precipitación de partículas finas de compuestos Ni_xP_y dispersos homogéneamente en la matriz metálica de níquel. Es de principal interés conocer el efecto del contenido de alúmina en la precipitación de fases y asociar los cambios microestructurales de la matriz formada con sus propiedades de dureza. La caracterización del material incluye difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. Los capítulos V y VI muestran y discuten los resultados obtenidos de la caracterización, del comportamiento electroquímico y del comportamiento tribológico de los recubrimientos en estudio. Finalmente, el capítulo VII presenta las conclusiones obtenidas en este proyecto e incluye recomendaciones y trabajos futuros que se puedan realizar para complementar esta investigación.

1.1 OBJETIVO GENERAL

El principal objetivo de esta investigación fue obtener recubrimientos autocatalíticos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ por vía química sobre sustratos de acero O1 y API X-52, empleando la técnica de deposición autocatalítica, así como también evaluar y observar el efecto de la presencia de partículas cerámicas de alúmina y la aplicación de tratamientos térmicos en las propiedades de resistencia al desgaste y a la corrosión de los depósitos obtenidos.

1.2 OBJETIVOS PARTICULARES

Llevar a cabo el desarrollo de depósitos binarios y ternarios Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en sustratos metálicos de acero (O1 y API X-52) por una técnica de deposición química auto catalítica.

Caracterizar los recubrimientos obtenidos en su condición de recién depositados por técnicas de difracción de rayos X, ICP de masas, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica y perfilometría, evaluando el efecto de la adición de diferentes cantidades de partículas de alúmina en características de los depósitos tales como espesor, composición, morfología, estructura y adhesión.

Llevar a cabo la caracterización estructural de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en su condición de recién depositados a partir de la técnica de microscopia electrónica de transmisión, relacionando la microestructura formada con las propiedades encontradas en los depósitos.

Emplear la técnica de calorimetría de barrido (DSC) en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ para definir el rango de temperatura de cristalización de la matriz con objeto de determinar los ciclos de tratamiento térmico de los depósitos en orden de estudiar la evolución de fases y el efecto de la adición de partículas cerámicas en los cambios microestructurales de los diferentes recubrimientos en base a un estudio por difracción de rayos X.

Determinar la microdureza de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en su condición de recién depositados y térmicamente tratados, relacionando el efecto del contenido de partículas cerámicas e historial térmico con las propiedades de dureza y fases cristalinas presentes.

Determinar el efecto en la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ al variar la cantidad de partículas de alúmina en los depósitos empleando una solución corrosiva de agua de mar a pH 5.0 y 8.4. a partir de la técnica de curvas de polarización tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Caracterizar los recubrimientos sometidos a las pruebas electroquímicas, por técnicas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido para evaluar la morfología, fases presentes en los depósitos, y el tipo de corrosión producida en la superficie del acero API X-52 con y sin recubrimiento.

Llevar a cabo la evaluación del comportamiento tribológico de los depósitos Ni-9.3P, y Ni-P-Al₂O₃ con 8.3% y 18.2 % en volumen de cerámico, en su condición de recién depositados y tratados térmicamente a temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500 °C, para lograr correlacionar el efecto que tienen las adiciones de partículas de alúmina sobre las propiedades microestructurales y relacionarlas con sus propiedades al desgaste cuando son aplicados sobre sustratos de acero grado herramienta O1.

Caracterizar los recubrimientos sometidos a desgaste por técnicas de perfilometría, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido para evaluar la velocidad y el mecanismo de desgaste que se presenta en los depósitos

1.2 JUSTIFICACION

En la actualidad, el acero es una de las aleaciones metálicas de mayor importancia debido a sus propiedades de plasticidad y maleabilidad a elevada temperatura, que permiten transformar su forma y propiedades con gran facilidad, además diversos componentes y herramientas fabricadas de acero, tienen gran valor industrial en sistemas sujetos a desgaste y corrosión. Específicamente el acero API X-52 es ampliamente empleado en ductos que son el medio de transporte masivo de hidrocarburos en el mundo, sin embargo, el constante mantenimiento para evitar o disminuir la corrosión y el desgaste son uno de los mayores problemas que se presentan hoy en día, ya que las pérdidas económicas debidas al mantenimiento y reemplazo de piezas incrementan los costos de operación. Por tal motivo es de gran interés, la aplicación de recubrimientos metálicos superficiales, como una forma de mitigar o retardar el desgaste y la corrosión. En este contexto los depósitos de níquel autocatalíticos binarios Ni-P y ternarios Ni-P-X son empleados industrialmente como películas multifuncionales debido a que poseen una combinación única de propiedades que los hacen sobresalir en su resistencia a la corrosión y al desgaste. Además la facilidad para recubrir partes con espesor uniforme, no importando su tamaño ni su forma geométrica es una de sus propiedades apreciadas que ha hecho que gane gran aceptación en diversas aplicaciones industriales. Tomando en consideración que las propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste de los recubrimientos autocatalíticos Ni-P y Ni-P-X están sujetas principalmente a la composición química del recubrimiento y a la aplicación de tratamientos térmicos, entre otras propiedades, es necesario llevar a cabo una evaluación a partir de diversas técnicas de caracterización que permitan explicar y relacionar su desempeño bajo condiciones de ambientes corrosivos y de desgaste para relacionarlas con sus respectivas características de composición química y la microestructura de los recubrimientos.

1.3 HIPÓTESIS

Es posible obtener la protección de las superficies de los sustratos metálicos de acero O1 Y API-X-52 con películas metálicas Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ obtenidas por técnicas de deposición autocatalítica. Se Espera se incremente el desempeño de resistencia a la corrosión por su naturaleza amorfa así mismo su acción natural de lubricación generará un menor desgaste de la superficie. El uso de partículas cerámicas de α -Al₂O₃, le confiere mayor dureza y protección a medios corrosivos por las características propias del cerámico.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Depositación autocatalítica

El término *electroless metal plating* fue adoptado por Brenner y Riddell en 1946 [1] para describir un método de recubrimiento de sustratos metálicos con aleaciones de níquel o cobalto sin el empleo de una fuente externa de corriente eléctrica. La técnica de deposición, también denominada autocatalítica, puede ser definida como la deposición de iones metálicos a partir de la reducción de una solución por un mecanismo electroquímico de reacciones redox (óxido-reducción) en una superficie activa. [2] Los materiales de naturaleza no-metálica son sometidos a un proceso de activación por deposición de núcleos metálicos para poder ser utilizados como sustratos en la deposición autocatalítica. [3] Inicialmente la deposición ocurre en la superficie catalizada; posteriormente los primeros depósitos metálicos actúan como catalizador para la siguiente capa de recubrimiento hasta cubrir toda la superficie. Por eso es que a esta técnica se le puede describir utilizando el término auto catalítico. [2,3]

Los electrones requeridos por el proceso de reducción son provistos por agentes reductores, donde z electrones participan en la oxidación a $R^{(n+z)}$. Las ecuaciones generales de oxidación y reducción son:



A pesar de que la velocidad de deposición es lenta y el costo es mayor en comparación con los procesos electrolíticos, los depósitos autocatalíticos poseen excelentes propiedades físicas y químicas, obteniendo capas uniformes y homogéneas sobre toda la superficie no importando su geometría y tamaño. Los sustratos receptores se dividen en dos grupos en función de su actividad catalítica:

Sustratos catalíticos: incluye sustratos de Cu, Ni, Au, Ag y el resto de los metales nobles. Al tener los orbitales d o s parcialmente desocupados pueden participar en enlaces con el agente reductor adsorbido, acelerando o permitiendo la oxidación de éste. A través de técnicas

electroquímicas, Ohno y col. [4,5,6] evaluaron la actividad catalítica de dichos metales en presencia de diferentes agentes reductores. La información resultante permite seleccionar el reductor más adecuado en función del metal a depositar (fig. 2.1).

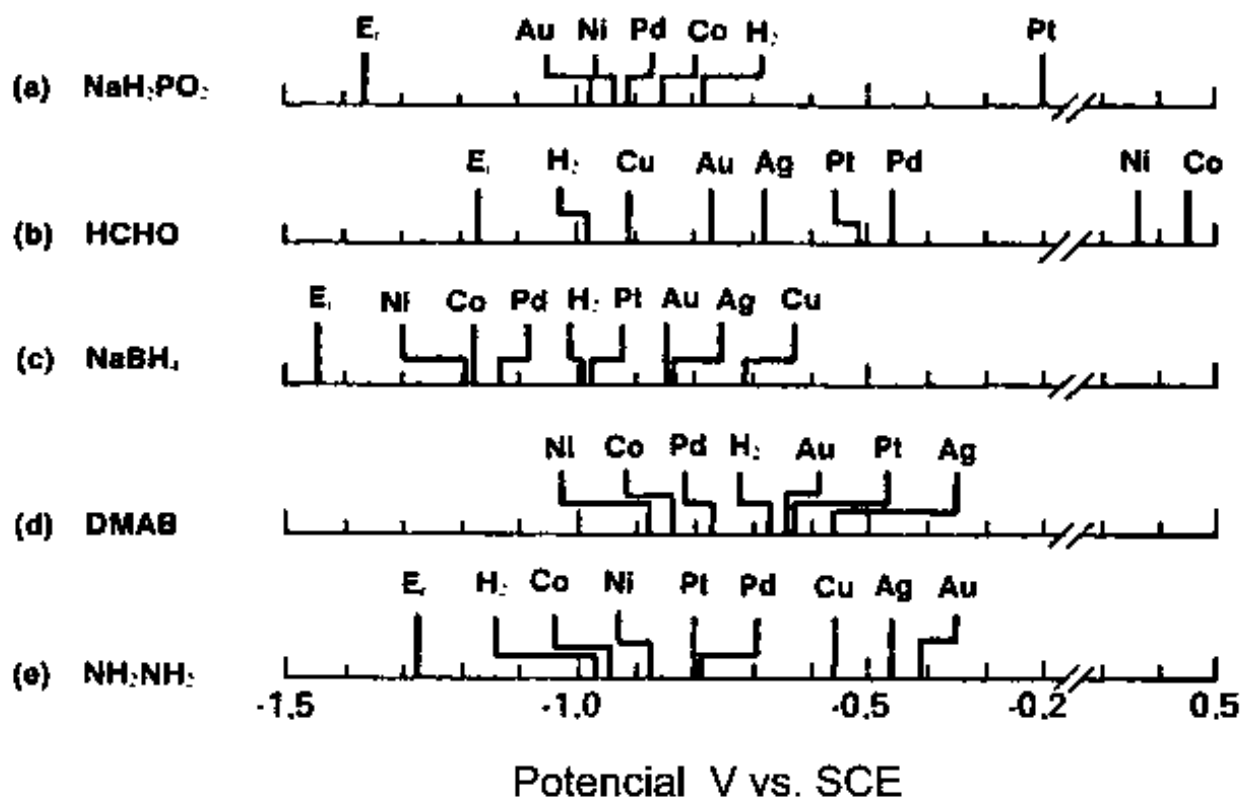


Figura 2.1. Actividad catalítica de metales (potenciales a 10^{-4} A/cm^2) para la oxidación de distintos reductores. E = potencial de reducción estándar de cada reductor. [4]

Sustratos no catalíticos: incluye cualquier material metálico, cerámico, polímero o compuesto, incapaz de catalizar la reacción anódica. En tales circunstancias, previo al recubrimiento del sustrato, será necesario llevar a cabo su activación superficial. Algunos sustratos metálicos no catalíticos (Fe, Zn) se pueden metalizar sin ser activados; dichos metales son más nobles que el metal a depositar, por lo tanto, en los instantes iniciales se producirá una metalización por inmersión que activa la superficie. [1]

La figura 2.2 muestra la comparación del comportamiento de las superficies de un sustrato catalítico y uno no-catalítico. La reacción anódica tiene lugar entre la molécula del agente

reductor adsorbido y el sustrato catalítico o los centros activos. En esta reacción, una molécula del agente reductor proporciona n electrones y n átomos de hidrógeno a la superficie. Una vez que se establece la reacción, habrá una diferencia de potencial entre la solución y el lugar catalítico sobre el sustrato. Esta situación es equivalente a la deposición electrolítica. En tal caso, se suministra un potencial externamente y la deposición se restringe a los sustratos conductores. De la figura 2.2 se observa que en el caso de sustratos aislantes catalizados activos, los lugares de nucleación son clusters activos, siendo la densidad de nucleación proporcional a la densidad de dichos lugares, lo que hace que los lugares disponibles para la nucleación del metal a depositar sean menos en estos sustratos. En el caso de sustratos catalíticos conductores, toda la superficie constituye un lugar posible de nucleación.

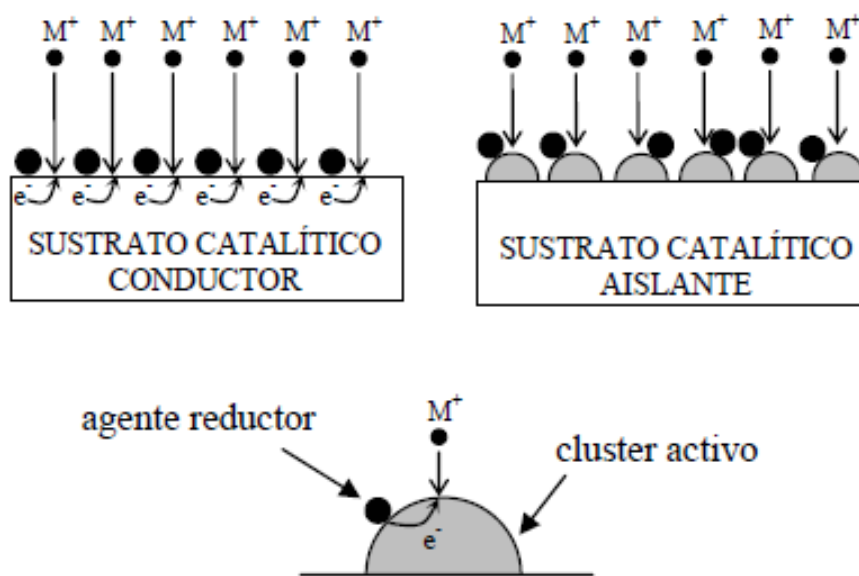


Figura 2.2 Esquema del proceso autocatalítico suponiendo la reducción de un metal monovalente. [5]

2.2 Deposición autocatalítica de Níquel (electroless Nickel Plating)

El desarrollo de los depósitos de níquel ha sido materia de gran interés en las últimas décadas. Sin embargo, este procesamiento no es nuevo pues se puede remontar a 1844 cuando Waltz [7] observó que los aniones hipofosfito reducían los cationes níquel. Breteau [3] obtuvo en 1911 el primer recubrimiento brillante de aleación níquel-fósforo. En 1916 Roux [3] publicó la primera patente de un baño de metalización autocatalítico de níquel que contenía hipofosfito, amonía y

sales del metal. En 1946 Brenner y Riedel [1] reportaron las condiciones adecuadas para obtener recubrimientos autocatalíticos de níquel. En los años posteriores, investigadores y compañías han seguido desarrollando y mejorando este proceso. Actualmente, la deposición autocatalítica de níquel es el proceso comercial e industrialmente más empleado debido a sus propiedades de resistencia a la corrosión y al desgaste, las cuales dependen de la formulación y condiciones de operación del baño utilizado (tabla 2.1).

Tabla 2.1 Propiedades de los depósitos Ni-P en función de su contenido de fósforo [8]

PROPIEDADES	Ni-3P	Ni-8P	Ni-11P
Estructura	Microcristalina	Microcristalina-amorfa	Amorfa
Tensión interna	10MPa	+40MPa	-20MPa
Punto de fusión	1275°C	1000°C	880°C
Densidad	8.6 g/cm ³	8.1 g/cm ³	7.8 g/cm ³
CET	12.4 mm/m°C	13 mm/m°C	12 mm/m°C
Resistividad eléctrica	30 mW-cm	75 mW-cm	100 mW-cm
Conductividad térmica	0.6 W/cm K	0.05 W/cm K	0.08 W/cm K
CPE	1000 J/Kg-K	ND	460 J/Kg-K
Sensibilidad magnética	10,000 A/m	110 A/m	0
Ductilidad	0.7%	0.7%	1.5%
Módulo elástico	130 GPa	100-120 GPa	170 GPa
Dureza	700 HV ₁₀₀	600 HV ₁₀₀	530 HV ₁₀₀
Dureza TT	960 HV ₁₀₀	1000 HV ₁₀₀	1050 HV ₁₀₀
COF	ND	0.38	0.45

2.2.1 Formulación de un baño de níquel autocatalítico

Los componentes de un proceso de metalización con níquel son: i) una fuente de níquel; ii) un agente reductor que proporcione los electrones necesarios para la reducción del níquel; iii) energía (calor); iv) los agentes complejantes que controlen el níquel libre disponible para la reacción; v) un agente amortiguador o tampón que soporte los cambios de pH producidos por la generación de H₂ durante la deposición; vi) un acelerador o inhibidor que controle la reducción; y vii) los subproductos de reacción.

La fuente de cationes de níquel más utilizada es el sulfato de níquel. Otras sales de níquel como el cloruro de níquel y el acetato de níquel se emplean sólo en determinadas aplicaciones. Se han empleado varios agentes reductores como el hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), aminoboranos ($(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$), borohidruro de sodio (NaBH_4) e hidracina (H_2NNH_2). Estructuralmente estos compuestos son muy similares ya que cada uno contiene en su estructura dos o más hidrógenos reactivos, lo que permite la reducción del níquel por la deshidrogenación catalítica de los agentes reductores (tabla 2.2).

Tabla 2.2 Características de algunos agentes reductores. [1]

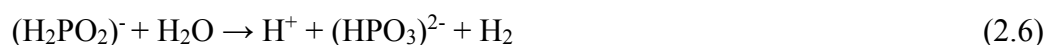
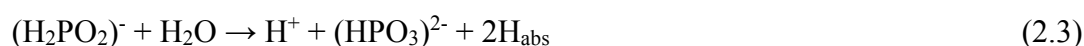
Agente Reductor	Fórmula	Peso Molecular	Electrones Libres
Hipofosfito de Sodio	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	106	2
Borohidruro de Sodio	NaBH_4	38	8
Dimetil-amino-borano	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	59	6
Hidracina	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$	32	4

En el proceso se lleva a cabo una reacción de óxido-reducción en donde el agente reductor se oxida y libera electrones mientras que los iones níquel se reducen recibiendo electrones. Sin embargo al tratarse de una reacción redox, el potencial de reducción del agente reductor debe ser inferior al del metal a depositar, en este caso níquel. También debe garantizarse que las reacciones electroquímicas tengan lugar sobre la superficie del sustrato y no provocar la reducción aleatoria de la solución (descomposición del baño).

Los agentes complejantes son ácidos orgánicos o sus sales y reducen la concentración de iones de níquel libres. Estabilizan la reacción y retardan la precipitación de sales de níquel, como sales básicas o fosfatos. También actúan como amortiguadores y previenen del descenso rápido de pH por la producción de iones hidrógeno en la reacción de reducción. Por ello, hay que añadir periódicamente amoníaco, hidróxidos o carbonatos para neutralizar el hidrógeno. Como los agentes complejantes disminuyen la velocidad de deposición y ésta puede llegar a ser muy lenta, se utilizan aditivos orgánicos llamados aceleradores. Los aceleradores rompen el enlace entre los átomos de hidrógeno y de fósforo en la molécula de hipofosfito, de tal modo que se retira y se

absorbe más fácilmente sobre la superficie catalítica. En las soluciones que utilizan el hipofosfito como reductor, se emplea el ácido succínico como acelerador.

El hipofosfito de sodio constituye el reductor mayormente empleado ya que tiene un menor costo, provee un mayor control, y el recubrimiento obtenido tiene una mayor resistencia a la corrosión respecto a cuándo se emplean los compuestos de boro o la hidracina como reductores. El mecanismo más ampliamente aceptado de reducción del hipofosfito en la metalización de níquel es el siguiente:



Los iones hipofosfito se oxidan a orto-fosfito en presencia de una superficie catalítica y de energía suficiente; parte del hidrógeno emitido queda absorbido en la superficie catalítica (Ec. 2.3). El níquel se reduce entonces sobre la superficie debido al hidrógeno absorbido activo (Ec. 2.4). Al mismo tiempo, parte del hidrógeno absorbido reduce el hipofosfito a agua, ion hidroxilo y fósforo (Ec. 2.5). La mayoría de hipofosfito se reduce a ortofosfito y a hidrógeno gas, independientemente de la deposición de níquel y fósforo, lo que supone una eficiencia baja de las soluciones de niquelado. Los depósitos logrados a partir de esta técnica, tal como se puede deducir de la ecuación (2.6), consisten esencialmente de níquel puro y compuestos intermetálicos Ni-P metaestables. Al haber co-depositación de P, los depósitos Ni-P se clasifican en función de su contenido en bajo (≤ 5 % peso), medio (5-8 % peso) y alto (≥ 9 % peso) fósforo.[9]

A pesar que el ion hipofosfito (H_2PO_2^-) presenta un potencial redox de -0.5V capaz de reducir a los iones níquel de potencial -0.25V a condiciones normales [10,11], la reacción no se presenta debido a que, en solución acuosa, el anión hipofosfito presenta una remarcada inercia hacia la oxidación electroquímica. Sin embargo, cuando se introduce a la solución una superficie catalítica, los iones níquel son reducidos por el ión hipofosfito obteniendo depósitos metálicos, los cuales, actúan al mismo tiempo como catalizadores para la subsecuente depositación. La

técnica permite entonces obtener recubrimientos en piezas internas de válvulas, piezas de geometría compleja y en general, sustratos conductores y no conductores con excelentes propiedades de resistencia a la corrosión que a partir de otras técnicas electroquímicas convencionales serían muy difíciles o imposibles de lograr.[12]

2.2.2 Efecto de la temperatura y pH sobre la velocidad de depositación

Uno de los parámetros más importantes que afectan significativamente la velocidad de depositación de los recubrimientos Ni-P es la temperatura. Debido a que la mayoría de las reacciones que se involucran en el proceso de depositación son endotérmicas, a temperaturas < 65°C la depositación es muy lenta. La figura 2.3, exhibe la relación directamente proporcional entre la velocidad de depositación y la temperatura, sin embargo, el control es necesario ya que la inestabilidad de la solución también se incrementa. [13]

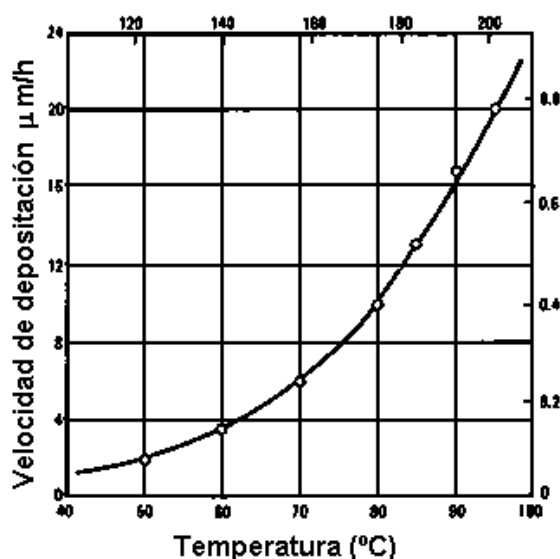


Figura 2.3. Efecto de la temperatura en la velocidad de depositación. [13]

La mayoría de baños electrolíticos ácidos operan en un rango de temperaturas de 80-90 °C, mientras que los baños alcalinos pueden operar a temperaturas < 40-50 °C, con la desventaja de que, a esas temperaturas, la velocidad de depositación del metal es mínima. Sin embargo, estos baños pueden ser empleados en donde se requiera recubrir sustratos sensibles al calor tales como los plásticos.

Muchas de las reacciones que se llevan a cabo durante el proceso de metalizado son sensibles a la variación del pH en la solución. El incremento en el pH acelera la reacción de reducción del Ni (Ec. 2.4); por el contrario la reacción de reducción del fósforo (Ec. 2.5) se retarda debido principalmente a la formación de iones oxhidrilo en la reacción. Sin embargo debido a que la concentración de los iones H^+ se incrementa con la reducción de los iones metálicos, el pH de la solución decae durante el proceso. Es necesario entonces adicionar una solución buffer para mantener un valor óptimo, ya que propiedades tales como la velocidad de depositación, adhesión y esfuerzos internos del depósito varían en función del pH [12]. La figura 2.4, muestra la variación de la velocidad de depositación y el contenido de fósforo en función del pH de la solución.

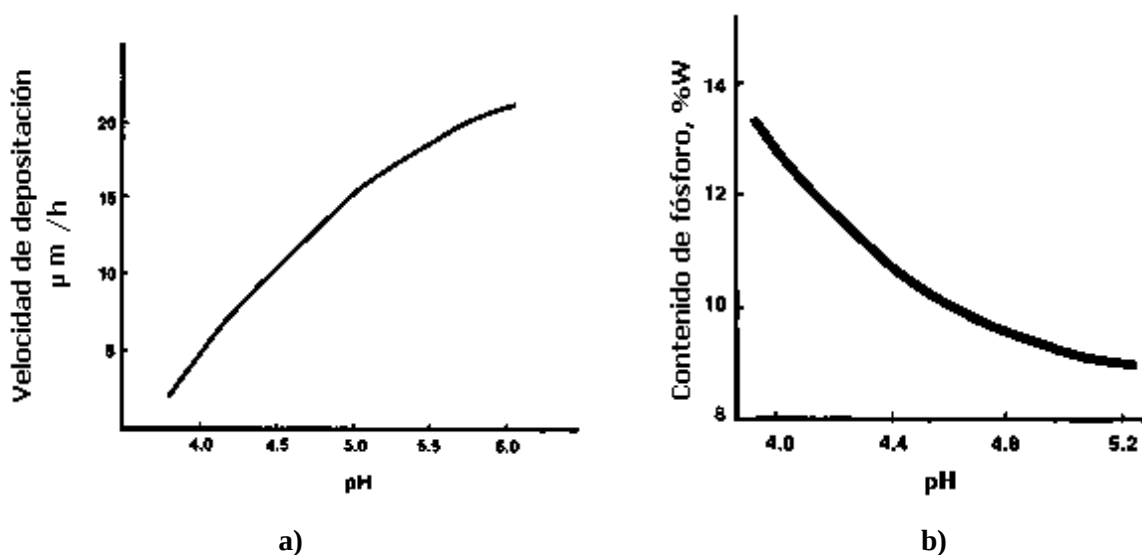


Figura 2.4 Efecto del pH de la solución sobre la velocidad de reacción (a) y el contenido de fósforo en el depósito (b). [13]

2.3 Aplicaciones de los depósitos Ni-P

La protección de superficies es ahora reconocida como una tecnología de gran importancia para la eficiente explotación de materiales en la práctica ingenieril, y es una parte integral del diseño de procesos así como de la creación y síntesis de materiales avanzados y novedosos. El sistema para la obtención de depósitos Ni-P por reducción auto catalítica ha proporcionado una novedosa técnica en el campo de los recubrimientos y acabados superficiales sobre sustratos metálicos y

no metálicos. [1] Las aplicaciones de los depósitos autocatalíticos binarios y ternarios pueden ser clasificadas en tres categorías:

- Depósitos resistentes al desgaste
- Depósitos resistentes a la corrosión
- Depósitos de elevada dureza superficial

La habilidad de recubrir sustratos conductores y no conductores de geometría compleja es una de las principales ventajas de esta técnica siendo factible la obtención de recubrimientos en sustratos de diferente naturaleza, por ejemplo, en fibras orgánicas, las cuales son ampliamente empleadas en la industria aeroespacial y textil. Al respecto S. Q. Jiang [14] empleó la técnica de depositación autocatalítica sobre fibras orgánicas de poliéster con el objetivo de modificar la superficie de la fibra textil impartiendo mayor potencial en la fibra para fines decorativos. Así mismo M. Menningen [15] reporta el incremento de resistencia al desgaste en fibras de carbono reforzadas con polímeros (CFRP), atribuyendo este comportamiento a la presencia de depósitos Ni-P-Cr uniformes, homogéneos y de buena adhesión (20MPa). De igual forma Sharma [16] reporta el recubrimiento de fibras de carbono con depósitos Ni-P y Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃, logrando incrementar los valores de resistencia a la tensión (UTS) de 3.7 a 11.1 y 12.4 N/mm², respectivamente. Así mismo, Jing-Fa [17] reporta la obtención de soportes catalíticos amorfos con mayor actividad catalítica y mayor resistencia a los sulfuros y aminas debido a la presencia de recubrimientos amorfos autocatalíticos Ni-Co-P, Ni-P-B y Ni-Co-W-P, atribuyendo las propiedades catalíticas a la presencia de los metaloides P y/o B que modifican la microestructura de la matriz.

Los depósitos Ni-P son ampliamente empleados en circuitos eléctricos, especialmente depósitos amorfos de elevado contenido de fósforo (>10 % atómico) debido a que muestran elevada resistividad y bajo coeficiente de resistencia (TCR), sin embargo las propiedades micro estructurales de estos recubrimientos son inestables a elevada temperatura por lo que se ha optado por co-depositar metales refractarios tales como el W, Mo y Re, para incrementar la estabilidad térmica e incrementar la resistividad. [18] Al respecto Chao-Chi Jain [19] logró la obtención de depósitos Ni-P sobre sustratos semiconductores de n-silicio (100), material empleado en circuitos electromecánicos (MEMS), reportando la obtención de recubrimientos homogéneos y uniformes sobre la superficie del sustrato. Por otro lado Rao R. Tummala [20]

reporta el empleo del recubrimiento autocatalítico Ni-P/Ni-W-P (100-200A) en resinas dieléctricas empleadas como resistores logrando valores de resistividad en el rango de 5-50 Ω/cm y coeficientes de resistividad a temperatura absoluta por debajo de los 50 ppm/ $^{\circ}\text{C}$.

La versatilidad de éstos recubrimientos así como las características únicas de propiedades a la corrosión y al desgaste, los hacen ser potenciales candidatos para la protección de superficies. La tabla 2.3 muestra algunas de las aplicaciones de los depósitos Ni-P en función de su resistencia a la corrosión, al desgaste y al espesor requerido.

Tabla 2.3 Aplicaciones de los depósitos de níquel autocatalíticos [1,21]

Aplicación (industrial)	Sustrato	Espesor (μm)	Razón de uso
<i>Automotriz</i>			
Componentes de carburador	Acero	15	Corrosión
Inyectores	Acero	25	Corrosión y desgaste
Frenos de disco	Acero	25	Desgaste
Amortiguadores	Acero	10	Corrosión y lubricidad
Manijas de puertas	Acero	10	Corrosión y desgaste
<i>Aviación</i>			
Hélices	Acero	38	Desgaste
Partes de la maquinaria	Acero 4140	25	Corrosión y desgaste
Pistones	Aluminio	25	Desgaste
Caraca en zona caliente	Acero	25	Corrosión y desgaste
<i>Textiles</i>			
Cuchillas	Acero	12	Desgaste
Guías y alimentadores	Acero	50	Desgaste
Hiladoras	Acero inox.	25	Corrosión y desgaste
<i>Marina</i>			
Carcazas	Latón	25	Corrosión
Bombas y equipamiento	Acero/fund.	50	Corrosión y desgaste
<i>Electrónica</i>			
Mecanismos de computación	Aluminio	10	Corrosión y soldabilidad

Memorias y discos	Aluminio	25	Corrosión, desgaste y uniformidad
Conexiones	Acero/alum.	25	Corrosión, desgaste y soldabilidad
Diodos y transistores	Acero	5	Corrosión y soldabilidad
Tarjetas electrónicas	Plástico	10	Corrosión, conductividad desgaste, y soldabilidad
<i>Químicos y petróleo</i>			
Reactores	Acero	100	Corrosión y pureza del depósito
Intercambiadores de calor	Acero	75	Corrosión
Filtros y componentes	Acero	25	Corrosión y erosión
Mezcladores	Acero	38	Corrosión
Compresores	Acero/alum.	125	Corrosión y erosión
Herramientas de campo	Acero	75	Corrosión y desgaste
Tubería y bombas en ductos petroleros	Acero	50	Resistencia a la corrosión y desgaste
Medicina y farmacéutica	Acero/alum.	12	Corrosión
Instrumentos quirúrgicos			
Alimentos	Acero	25	Altas temperaturas y fácil de limpiar
Moldes para hornear			
Maquinaria neumática	Acero	25	Corrosión, desgaste y fácil de limpiar
<i>Minería</i>			
Sistemas hidráulicos	Acero	60	Corrosión y abrasión
Componentes de maquinaria	Acero/hierro	30	Corrosión y desgaste
Conexiones de tubería	Acero	60	Resistencia a la corrosión

2.4 Propiedades físicas de los depósitos autocatalíticos de níquel.

2.4.1 Micro-estructura

El estudio de la microestructura de los depósitos es un factor que ayuda a entender el mecanismo de depositación y explicar las propiedades de los depósitos. El contenido de fósforo es sin embargo el factor que determina la micro-estructura de los recubrimientos obtenidos por la vía electro-catalítica [22]. Así pues, los depósitos autocatalíticos Ni-P consisten de níquel puro y compuestos Ni-P meta-estables. En general, las aleaciones con un bajo contenido en fósforo (1-5% peso) son soluciones sólidas cristalinas de níquel supersaturadas en fósforo cuya red está deformada y cuyo tamaño de grano disminuye a medida que aumenta la concentración de fósforo; los depósitos de medio contenido de fósforo (6-8% peso) consisten en una mezcla de fases cristalinas y amorfas; los depósitos de alto contenido de fósforo (9-14% peso) son totalmente amorfos. Los recubrimientos con una concentración baja de fósforo son micro-cristalinos y están constituidos por granos de tamaño muy pequeño, en torno a los 2 y 6 nm [22,23,24]. Como es bien sabido, la estructura cristalina del níquel puro es cúbica centrada en las caras (FCC). Sin embargo, la inclusión de fósforo distorsiona el ordenamiento de la estructura cristalina FCC del níquel dando como resultado una estructura amorfa. El esquema de la figura 2.5 ilustra de manera ideal la diferencia que existe entre una estructura periódica y una estructura de corto alcance debido a la presencia de átomos atrapados que ofrecen arreglos repetitivos y cristalinos, o distorsionados y amorfos.

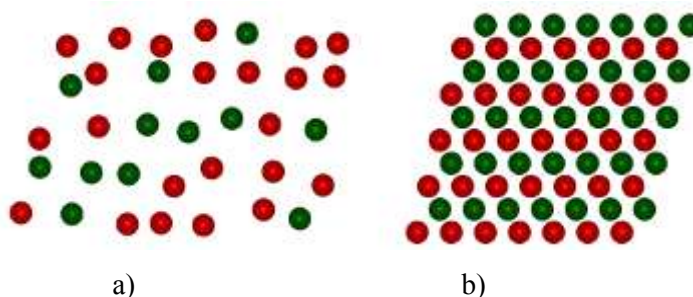


Figura 2.5 Representación de una estructura de corto alcance (a) y una estructura cristalina (b)

Yamasaki y col. [25] reportan que concentraciones en fósforo superiores a 4 % en peso dan lugar a recubrimientos amorfos, cuyos perfiles de difracción consisten en un solo pico o anillo ancho, mientras que otros autores han observado que recubrimientos con un 6,3 % en peso se

comportan como soluciones sólidas cristalinas de níquel sobresaturadas en fósforo, con un tamaño de grano comprendido entre 5 y 10 nm. Recubrimientos con un contenido en fósforo superior a este valor poseen una estructura amorfa [25], los cuales pueden cristalizar en níquel y diversos tipos de fosfuros de níquel al someterlos a tratamiento térmico. [1, 9, 10] En conclusión, el contenido de fósforo presente en las aleaciones Ni-P determina las propiedades y el grado de cristalinidad, y éste a su vez es función de factores tales como la temperatura de tratamiento térmico, el tiempo de procesamiento térmico y la velocidad de calentamiento.

El diagrama de fases para el sistema binario Ni-P fue propuesto por primera vez por Konstantinov en 1908, muchos años antes del descubrimiento de la técnica de deposición autocatalítica. La figura 2.6a muestra el diagrama en condiciones de equilibrio para el sistema Ni-P modificado por Hensen en 1943 y por Metcalfe en 1958 [26]. De acuerdo al diagrama de equilibrio del sistema Ni-P, la solubilidad del fósforo en níquel a temperatura ambiente es mínima. Sampath Kumar [27] reporta que el límite de saturación de fósforo en una matriz metálica de níquel es 5% peso de P, de tal manera que el incremento de fósforo no incrementa la cantidad de fase amorfa Ni-P, sin embargo incrementa el desorden de la red cristalina de los átomos de níquel.

En la estructura FCC del níquel cada átomo tiene 12 vecinos. Los átomos atrapados de fósforo hacen imposible que este arreglo cristalino tenga largo alcance, y el volumen en el que se alcanza un arreglo se le denomina grano. Los tamaños de grano en los depósitos obtenidos por deposición autocatalítica son pequeños, en el orden de nanómetros; si la estructura (FCC) no se puede mantener del todo, se atribuye a un arreglo de corto alcance como el que presentan los líquidos y se consideran depósitos amorfos. [2,4,7] Por lo tanto, la aleación está en un estado metaestable, en donde la estabilidad de ésta depende principalmente del contenido de fósforo presente, razón por la cual se pueden presentar diversos mecanismos de cristalización.

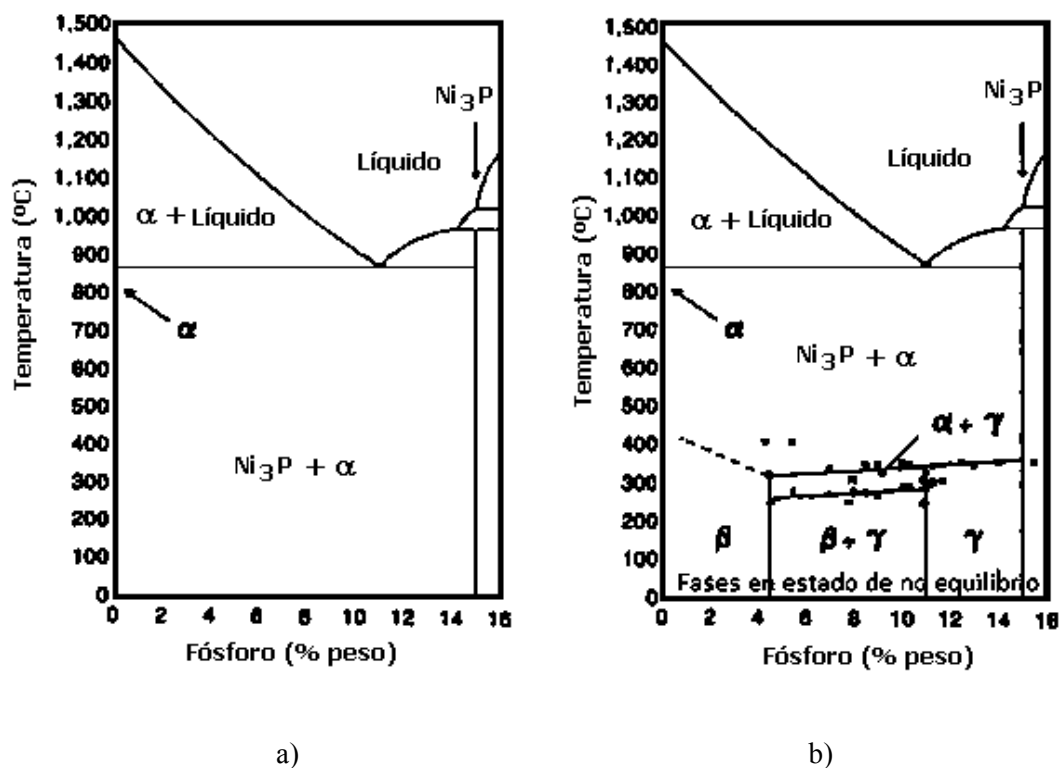


Figura 2.6 Diagrama del sistema Ni-P; a) condiciones de equilibrio; b) no equilibrio. [28]

Para contenidos en fósforo inferiores al 20 % en peso., la cristalización de las aleaciones amorfas permite la precipitación de finos cristales de Ni y la matriz rica en fósforo cristaliza en la fase de equilibrio Ni_3P . Es decir, por debajo del punto de fusión el diagrama de equilibrio muestra que la aleación consta de dos fases: el compuesto Ni_3P (15%P) y la fase α (solución sólida con 0.17% P). La región entre estas dos fases consiste entonces de la mezcla de ambas ($\text{Ni}_3\text{P} + \alpha$).

El diagrama de equilibrio puede entonces ser empleado para explicar la microestructura de aleaciones en condiciones de equilibrio; por ejemplo, en recubrimientos después de aplicar tratamientos térmicos. Erróneamente diversos autores han empleado éste diagrama para explicar el comportamiento de los recubrimientos Ni-P en condiciones de recién depositados; puesto que a estas condiciones el sistema no está en equilibrio, la predicción de la microestructura no es exacta. La figura 2.6b, muestra el diagrama del sistema binario Ni-P en condiciones de no equilibrio propuesto por Duncan en 1996. [1] Este diagrama no solo permite predecir la estructura de los recubrimientos en términos de dos fases nuevas, β y γ , sino que también propone

la temperatura a la cual se da la transformación de ambas a la fase estable Ni_3P . La fase β es una solución sólida Ni-P cristalina similar a la fase α pero con 4.5 % P. El contenido de fósforo para la segunda fase propuesta se encuentra en un rango de 11 a 15% en peso de fósforo y es conocida como γ . Debido a su alto contenido de fósforo es completamente amorfa.

Otro aspecto importante que determina el grado de cristalinidad es la aplicación de tratamientos térmicos. Vafaei-Makhsoos y col. [29] estudiaron la microestructura y el comportamiento de los recubrimientos Ni-P (12-26 % peso) mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), reportando que inicialmente los depósitos presentan una estructura amorfa, sin embargo la nucleación y el crecimiento dendrítico de cristalitos se genera por la aplicación de tratamientos térmicos. Por su parte Zhang y Yao [30] estudiaron el proceso de cristalización en depósitos Ni-P aplicando tratamientos térmicos a 350 °C en diferentes tiempos de exposición. La figura 2.7 muestra las imágenes MET y los patrones de difracción de un depósito Ni-1.5P. En el caso de los depósitos sin aplicación de tratamientos térmicos, el patrón obtenido muestra anillos continuos bien definidos, lo cual es característico de estructuras nanocristalinas que corresponden a la fase Ni (FCC), no encontrando evidencia de la presencia de fosfuros de níquel. El tamaño de grano en este caso es aproximadamente de 10 nm (figura 2.7a). Mientras que las muestras sometidas a tratamiento térmico de 350 °C durante 5 min, exhiben crecimiento de grano así como la precipitación de fosfuros de níquel del tipo Ni_3P (BCC) como se muestra en la figura 2.7b. La imagen campo oscuro muestra que, en promedio, el tamaño de grano es aproximadamente de 12 nm. Como se observa a estas condiciones el patrón de difracción está constituido por anillos concéntricos continuos y discontinuos que corresponden a las fases Ni y Ni_3P . Este efecto se observa en mayor proporción prolongando el tiempo de tratamiento térmico de 5 a 45 min. La figura 2.7c, muestra imágenes MET campo oscuro y patrón de difracción, en donde se puede observar la coexistencia de las fases cristalinas de Ni y Ni_3P , con tamaño de grano de aproximadamente 28 nm. La completa cristalización de los depósitos amorfos se logra entonces aplicando tratamientos térmicos a 400 °C.

Hui-Sheng [31] y Su Hoon Park [32] concluyen que el proceso de cristalización en depósitos binarios con bajo contenido de fósforo tratados térmicamente se da en una sola etapa, donde el procesamiento térmico genera el movimiento y re-arreglo de átomos que precipitan directamente

a la fase estable Ni_3P , mientras que en depósitos con contenidos de fósforo entre 9 y 10% en peso, la transformación micro-estructural se da en dos etapas; primero se forman fases metaestables Ni-P, tales como Ni_5P_2 y Ni_{12}P_5 , seguido por la coalescencia de éstas para formar la fase estable Ni_3P durante el tratamiento térmico.

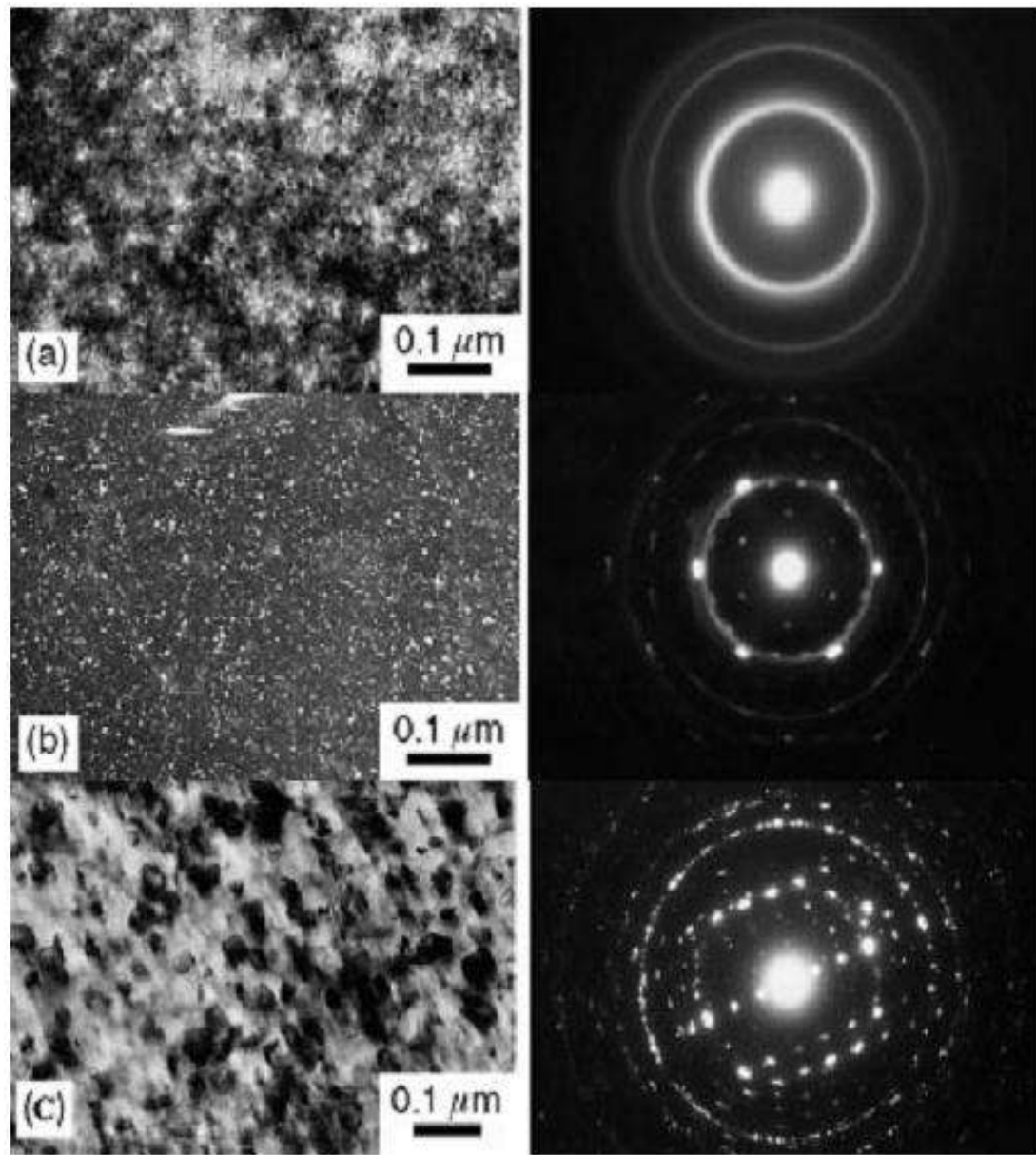


Figura 2.7 imágenes MET y patrones de difracción de un depósito Ni-1.5P. (a) Sin tratamiento térmico; (b) TT-350°C durante 5 min; (c) TT-350°C durante 45 min. [31]

2.4.2 Dureza

Una de las propiedades físicas más sobresalientes de los depósitos autocatalíticos Ni-P es su elevada dureza; ésta propiedad es dependiente de la cantidad de fósforo presente en los depósitos y puede ser incrementada con la aplicación de tratamientos térmicos por arriba de los 250 °C que derivan en la precipitación de compuestos duros del tipo Ni_xP_y , por ejemplo Ni_3P . Valores de Microdureza Vickers del orden de 500 HV_{100} se han obtenido en depósitos en la condición de recién depositados, mientras que valores de hasta 1200 HV_{100} se han registrado en depósitos con distintos tratamientos térmicos. El endurecimiento de este tipo de recubrimientos se debe precisamente a la precipitación de fosfuros duros del tipo Ni_3P . [11, 12]

La figura 2.8, ilustra el efecto del contenido de fósforo en la dureza HV de depósitos Ni-P recién depositados. Se observa que a mayor contenido de fósforo la dureza de los depósitos disminuye; mientras que los máximos valores de dureza se obtienen para depósitos con contenidos de fósforo del 4 %peso. Este fenómeno se asocia con el hecho de que a bajo contenido de fósforo el depósito presenta mayor grado de cristalinidad (fase β), mientras que, a mayor contenido de fósforo prevalece una estructura amorfa (fase γ), reduciendo así la dureza superficial de los depósitos. [28, 29]

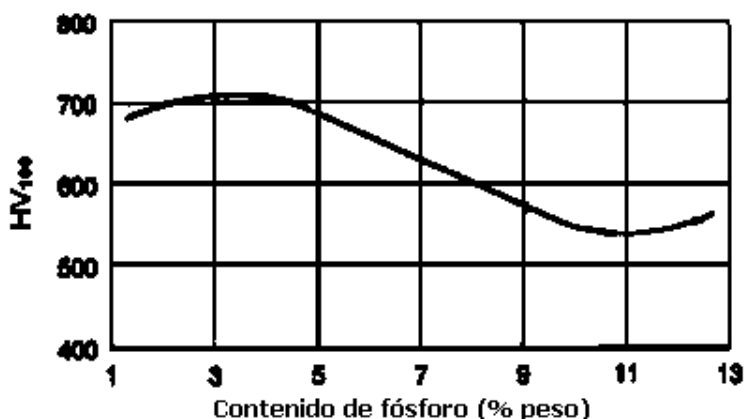


Figura 2.8 Efecto del contenido de fósforo en la dureza de los depósitos Ni-P. [28]

Con el propósito de funcionalizar los depósitos Ni-P en términos de la dureza ofrecida, se han implementado los depósitos compósitos Ni-P-X, donde la fase X representa un componente habitualmente inerte y particulado adicionado durante el proceso de depositación. La dureza

depende entonces de la dureza, tamaño y fracción de las partículas dispersas, la naturaleza de la matriz y el acabado superficial. [33] Por ejemplo, partículas duras co-depositadas (SiC , Al_2O_3) incrementan la dureza de los depósitos, mientras que adición de partículas suaves como PTFE disminuyen la dureza pero lubrican la interface. La tabla 3.4 muestra la dureza de depósitos Ni-P y Ni-P-X reportados por Balaraju y col. [34] sin y con tratamiento térmico a 400 °C/1h.

Tabla 2.4 Dureza de depósitos Ni-P y Ni-P-X [35]

Depósito	%peso de Fósforo en el depósito	%Vol de partículas en la matriz	Dureza HV_{100}	
			Sin TT	Con TT
Ni-P	8-9	-	430-600	929-1136
Ni-P-ND	7.6	6.52	430	939
Ni-P-SiC	8.22	19.6	705±42	1143±20
Ni-P- Al_2O_3	8.22	9.7	643±11	1139±30
Ni-P- Al_2O_3 (fibras)	8.22	10.7	640±26	1147±31
Ni-P- Cr_2C_3	7.2	27	645	1195
Ni-P-PTFE	9.5-10	25	275	450
Ni-P- Si_3N_4	10.10	8.01	720	1171
Ni-P- TiO_2	10.40	5.42	642	1104

Diversos autores reportan el incremento en la dureza de recubrimientos Ni-P y Ni-P-X sometidos a ciclos térmicos. M.H Staia [35] y Molla [36] reportan el endurecido de depósitos Ni-8.4P y Ni-7P a 400 °C/1h por precipitación de la fase Ni_3P ; reportan también la formación de fases metaestables Ni_5P_2 y Ni_{12}P_5 a temperatura de tratamiento de 300 °C así como un efecto de sobre envejecido por crecimiento de los precipitados Ni_3P a mayor temperatura y tiempo. V.D Papachristos [37] reporta la precipitación de fases cristalinas Ni y Ni_3P en un rango de 300-400 °C para el recubrimiento Ni-8P-45W, lo cual conduce a un incremento de dureza de 600 a 1050 HV. El mismo efecto fue observado por K.G Keong [38] para depósitos con diferente contenido de fósforo (6.3, 6.7, 8.8, 12.1 %peso) sobre sustratos de acero, concluyendo que la dureza disminuye conforme incrementa la cantidad de fósforo debido a la amorfización del depósito, mientras que, después de ser tratados a 400-450 °C, la dureza incrementa por la precipitación de las fases Ni y Ni_3P .

Al respecto, M. Palaniappa [39] reporta un incremento en la dureza del depósito Ni-7P de 400 HV a 800 HV, tratado a 400 °C/1h, comportamiento que coincide con lo reportado por Wei-YuChen [40] para depósitos Ni-13.5P, Ni-11P-5W y Ni-14P-10Cr. De igual manera, los autores reportan que la co-depositación de W y Cr, incrementa aún más esta propiedad, obteniendo los máximos valores de dureza a los 500 °C/1h como se observa en el gráfico de la figura 2.9, en donde se muestra el comportamiento de la dureza con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

En contraste Yi-YingTsai [41] y Yong-JunHu [42] reportan que la máxima dureza para depósitos Ni-P-W ($\approx 900\text{HV}$) se logra a los 400°C debido al incremento en la cantidad de finos precipitados de Ni y Ni_3P , concluyendo que el incremento en la temperatura de procesamiento térmico da como resultado un efecto de sobre-envejecido de los recubrimientos, detrimentando las propiedades de dureza superficial ($\approx 700\text{ HV}$) de los depósitos.

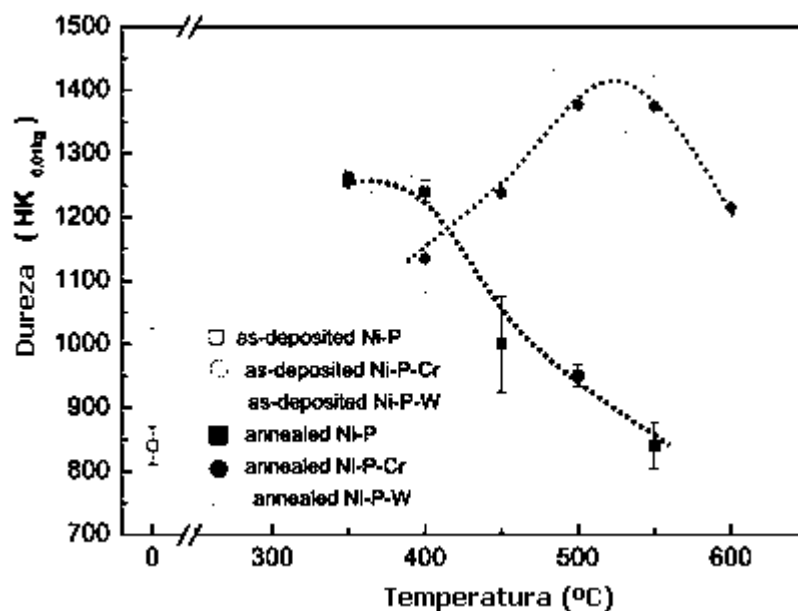


Figura 2.9 Dureza HK en depósitos Ni-P, Ni-P-Cr y Ni-P-W con y sin TT. [42]

Además de partículas micrométricas, también se ha estudiado la adición de estructuras nanométricas a los depósitos binarios Ni-P. W.X Cheng y col [43] reportan la cristalización y formación de la fase Ni_3P en depósitos Ni-P-12CNTs térmicamente procesados a 400 °C, lo cual incrementa la dureza de 520 a 1035 HV. Bozinni [44] reporta el comportamiento tribológico de la

película Ni-9P-diamante (partículas esferoidales) antes y después de tratamiento térmico; las propiedades fueron evaluadas por la técnica pin-on-disk en el rango de 1/5N, con distancia de deslizamiento de 1000 m y velocidad de deslizamiento de 0.3m/s. Reportan el aumento de dureza con el tratamiento térmico y el aumento de la resistencia al desgaste.

Respecto a la incorporación de partículas cerámicas, J.N Balaraju [45] reporta un incremento de dureza hasta de 250 Vickers en depósitos NiP-Al₂O₃ después de ser expuestos a 400 °C/1h. Fan-Bean Wu [46] reporta en depósitos similares un incremento de dureza de 7 a 10 MPa después de un tratamiento térmico a 400-450 °C/1hr como consecuencia de precipitación de fases duras del tipo Ni_xP_y. Mientras tanto S. M Monir [47] reporta para depósitos Ni-P-33B₄C tratados a 400 °C/1h, valores de dureza de hasta 1400 HV, aumentando así la resistencia al desgaste por abrasión.

Por su parte Zangeneht-Madar [48] reporta un incremento de dureza de un acero de baja aleación (BS 711 M40) de 346 HV a 594 HV por la presencia del depósito Ni-P, dureza que aumenta aún más después de un tratamiento térmico a 510 °C/60 min en una atmósfera de H₂/NH₃ a presión de 20 mbar; reporta la precipitación de fases cristalinas de elevada dureza tales como Ni₃P, Fe-Ni y Ni.

Yating Wu [49] evaluó los depósitos Ni-P-SiC y Ni-P-PTFE en sustratos de cobre y acero a diferentes temperaturas de tratamiento térmico; se reporta un máximo de dureza (1300HV) conforme incrementa la temperatura, debido a la formación de la fase Ni₃P en depósitos Ni-P-SiC, mientras que en los depósitos con adición de partículas de PTFE la dureza disminuye obteniendo un máximo de 300HV a 400 °C.

Finalmente, Gay y col. [50] confirman que la dureza de depósitos ternarios (Ni-P-ZrO₂) está fuertemente influenciada por el nivel de incorporación de partículas cerámicas y los tratamientos térmicos aplicados, como se muestra en la figura 2.10, en donde se observa que la dureza varía con respecto a la cantidad de cerámico adicionado al baño y la temperatura de tratamiento térmico, logrando obtener la mayor dureza en recubrimientos tratados térmicamente a 400 °C con adiciones de cerámico al baño electrolítico de 30 g/L.

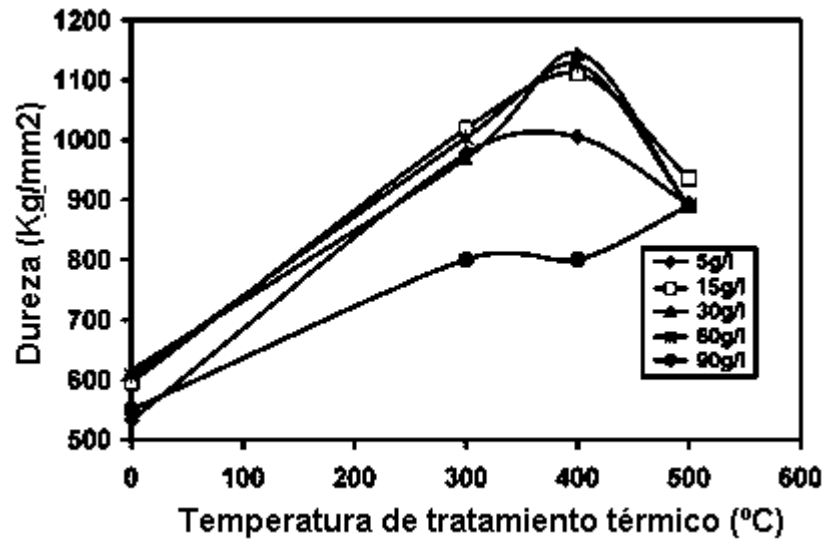


Figura 2.10 Dureza de los depósitos Ni-P-ZrO₂ en función de la concentración de cerámico en el baño y la temperatura de tratamiento térmico. [49]

2.5 Resistencia al desgaste de recubrimientos Ni-P y Ni-P-X

Diversos tipos de recubrimientos duros pueden ser empleados con la finalidad de proteger superficies del deterioro cuando son sometidas a condiciones de desgaste siempre y cuando se cumpla con la condición de resistencia a la degradación en condiciones de desgaste. En la figura 2.11 se presenta una descripción detallada de la clasificación de los diferentes tratamientos superficiales más empleados en la protección de superficies. [37,51]

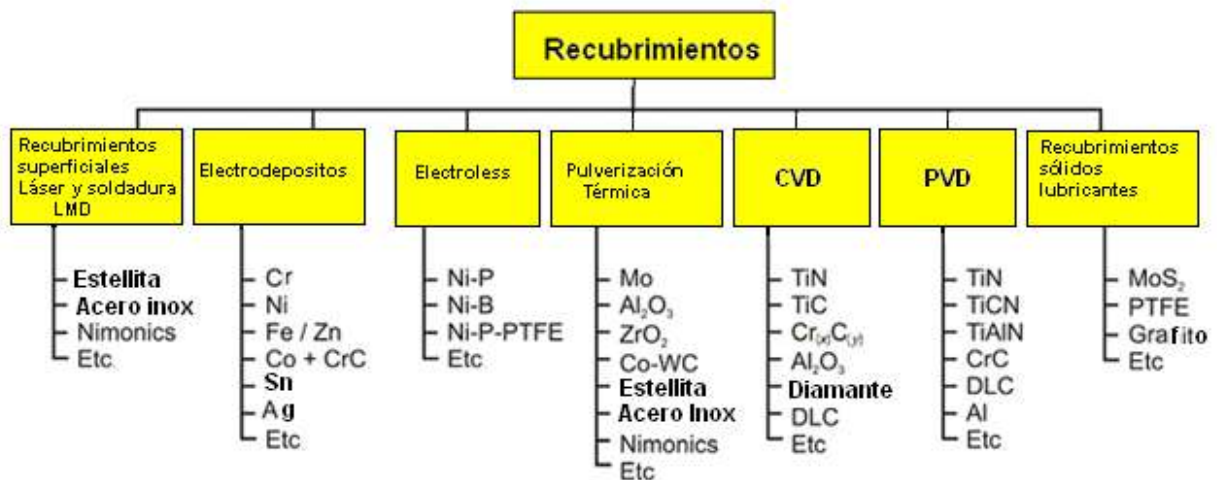


Figura 2.11 Clasificación de las técnicas de deposición de recubrimientos duros. [51]

Las deposiciones de recubrimientos son tratamientos de superficies y se pueden clasificar de acuerdo al objetivo con el que se emplea:

- 1) Modificación de la superficie ya existente;
- 2) Aportación de una capa de un nuevo material sobre la superficie original.

Una de las principales características de los recubrimientos Ni-P, es su resistencia al desgaste debido a su elevada dureza, siendo una buena opción en la protección de superficies en condiciones de desgaste. Teóricamente existe una correlación entre la resistencia al desgaste y la dureza superficial, sin embargo, no es la única propiedad que determina la resistencia al desgaste; diversos factores están estrechamente ligados a esta propiedad tales como el módulo elástico, morfología, contenido de fósforo y tipo de procesamiento térmico aplicado. [28,52]

La figura 2.12 ilustra el efecto del contenido de fósforo en la resistencia al desgaste. Se observa que, a mayor contenido de fósforo, la resistencia al desgaste de los depósitos disminuye; mientras que los máximos valores de dureza se obtienen para depósitos con contenidos de fósforo del 4 %peso. Este fenómeno se asocia con el hecho de que a bajo contenido de fósforo el depósito presenta mayor grado de cristalinidad (fase β), mientras que, a mayor contenido de fósforo, prevalece una estructura amorfa (fase γ), reduciendo así la dureza superficial de los depósitos lo que se traduce en un mayor daño superficial. [29,34] La consistencia entre las figuras 2.7 y 2.12 confirma la estrecha relación entre la dureza superficial y la resistencia al desgaste en depósitos Ni-P.

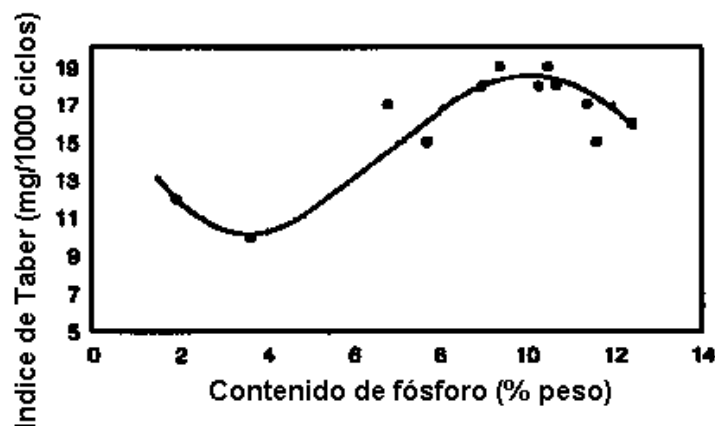


Figura 2.12 Efecto del contenido de fósforo en la resistencia al desgaste [28]

La figura 2.13 muestra el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la dureza superficial así como en la resistencia al desgaste del depósito Ni-P. En general se observa que a mayor dureza menor cantidad de masa pérdida debido al desgaste. Éste efecto se explica por el endurecimiento del recubrimiento por la precipitación de fases duras, tales como Ni_3P , al incrementar la temperatura del tratamiento térmico, sin embargo, a temperaturas mayores a 400 °C, la resistencia disminuye debido al efecto de sobre envejecido del depósito.

Existen diversos mecanismos de desgaste por los cuales se lleva a cabo la degradación de los recubrimientos metálicos base Ni. Sin embargo, los mecanismos de desgaste que comúnmente presentan los depósitos metálicos son adhesión y abrasión, como se describe a continuación.

El efecto de la temperatura en el desgaste de recubrimientos Ni-P sin tratamiento térmico en condiciones de deslizamiento recíproco con lubricación fue evaluado por Yugang y Tandon [53]. Este estudio revela que cuando se incrementa la temperatura de 25 a 100 °C se reduce la lubricación en el desgaste de los depósitos, especialmente aplicando cargas elevadas, efecto que se ve reflejado en el mecanismo de desgaste que presentan los recubrimientos evaluados ya que, inicialmente, el desgaste es por adhesión, sin embargo a temperaturas por encima de los 100 °C el mecanismo de desgaste se modifica y el desgaste se genera por abrasión, este comportamiento principalmente lo atribuyen a que a mayor temperatura la presencia de fósforo y sulfuro se incrementa en los recubrimientos modificando la fricción y el desgaste de los recubrimientos. Jeong [54] propone una relación inversa y lineal entre el índice de desgaste abrasivo Taber y la dureza de los recubrimientos Ni-(0.5-2.5)P. El incremento de resistencia al desgaste abrasivo lo atribuye principalmente a la estructura semicristalina y al subsiguiente endurecimiento por precipitación de fósforos de níquel por la aplicación de tratamientos térmicos especialmente a 400 °C.

M.H Staia [35] evaluó el comportamiento tribológico del depósito Ni-6.7P en acero AISI 1020, en condiciones de no lubricación empleando la técnica de “pin on disk” en depósitos con y sin la aplicación de un tratamiento térmico (260 y 400 °C por 1 h y 25 h), reportando que la máxima dureza de los depósitos se obtiene aproximadamente a los 400 °C por la precipitación de fases intermetálicas (Ni_3P), así mismo reporta que la resistencia al desgaste en los depósitos tratados

térmicamente disminuyó de 10.5 mm a 3.5 mm para la misma distancia de desplazamiento. Además, menciona que el mecanismo de desgaste que predomina es abrasión. Coincidiendo Li y col [55] que reportan que el deterioro superficial en depósitos Ni-P se lleva a cabo por mecanismos de abrasión y adhesión. Sin embargo, Ma y Gawne [56,57] mencionan que el comportamiento de desgaste en depósitos Ni-P depende del método de prueba empleado. De tal forma que, en técnicas tales como pin on disk, el mecanismo de desgaste es preferencialmente por adhesión, mientras que empleando el índice de Taber predomina el desgaste abrasivo. Debido a esto resulta difícil hacer una comparación directa en el comportamiento al desgaste empleando diferentes técnicas.

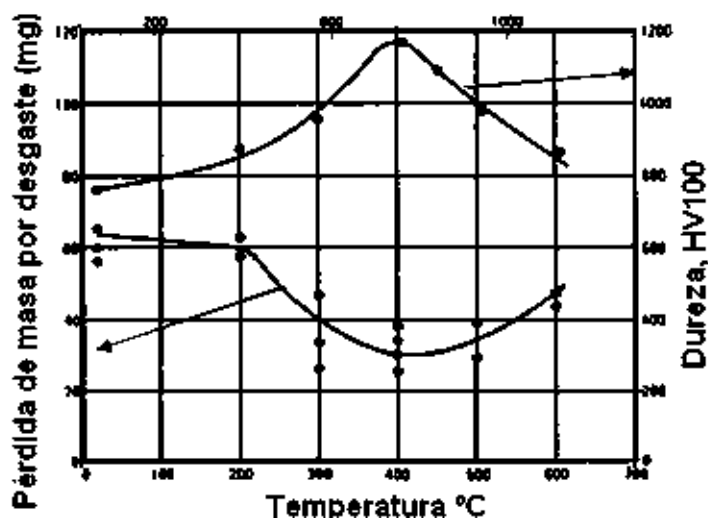


Figura 2.13 Efecto de la temperatura de TT en la resistencia al desgaste [58]

2.5.1 Depósitos compósitos

La co-depositación de partículas sólidas en depósitos metálicos es una opción para modificar las propiedades superficiales como la resistencia al desgaste, para ello diversas partículas duras han sido empleadas tales como SiC, Al₂O₃, BN, B₄C, entre otros, mientras que partículas tales como PTFE, grafito, MoS₂ han sido empleadas para incrementar la lubricidad y disminuir la fricción entre las superficies. Sin embargo, la cantidad de partículas a codepositar varía en función de las características deseadas para el recubrimiento final. [33]

En la codepositación de partículas sólidas los factores más importantes son el tamaño de partícula, forma geométrica, densidad relativa de las partículas, grado de reactividad, concentración de partículas en el baño, compatibilidad entre la matriz y partícula, y la orientación del sustrato a metalizar. Debido a la incorporación de partículas duras, la rugosidad de las superficies incrementa, pues las primeras sobresalen de la superficie. Por ello, el acabado superficial del sustrato, el tamaño de las partículas, su distribución, porcentaje masa en el depósito y espesor del recubrimiento, son variables que se deben controlar durante el proceso de codepositación.

Puesto que en condiciones prolongadas de desgaste sin lubricación los depósitos binarios Ni-P presentan desgaste severo, diversos depósitos Ni-P-X han sido desarrollados para evitar el desgaste. Tal es el caso reportado por Peña-Muñoz [59] quién empleando el índice de Taber como referencia del desempeño del recubrimiento al desgaste, evaluó la resistencia al desgaste del depósito Ni-P-PTFE; mientras que Zhang [60] evaluó el comportamiento del coeficiente de fricción. Ambos concluyen que adiciones de 18–28 % en peso de partículas orgánicas en la matriz metálica tienen un efecto benéfico en la resistencia al desgaste. Sin embargo, bajo condiciones de desgaste abrasivo, estos depósitos presentan un desgaste severo debido a la presencia de partículas suaves.

Por otro lado Ramalho [61] evaluó las propiedades tribológicas de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-PTFE sobre sustratos de acero AISI M2 empleando como contraparte acero AISI 52100. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.5. El autor concluye que, en general, todos los depósitos evaluados proveen de mayor resistencia al desgaste. La presencia de partículas orgánicas PTFE y la aplicación de tratamientos térmicos incrementan la resistencia al desgaste, logrando disminuir hasta en dos y tres órdenes de magnitud el coeficiente de desgaste K . Así mismo, el autor reporta que, a pesar de la naturaleza lubricante de las partículas orgánicas, éstas no presentan ningún efecto en el coeficiente de fricción.

Tabla 2.5 Valores promedio de coeficiente de desgaste y fricción [61]

Material	Coeficiente de desgaste K (mm ³ /Nm)	Coeficiente de fricción
Ni-P	1.52x10 ⁻⁵	0.62
HT-Ni-P	1.44x10 ⁻⁷	0.53
Ni-P-PTFE	4.76x10 ⁻⁸	0.83
HT Ni-P-PTFE	4.76x10 ⁻⁸	0.7
AISI M2	3.74x10 ⁻⁵	0.53

En contraste, Maryory [62], Y.S Huang [63] y Yating Wu [49], reportan que la incorporación de PTFE influye positivamente sobre el coeficiente de fricción de los recubrimientos. Debido a que este material actúa como partículas lubricantes, y al encontrarse distribuidas por toda la matriz, el recubrimiento presenta características auto-lubricantes a lo largo de toda la pista de las huellas de fricción, disminuyendo la velocidad de desgaste de 2.52×10^{-6} mm³/Nm a 3.6×10^{-7} mm³/Nm por la adición de partículas PTFE, obteniendo valores de coeficientes de fricción en un rango de 0.48 a 0.52.

Empleando nano partículas de Mo₂S codepositadas en una matriz Ni-P, Xianguo [64] reporta la obtención de un depósito Ni-9.2P-4.23Mo₂S en sustratos de acero. Debido a que las partículas Mo₂S son lubricantes por naturaleza, el coeficiente de fricción de los recubrimientos disminuye significativamente respecto al tiempo como se presenta en la figura 2.14. Es claro que la presencia del sulfuro disminuye la fricción entre las superficies en deslizamiento; en comparación con los valores de COF obtenidos para el depósito binario Ni-P, los valores de coeficiente de fricción en los depósitos compósitos son muy bajos en el orden de 0.03. El resultado se confirma con la obtención de huellas de desgaste suaves sin ralladuras significativas.

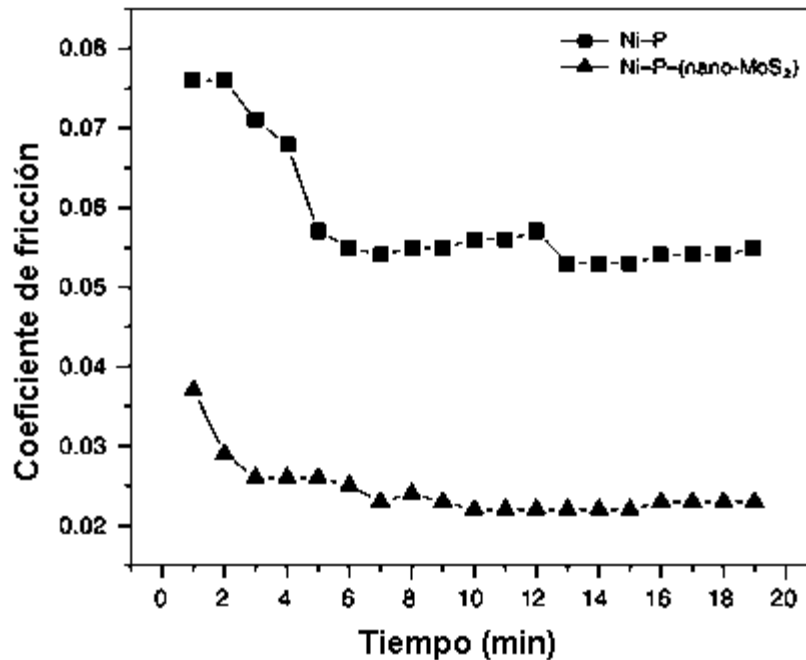


Figura 2.14 Variación del coeficiente de fricción con respecto al tiempo en depósitos Ni-P y Ni-9.2P-4.23Mo₂S. [64]

En cuanto a la co-depositación de partículas cerámicas Metzger [65] y Barba [66] reportan la disminución del índice de Taber en los depósitos Ni-P-SiC-Al₂O₃ tratados térmicamente a 400 °C. Ambos autores concluyen que dicho comportamiento se debe principalmente al endurecimiento que sufre la matriz metálica debido a la cristalización de las fases amorfas en fases estables Ni₃P, así como también por la adición de partículas de SiC y alúmina en la matriz metálica, las cuales actúan como barreras a la deformación plástica. Por otro lado, Alizarei [45] reporta un incremento en la resistencia al desgaste de depósitos Ni-8.9P-50Al₂O₃ tratados térmicamente a 400 °C durante 60 minutos; nuevamente se hace mención de la aparición de fases estables Ni₃P. De igual manera, Sharma y col. [67] coinciden en que la transformación microestructural a 400 °C y la presencia del depósito Ni-P-Al₂O₃-ZrO₂-Al₃Zr son los factores que incrementan la resistencia al desgaste en sustratos de acero.

Por su parte Apachitei [68] y Y.C.Wu [69] evaluaron la influencia de los tratamientos térmicos (300–500 °C) en el comportamiento de resistencia al desgaste en depósitos Ni-P y Ni-P-SiC, concluyendo que las propiedades de resistencia al desgaste están en función del tratamiento térmico aplicado y del contenido de fósforo presente. Además, mencionan que la presencia de

precipitados cristalinos tales como Ni_3P , Ni-Si y SiC en la matriz metálica provee a los recubrimientos de mayor dureza, lo que se traduce en mayor resistencia al desgaste. La figura 2.15 muestra la influencia de los tratamientos térmicos en la cantidad de volumen desgastado en depósitos Ni-P-SiC ; se observa que la cantidad de desgaste disminuye gradualmente con respecto a la temperatura debido principalmente a los cambios microestructurales. Sin embargo a esta temperatura no se limita el crecimiento de grano en los recubrimientos disminuyendo la dureza, disminuyendo a su vez la capacidad protectora al desgaste abrasivo, lo que incrementa la cantidad de volumen desgastado.

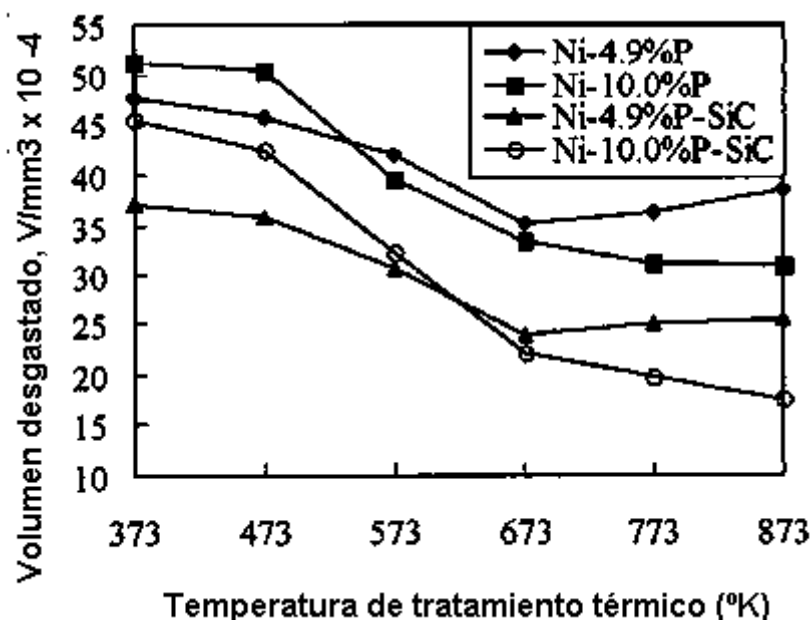


Figura 2.15 Volumen de desgaste con respecto a la temperatura de TT. [68]

Empleando nanotubos de carbón adicionados en un depósito Ni-P , W.X Cheng y col [70] reportan la obtención de un depósito amorfo de Ni-P-12 CNTs , que después de tratamiento térmico a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, cristaliza formando la fase Ni_3P . De acuerdo a los resultados obtenidos, la adición de los CNTs incrementa la dureza de las películas de 520 a 1035 HV. La velocidad de desgaste de la película compuesta fue aproximadamente la quinta parte de la velocidad de desgaste de la película Ni-P y la fricción se reduce por la presencia del material de refuerzo. Resultados similares son reportados por S. M Monir [47] para depósitos $\text{NiP-33\% B}_4\text{C}$ tratados térmicamente a $400\text{ }^{\circ}\text{C}/1\text{h}$; la dureza incrementa hasta 1400 HV, aumentando así la resistencia al desgaste por abrasión.

Reddy [71] estudió la velocidad específica de desgaste en los recubrimientos compósitos Ni-P-Diamante mediante la técnica pin on disk, empleando como contraparte un pin de acero grado herramienta de elevada dureza (800 HV). El autor reporta que la velocidad de desgaste es función de la composición de los recubrimientos, del tamaño de las partículas de diamante y de la temperatura de tratamiento térmico. El estudio reveló que los recubrimientos de mayor cantidad de fósforo (9-10%) con y sin tratamiento térmico, presentan la menor velocidad de desgaste en comparación con los de menor contenido de fósforo (6%), atribuyendo este comportamiento a la presencia de fases cristalinas duras Ni_3P y a las partículas de diamante, mencionando también que a la temperatura de 200 y 300 °C no se observa la disminución de la velocidad de desgaste.

La tabla 2.6, muestra los valores de coeficiente de desgaste y de fricción de los depósitos Ni-P y Ni-P-SiO₂ tratados térmicamente a 400 °C, reportados por Dong [72], donde la precipitación de fosfuros de níquel así como la presencia de superficies homogéneas, son las condiciones que el autor propone por las cuales se obtienen los mejores resultados de dureza y desgaste a la temperatura de 400 °C. Así mismo el autor reporta que el mecanismo de desgaste que predomina es por abrasión.

Tabla 2.6 Valores de coeficiente de desgaste y COF del depósito Ni-P-SiO₂ [72]

Muestra	Coeficiente de desgaste K ($\times 10^{-5}$ mm ³ /Nm)	Coeficiente de fricción
Ni-P	8.620	0.4216
Ni-P-SiO ₂	4.125	0.2882
Ni-P-SiO ₂ –TT 400 °C	1.2	0.2354

2.6 Resistencia a la corrosión de recubrimientos Ni-P y Ni-P-X

La corrosión se define como el resultado destructivo de una reacción química entre un metal o aleación metálica y su medio ambiente, provocando con esto la pérdida o el deterioro en las propiedades físicas y químicas del material.

Los recubrimientos Ni-P (especialmente con contenidos de fósforo >9 %peso) son empleados en la protección de superficies metálicas como una medida para combatir la corrosión ya que actúan como una barrera que protege al sustrato de ambientes corrosivos tales como ácidos, alcalinos y

salmueras (tabla 2.7). La resistencia a la corrosión se atribuye principalmente a la presencia de fósforo, a la baja porosidad de los depósitos y a la resistencia del níquel en diversos medios corrosivos. [73] Sin embargo existen diversos parámetros que determinan ésta propiedad. Estos incluyen, espesor, porosidad, tipo de tratamiento térmico y la presencia de esfuerzos residuales presentes, entre otros.

Tabla 2.7 Velocidad de corrosión de depósitos Ni-P en medios corrosivos [73]

Ambiente	Temperatura (°C)	Micrones x año
Acetona	20	0.08
Acido acético	20	0.8
Acido cítrico	20	7
Acido clorhídrico 5%	20	27
Acido sulfúrico 65%	20	9
Acido fosfórico 85%	20	3
Agua de mar 3.5% NaCl	95	-
Agua destilada, sat O ₂	100	Nada
Amoniaco	20	16
Benceno	20	Nada
Hidróxido de sodio 45%	20	Nada
Cloruro férrico	20	200
Sulfato de amonio, sat.	20	3

La figura 2.16, ilustra la conducta típica a la corrosión de un depósito Ni-P inmerso en una solución de HCl al 10% para diferentes contenidos de fósforo en la aleación. Se observa que, a menor contenido de fósforo la velocidad de corrosión se incrementa; ésto se debe principalmente a que, a bajo contenido de fósforo, el depósito presenta mayor cristalinidad, y por lo tanto, incrementa la cantidad de límites de grano, los cuales son zonas susceptibles a la corrosión. A elevados contenidos de fósforo prevalece la estructura amorfa; la estructura es más homogénea y no tiene límites de grano. [1,3,11]

La condición estructural de material amorfo deriva en importantes investigaciones de los depósitos Ni-P para aplicaciones a la corrosión en diferentes medios corrosivos. Siendo los cloruros uno de los agentes corrosivos más abundantes y agresivos que hay en la naturaleza, existe una gran cantidad de trabajos en la literatura que han estudiado los procesos de corrosión de diferentes depósitos Ni-P cuando se les pone en contacto con ambientes, ya sea ácidos o neutros, que contengan desde mínimas hasta altas concentraciones de cloruros. A continuación, se describen sólo algunos de ellos.

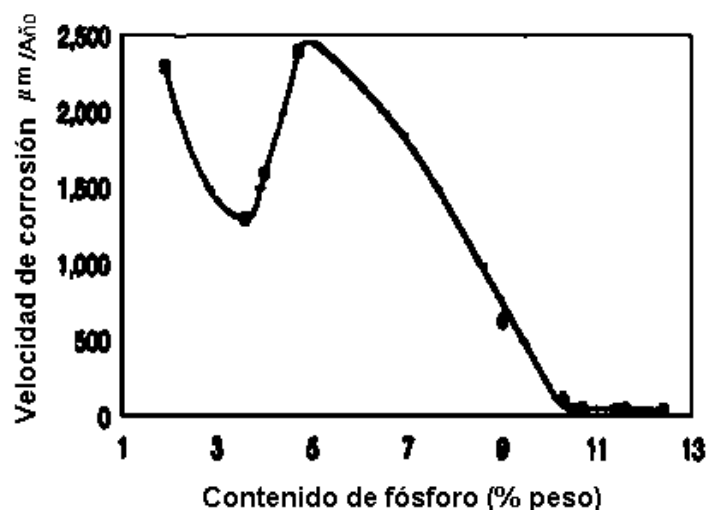


Figura 2.16 Efecto del contenido de fósforo en la velocidad de corrosión. [29]

Mimani y Gao Rongjie [74] reportan que la resistencia a la corrosión de depósitos Ni-P con diferente grado de cristalinidad sometidos en medio salino 5% NaCl (pH 5) y medio ácido 1 N H₂SO₄, varía en función del grado de cristalinidad; la resistencia a la corrosión incrementó con el contenido de fósforo debido a su estructura amorfa.

Así mismo, Allen y col. [75] concluyen que los depósitos Ni-P presentan buena resistencia a la corrosión en medios salinos por pasivación de la superficie Ni-P, especialmente aquellos con mayor contenido de fósforo (20, 24, 28% at). Reportan un valor de E_{corr} para Ni puro de -0.72 V, mientras que E_{corr} de los depósitos Ni-P fue de -0.58, -0.50 y -0.48 V; se observó también un decremento en la corriente de corrosión i_{corr} de 0.025, 0.019, 0.012 mA/cm², respectivamente. Cuando los depósitos son sometidos a tratamientos térmicos de recocido, presentan un cambio positivo de E_{corr} 0.48 a -0.37 V a temperatura de 100°C a 300°C; sin embargo cuando la

temperatura se incrementa a 400 °C, se obtiene un E_{corr} más negativo de -0.41V debido a la cristalización de los depósitos.

En contraste Ashassi-Sorkhabi [76] indica que en depósitos Ni-10%P tratados térmicamente a 400 °C, se observa la disminución de la densidad de corriente i_{corr} , y la disminución de la velocidad de corrosión con respecto a los depósitos sin tratamiento térmico obtenidos a las mismas condiciones debido a la presencia de superficies homogéneas después del procesamiento térmico.

Takács [77] evaluó la corrosión de depósitos amorfos Ni-P(8–10%P) de 17 μm de espesor obtenidos sobre sustratos de una aleación de AlMg₂. Empleando la técnica electroquímica de resistencia a la polarización (R_p) en una solución de Na₂SO₄ 0.5 mol a pH 3, observó que el proceso de disolución de la película Ni-P está en función del contenido de fósforo y de su microestructura, atribuyendo el incremento del potencial de corrosión (de -0.9 V a -0.246 V) a la baja porosidad y la morfología de los depósitos. De igual manera Huang y col. [78] evaluaron la resistencia a la polarización (R_p) en depósitos Ni-P de 15 μm sobre sustratos de acero. Observando que las propiedades ante la corrosión se incrementan debido a la estructura de la película.

I.V Petuknov [79] estudió el comportamiento a la corrosión de la película Ni-P con contenidos de fósforo de 6.5 % peso (cristalino) a 13.4 % peso (amorfo) empleando diferentes agentes estabilizantes (PbCl₂ y Tiourea) para valorar su efecto en las propiedades de corrosión. De acuerdo a los resultados de las curvas de polarización, el incremento del contenido de P en el depósito aumenta el potencial de corrosión E_{corr} de -0.080 a 0.080 V, mientras que la velocidad de corrosión disminuye de 0.178 a 0.0340A/m², es decir, mejora su habilidad anticorrosiva. Se encontró que el uso de PbCl₂, libera trazas de plomo que son depositadas en las películas, acelerando así la disolución anódica para altos contenido de fósforo.

Por su parte Das y col. [80] reportan mayor resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para el depósito binario Ni-6.5P en comparación con depósitos de Ni puro. Por otro lado Narayan [81], Woo-JaeCheong [82] y Pin Ho Lo [83], entre otros, sugieren que la presencia de fósforo en los depósitos Ni-P induce la formación de una capa de hipofosfito en la superficie de los depósitos

durante el proceso corrosivo, lo cual actúa como una barrera que protege y reduce la velocidad de disolución del Ni tal como se muestra en la figura 2.17, en donde se muestra un diagrama que representa como se lleva a cabo la pasivación química de la superficie de los depósitos Ni-P.

Adicionalmente, Singh [84] reporta la formación de películas pasivas de Ni_2O_3 y Ni_5P_2 sobre la superficie de depósitos Ni-P en presencia de medios clorados.

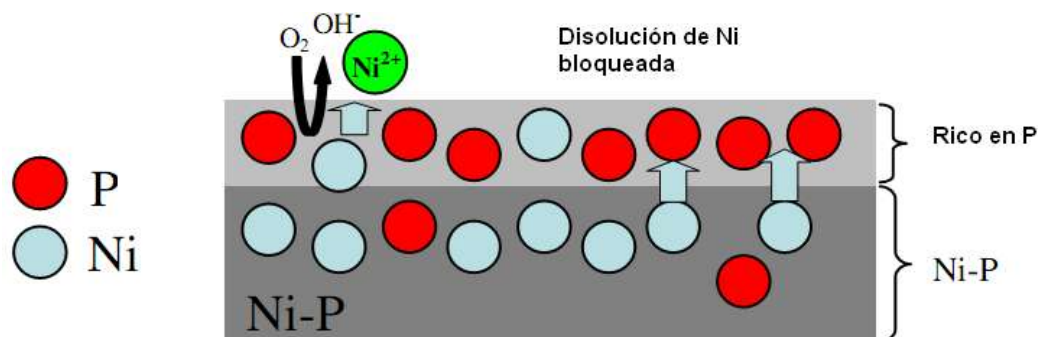


Figura 2.17 Representación esquemática de la pasivación química de los depósitos Ni-P en un medio salino [89].

Respecto a la incorporación de partículas cerámicas, J.N. Balaraju y col [85] evaluarón la resistencia a la corrosión de depósitos autocatalíticos Ni-P y Ni-P compuestos ($\text{Ni-P-Si}_3\text{N}_4$, Ni-P-CeO_2 y Ni-P-TiO_2) con espesores de $25\mu\text{m}$ empleando la técnica de impedancia electroquímica, bajo una solución de 3.5 %peso de NaCl a temperatura ambiente. La tabla 2.8, resume los resultados encontrados. Se observa un aumento en la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y disminución de la velocidad de corrosión en los compósitos Ni-P-X. Esto se atribuye al enriquecimiento en fósforo de la superficie el cual reacciona con el agua formando el ión H_2PO_2^- , lo que a su vez previene la hidratación del Ni, etapa considerada como el primer paso para formar Ni^{2+} . De otra manera dicho, se logra la pasivación de la película.

Tabla 2.8 Corrosión de Ni-P y compósitos Ni-P-X en solución de NaCl 3.5% [86]

Películas	$R_{ct}(\Omega \text{ cm}^2)$	$I_{corr} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
Ni-P	32.253	1.66
Ni-P-8.1 Si_3N_4	90.525	0.33
Ni-P-7.44 CeO_2 ,	90.700	0.37
Ni-P-5.42 TiO_2	58.991	0.66

J. Novakovic [86] evaluó las propiedades de resistencia a la corrosión del depósito Ni-P-TiO₂ aplicando la técnica de polarización electroquímica en una solución de 3.5% NaCl a temperatura ambiente. El barrido de potencial fue en un rango de -0.4 a 0.4 V a una velocidad constante de 1 mV/s empleando un electrodo de referencia de calomel. El autor reporta un incremento en los valores de R_p (Resistencia a la polarización de 51.76 kΩ/cm²) con respecto a los depósitos Ni-P (32.48 kΩ/cm²), lo cual se asocia a la presencia de las partículas de TiO₂ que actúan como una barrera a la transferencia de carga incrementando la resistencia a la corrosión. Similarmente, Laizhou Song [87], concluye que la resistencia de depósitos Ni-P/TiO₂ en H₂SO₄ y NaCl son 1.6 y 2 veces mayores que los obtenidos en el depósito binario Ni-P respectivamente, debido a una menor reactividad química en ambos medios por la presencia de las partículas cerámicas.

Hamdy Abdel [88] evaluó el desempeño de protección a la corrosión de los depósitos Ni-P-W y Ni-P-Al₂O₃ sin tratar y térmicamente tratados a partir de las técnicas de polarización e impedancia electroquímica en una solución 3% NaCl en rango de frecuencia de 0.01 a 65 Hz. El autor reporta, un efecto positivo en la respuesta electroquímica con la adición de partículas de W y Al₂O₃, obteniendo valores de resistencia a la transferencia de carga de $12.0 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$, $7.00 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$, $0.78 \times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ para los depósitos Ni-P-W, Ni-P-Al₂O₃ y Ni-P, respectivamente. Adicionalmente Y. Gao [89] evaluó la resistencia a la corrosión en depósitos Ni-P y Ni-P-W con diversos contenidos de fósforo (12.13, 7.5, 3.48, 7.53, 4.48 y 3.4wt %) en una solución 0.5 M de H₂SO₄. Reportan que la presencia del elemento W en los depósitos Ni-P mejora las propiedades anticorrosivas debido a la formación de una película de óxido de tungsteno en la superficie, fenómeno que se ve reflejado en la disminución de I_{corr} así como de valores más positivos de E_{corr} . Concluyendo, la presencia de W en los depósitos genera la formación de fosfuros de tungsteno, sin embargo, después de ser tratados térmicamente a 400 °C/1h, disminuyen la resistencia a la corrosión.

Zhi Yang [90] evaluó la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P-CNT, empleando una solución 0.1 M NaCl a temperatura ambiente. En conclusión, reporta un incremento significativo en las propiedades de resistencia a la corrosión en comparación con el depósito binario Ni-P, debido a la baja reactividad química de los CNT y la baja porosidad de los depósitos.

I. García [91] reporta la disminución de la velocidad de corrosión hasta en dos órdenes de magnitud por la presencia de un depósito Ni-P-SiC (5×10^{-8} A/cm²) respecto a un depósito de Ni puro (4.54×10^{-6} A/cm²) evaluado a las mismas condiciones en una solución 0.6 M NaCl. El incremento en la resistencia a la corrosión es atribuido principalmente a los cambios en la morfología y la textura de los depósitos por la presencia de partículas cerámicas, coincidiendo por lo reportado por Malfatti [92] quién además comenta que el incremento en la resistencia a la corrosión se debe a que las partículas de SiC recubren la matriz metálica, disminuyendo el área expuesta al medio corrosivo. En contraste con lo antes mencionado Rossi [93] reporta que la presencia de partículas orgánicas PTFE en el depósito Ni-P mejora la resistencia a la corrosión, ya que éstas partículas actúan como barrera protectora al paso del electrólito a la superficie del sustrato de acero, incrementando los valores de resistencia a la polarización de los recubrimientos. Sin embargo concluye que la presencia de partículas co-depositadas disminuye la resistencia a la corrosión puesto que la heterogeneidad de la superficie provee sitios que permiten la filtración del electrolito, dando como resultado un ataque localizado.

La evaluación de diversos sistemas Ni-P-X no incluye únicamente partículas cerámicas. El estudio es tan amplio que abarca partículas orgánicas especialmente polímeros, ya que son materiales que debido a sus propiedades físicas y químicas son objeto de estudio en la fabricación de películas compósitos de elevada lubricidad y resistencia a la corrosión. Por ejemplo Shoeib [94] reporta que la adición de partículas poliméricas PVOH y PVCl (polivinil alcohol y polivinil cloro) mejora la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P. Para evaluar el comportamiento de resistencia a la corrosión las muestras recubiertas fueron sumergidas en agua de mar (3.5% NaCl) durante 28 días. La presencia de los polímeros en la matriz metálica mejora las propiedades físicas y mecánicas tales como resistencia al impacto, ductilidad, sin embargo disminuyen la dureza. El incremento de protección a la corrosión se atribuye a la presencia de una capa pasiva delgada que se forma por la oxidación de la superficie metálica por la presencia de oxígeno que proviene del polímero PVOH. Sin embargo, en el caso de los depósitos Ni-P-PVCl, la presencia de cloro presenta un efecto negativo.

Además de partículas duras y/o suaves, también se ha estudiado la adición de elementos químicos a los depósitos binarios tal es el caso de Zhang Bangwei [95] quién estudió el efecto de la co-

depositación de Sn y Cu en la resistencia a la corrosión de películas Ni-P sobre sustratos de cobre, reportando que los depósitos con contenidos de P de 4.6 a 8 at% presentan una estructura parcialmente cristalina, mientras que la estructura es amorfa para contenidos críticos de P >10 at%. La adición de Sn (1.7-10.4at%) favoreció la formación de una estructura amorfa a menor cantidad de P que la crítica; sin embargo, el Cu inhibe la formación de la fase amorfa. Las propiedades de corrosión de los depósitos fueron evaluadas empleando soluciones de 5% HCl, 0.5M H₂SO₄, 10% NaCl, y 50% NaOH registrando los datos en la tabla 2.9. En general se observa que la resistencia a la corrosión de las muestras de depósitos Ni-Cu-P y Ni-Sn-Cu-P es mayor con respecto a los valores obtenidos para el acero inoxidable en todos los medios corrosivos evaluados, excepto en la solución 0.5 H₂SO₄. Así mismo, los datos muestran que la presencia de Sn y Cu modifican la velocidad a la cual se corroen los recubrimientos, siendo el Cu el que provee a los depósitos de mayor resistencia a la corrosión, mientras que el Sn no favorece la resistencia a la corrosión de los depósitos en ninguna de las cuatro soluciones empleadas. En contraste Yu y col. [96] reportan que la presencia de Sn en depósitos Ni-P incrementa la resistencia a la corrosión, atribuyendo este incremento a la formación de óxidos que protegen a la superficie metálica.

Tabla 2.9 Resultados de corrosión del depósito Ni-P-Sn-Cu obtenidos por Zhang Bangwei [95]

Muestra	I	II	III	IV	V	Ac.inoxidable
Ni (at%)	90	81.6	82.91	74.08	80.24	1Cr18Ni9Ti
P (at%)	8.2	15.68	12.26	22.48	11.01	
Sn (at%)		0.5	1.42	1.59	3.66	
Cu (at%)	1.8	2.22	3.41	1.85	5.09	
Estructura	cristalino	amorfo	amorfo	amorfo	Amorfo	Cristalino
Velocidad de corrosión (cm ² /Año)						
0.5M H ₂ SO ₄	2.6	3.0	7.8	20.9	14.3	11.3
5% HCl	514.9	599.6	501.9	740.4	280.3	2923.5
50% NaOH	1.3	2.6	1.3	1.3	1.3	10.4
10% NaCl	0	0	3.9	1.3	3.9	10.4

Zuleta y col. [97] evaluaron la resistencia a la corrosión de depósitos Ni-P, Ni-P-M-Al y Ni-P-M-Ce mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, observando que la presencia de

óxidos de hierro (magnetita) en el baño electrolítico reduce la velocidad de depositación, sin embargo mejora considerablemente la resistencia a la polarización en comparación con el recubrimiento binario, obteniendo valores de resistencia a la polarización en un rango de 57000 Ω y 73000 Ω para los depósitos binarios y ternarios, respectivamente, lo que se adjudica a la presencia de cationes (Al y Ce) que incrementan considerablemente la estabilidad del óxido reduciendo la degradación de la superficie en contacto con un medio corrosivo salino.

Yin-Yu Chang [98] evaluó el efecto de la co-depositación de titanio sobre la resistencia a la corrosión de depósitos Ni-P en sustratos de acero empleando un medio salino (3.5% NaCl). Concluyen que la presencia del elemento Ti en los depósitos Ni-P mejora las propiedades anticorrosivas debido a la formación de una película químicamente inerte de óxido de titanio en la superficie que incrementa los valores de resistencia a la polarización de 1.09×10^5 a 3.05×10^5 Ω/cm^2 y una capacitancia en un rango de $1.43\text{--}3.05 \times 10^5$.

Oulladj [99] evaluó la resistencia a la corrosión en depósitos Ni-Zn-P en una solución de cloruro de sodio (5% peso), reportando que la presencia de Zn no tiene un efecto significativo en el comportamiento electroquímico de los recubrimientos puesto que los valores obtenidos de potencial de corrosión (-0.49 V) y densidad de corriente ($2.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) en el depósito ternario son muy cercanos a los valores obtenidos en los depósitos binarios; sin embargo éstos valores son menos nobles que los del elemento Zinc.

Finalmente, Yan [100] reporta que la co-depositación de Yb^{3+} en depósitos Ni-P mejora significativamente la resistencia a la corrosión, logrando incrementar los valores de potencial de corrosión de -0.381 a -0.08 V, así como la disminución de densidad de corriente de 7.36 a $0.62 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este comportamiento se debe principalmente a que la presencia del elemento Yb en los baños autocatalíticos incrementa la velocidad de depositación, puesto que promueve la transferencia de electrones, induciendo la obtención de depósitos compactos de grano fino y de baja porosidad.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se hace una descripción de los materiales, metodología, procedimientos y técnicas empleadas en el desarrollo experimental durante el procesamiento y caracterización de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃. La figura 3.1 presenta un diagrama resumido del desarrollo experimental.

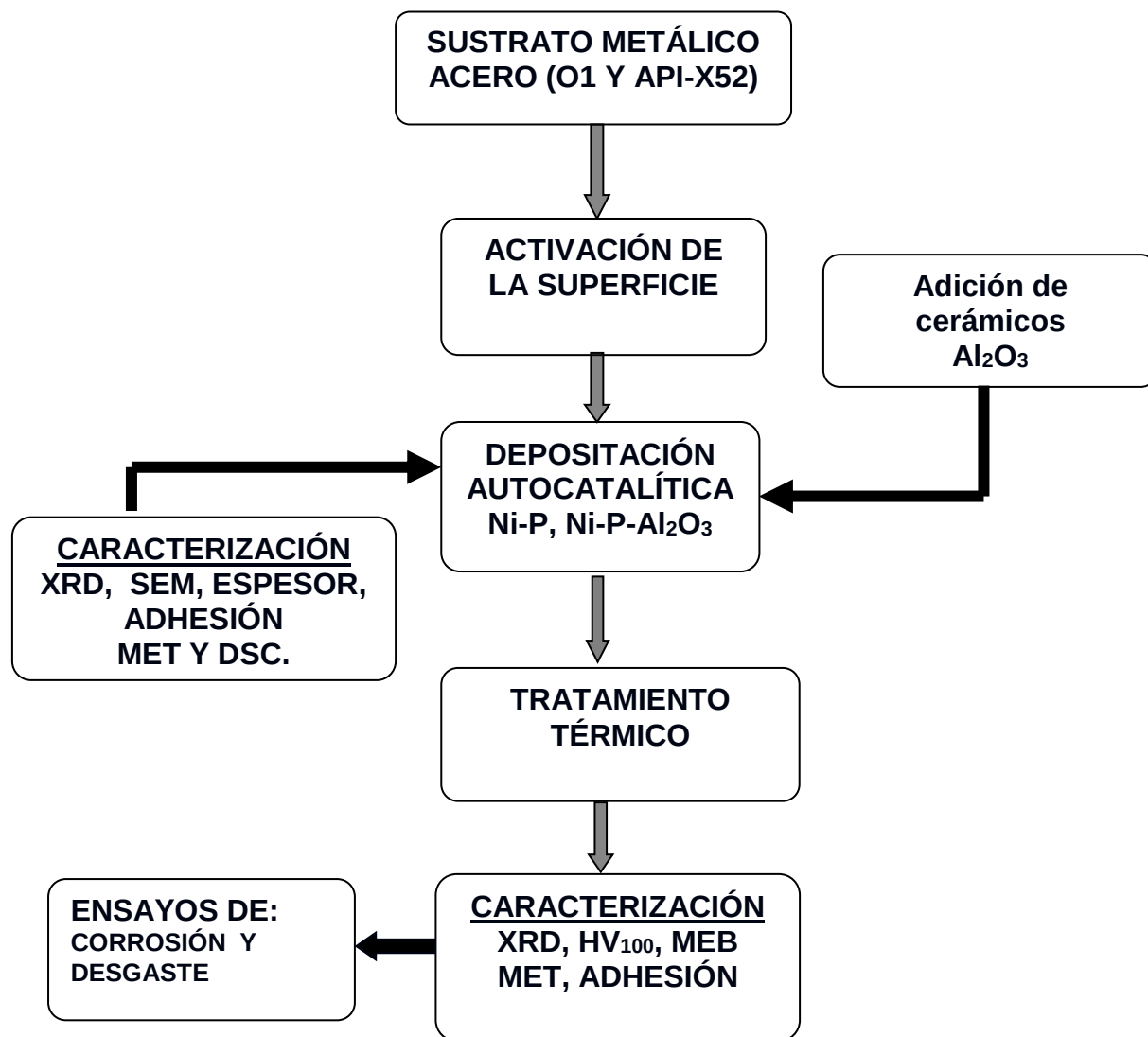


Figura 3.1 Diagrama de flujo del desarrollo experimental

El trabajo se divide en dos etapas. La primera etapa corresponde a la formulación del baño electrolítico para obtener depósitos binarios Ni-P y ternarios Ni-P-Al₂O₃ de alto contenido de

fósforo; la segunda etapa consistió en la caracterización física, microestructural, resistencia a la corrosión en medio salino y conducta al desgaste abrasivo en las condiciones de recién depositados y tratados térmicamente de los diferentes depósitos obtenidos.

3.1 Materias primas

3.1.1 Sustratos de acero

La depositación autocatalítica de níquel se realizó sobre sustratos metálicos de acero grado herramienta O1 y grado API-X52 de dimensiones $2 \times 2 \times 0.3 \text{ cm}^3$ (Figura 3.2) acabados superficialmente con papel abrasivo de carburo de silicio grado 180, 240, 320, 400 y 600, consecutivamente.

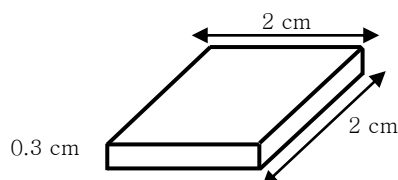


Figura 3.2 Dimensiones de los sustratos metálicos a depositar.

La gran aceptación de este tipo de aceros se basa principalmente a la combinación de propiedades tales como resistencia al desgaste, a la corrosión, dureza y tenacidad y además son de bajo costo. La composición química de los sustratos de acero O1 y API X-52 se muestra en la tabla 3.1, y sus propiedades físicas y mecánicas en la tabla 3.2.

Tabla 3.1 Composición química de los sustratos O1 y API X-52 (% en peso)

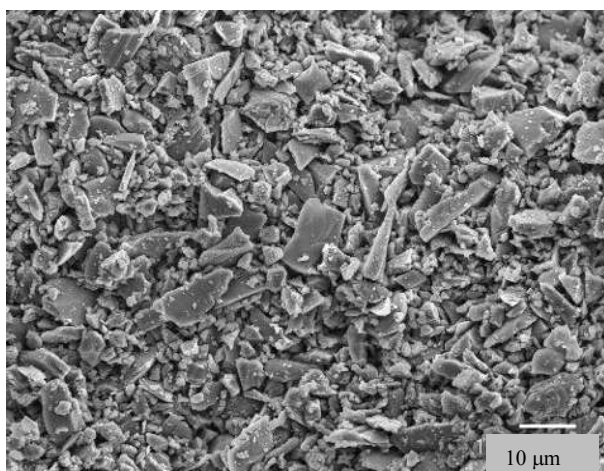
Elemento/Composición	C	S	Mn	Cu	P	Si	Cr	W	Microaleantes (Nb, V, Ti)
Acero API X-52	0,1	0,005	1,05	0,35	0,02	0	0	0	0,011
Acero O1	0,95	0	1,25	0	0	0,3	0,5	0,5	0

Tabla 3.2 Propiedades físicas y mecánicas de los sustratos O1 y API X-52

Propiedad	Acero O1	Acero API X-52
Módulo de elasticidad	207 GPa	203 GPa
Conductividad térmica	34.5 W/m ² K @ 95°C	----
Dureza	60 HRC	30 HRC
Resistencia a la fluencia	-----	52,000 Psi
Resistencia última mínima	-----	66,000 Psi

3.1.2 Polvos de alúmina

El material empleado para la codepositación de depósitos ternarios fueron polvos cerámicos de alúmina de pureza > 99.45% (α -Al₂O₃ Norton materials) malla 1000. La figura 3.3a muestra la morfología del cerámico, en donde se aprecia que los polvos son de forma irregular, con caras facetadas y cortes agudos. La distribución de tamaño de partícula obtenida experimentalmente se encuentra en un rango de 1 a 20 μ m con un tamaño promedio $D_{50} = 5\mu$ m (Figura 3.3b)



a)

b)

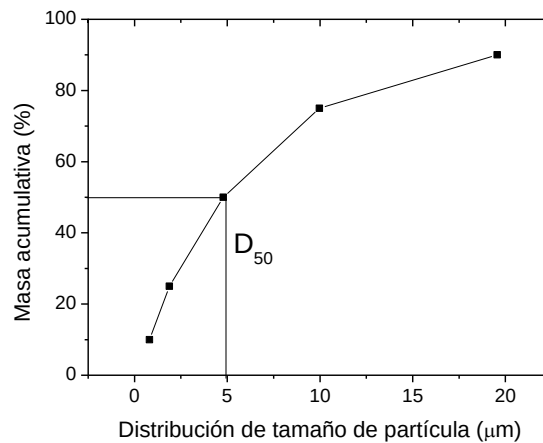


Figura 3.3 a) Morfología y b) Distribución del tamaño de partículas de Al_2O_3 .

3.2 Acondicionamiento de la superficie de los sustratos

La activación de la superficie de las partículas cerámicas es una etapa fundamental en el proceso de depositación debido a que en ella se lleva a cabo la generación de sitios activos en donde la depositación tiene inicio, por lo que, las propiedades del depósito son dependientes del pretratamiento utilizado.

Diversos métodos de recubrimiento han sido empleados [2,3], los cuales varían de acuerdo a la naturaleza del sustrato a metalizar. En la presente investigación, se empleó el siguiente procedimiento para lograr la activación de la superficie metálica del sustrato:

- Limpieza superficial por inmersión en un baño de acetona con agitación de ultrasonido durante 10 min.
- Limpieza con una solución de NaOH durante 3 minutos a 50°C.
- Micro-ataque en una solución diluida de ácido clorhídrico al 30% vol. durante 2 minutos a temperatura ambiente.
- Entre cada etapa del proceso, es necesario un lavado exhaustivo con agua destilada para evitar contaminación de las soluciones.

Algunas de las técnicas de caracterización empleadas en este proyecto, incluyendo técnicas calorimétricas (DSC) y microscopia electrónica de transmisión (MET), requieren el

desprendimiento de los depósitos binarios y ternarios Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ de la superficie del sustrato; por tanto, se prepararon depósitos a las mismas condiciones en soportes plásticos de teflón ya que presentan menor adherencia y es posible desprenderlos sin inducir contaminación del recubrimiento.

El acondicionamiento de la superficie plástica se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Limpieza superficial por inmersión en un baño de acetona con agitación de ultrasonido a 60 °C para eliminar impurezas
- Micro-ataque superficial por la inmersión en ácido nítrico HNO₃ a 60 °C.
- Sensibilización superficial por inmersión en una solución de 2g/L de cloruro de estaño (SnCl₂) y 4ml/L de ácido clorhídrico (HCl).
- Activación de la superficie utilizando una solución 0.25g/L de cloruro de paladio (PdCl₂) y 2.5 ml/L de ácido clorhídrico (HCl).

3.3 Preparación de los baños metálicos de níquel

En la primera etapa de este proyecto se estudió la composición química para la obtención de recubrimientos de alto contenido de fósforo ($\geq 9\%$ peso); para ello se formularon baños metálicos de 300 ml de solución con cantidad de agente reductor de 1 a 25 g, manteniendo constante la fuente de níquel. De igual manera se evaluó el efecto de NaOH y del NH₄OH durante el proceso en la regulación del pH. La composición de los depósitos binarios Ni-P así obtenidos, determinada por análisis de plasma (ICP) se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Contenido de fósforo en los depósitos Ni-P en función de los gramos de agente reductor empleado.

gr de agente reductor	Solución alcalina	% peso de P (ICP-MS)
	NaOH	
1		3.5
2		5.5
4		6.5
6		6.8
8		7.2
10		7.65
25		9.3

2	NH ₄ OH	2.8
4		3.8
6		4.0
8		6.9
10		3.5

Como se muestra en la tabla 3.3, para lograr depósitos de alto fósforo (≥ 9 %peso) es necesario trabajar con la misma cantidad de agente reductor estudiada, de tal manera que la composición química y condiciones del baño de níquel empleada en la obtención de los depósitos finales en esta investigación se corresponde a la mostrada en la tabla 3.4. La depositación se llevó a cabo en celdas de 300 mL de solución a un pH de 5.0 regulado con NaOH, empleando agitación mecánica de 150 rpm; la temperatura de operación empleada fue de $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ con un tiempo de depositación de 30 min.

Tabla 3.4 Composición del baño químico en depositación de películas Ni-P

Compuesto	Fórmula química	Cantidad g/L
Cloruro de níquel	NiCl ₂ · 6H ₂ O	30
Succinato de sodio	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ · 6H ₂ O	10
Glicina	H ₂ NCH ₂ COOH	10
Hipofosfito de sodio	NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	83
Nitrato de plomo	PbNO ₃	2ppm

Con el objeto de modificar y mejorar las propiedades superficiales al contacto físico de los depósitos Ni-P, se incorporaron partículas de alúmina formando depósitos compósitos del tipo Ni-P-Al₂O₃. Para ello, empleando la misma formulación del baño electrolítico de la tabla 3.4 que da paso a depósitos binarios Ni-9.3P, se adicionaron cantidades de 5, 10, 15 y 20 g/L de polvos de alúmina al baño, y se estudió el grado de incorporación de cerámicos en el depósito y su efecto en las propiedades de resistencia a la corrosión y desgaste.

3.4 Caracterización de los depósitos en la condición de recién depositados

3.4.1 Análisis de espectroscopía (ICP)

El análisis elemental del contenido de níquel y fósforo presente en los depósitos Ni-P-Al₂O₃ se realizó en un espectrofotómetro de emisión de plasma Termo Jarrell Ash modelo Atom Scan 16,

basándose en un método interno modificado de EPA 2007. Para llevar a cabo la técnica, los sustratos recubiertos fueron sumergidos en una solución de HNO_3 en un tiempo de 30 minutos. La solución obtenida fue debidamente diluida con agua desionizada en el rango de concentración deseada para realizar la determinación del fósforo por ICP en la matriz del compuesto ternario.

3.4.2 Determinación del contenido de alúmina en los depósitos Ni-P- Al_2O_3

La cantidad de partículas co-depositadas en los recubrimientos Ni-P- Al_2O_3 se determinó por gravimetría al sumergir los sustratos recubiertos en HNO_3 concentrado por 30 min asegurando una disolución total de la película. Las partículas de alúmina fueron separadas por centrifugación y secadas en una mufla a temperatura de 110°C . El sustrato de acero metalizado fue pesado recién depositado y una vez libre del depósito Ni-P- Al_2O_3 . A partir de la diferencia de masa total del recubrimiento compuesto Ni-P- Al_2O_3 , y conociendo la masa de alúmina recuperada, se calcula el porcentaje en peso de las partículas cerámicas presentes en el depósito.

3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología y microestructura de los diferentes depósitos obtenidos se examinó por microscopía electrónica de barrido en un equipo con filamento de emisión de campo JEOL JSM-G400 y con un equipo PHILIPS XL30 ESEM, sin la aplicación de película conductora alguna.

3.4.4 Determinación del espesor por pruebas de perfilometría

El espesor de los depósitos fue estimado con un perfilómetro DEKTAK II versión 2.3. Para llevar a cabo la técnica, una parte del depósito es protegida con cera para evitar su disolución; posteriormente se sumerge en HNO_3 durante 30 minutos para lograr la disolución de la parte de película expuesta con objeto de generar un escalón en el sustrato. La cera de los sustratos es removida con un solvente orgánico (xileno) con agitación de ultrasonido para eliminar los residuos de cera. Adicionalmente, cortes transversales de sustratos recubiertos con depósitos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 fueron montados en resina epóxica (figura 3.4) para ser estudiados mediante microscopía electrónica de barrido y determinar el espesor de los recubrimientos. La superficie

fue pulida a espejo con una suspensión de diamante de $1\mu\text{m}$.

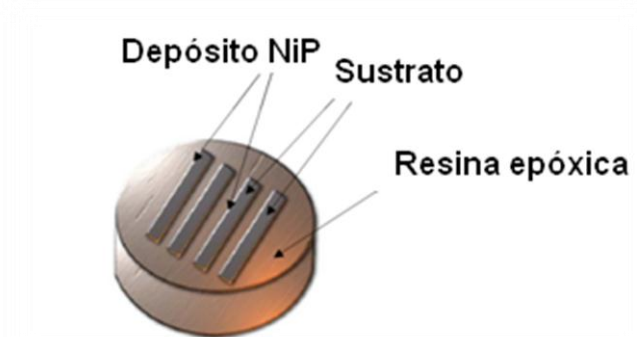


Figura 3.4 Cortes transversales de sustratos con recubrimiento Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en resina epóxica.

3.4.5 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La morfología y rugosidad superficial de los recubrimientos Ni-P recién depositados se evaluó por una técnica de no-contacto de microscopía de fuerza atómica (AFM) Quesant Q 250, con área de barrido de $10\mu\text{m}^2$.

3.4.6 Ensayo de adhesión

La adhesión de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ fue evaluada empleando la norma VDI 3198 [101] “*Indentation test evaluation of reliable control for layered compounds*”. Este método se basa en evaluar las características de la impresión marcada al indentar el material por la técnica de dureza Rockwell C. El contacto del indentador, en combinación con la intensidad de transferencia de la carga aplicada (150Kg), induce la acumulación de esfuerzos cortantes en la interfase; si la adherencia es buena resiste los esfuerzos y evita la delaminación circunferencial de la película en la indentación. De acuerdo a la norma existen cuatro patrones de imágenes de huellas impresas (indentación) que garantizan enlaces interfaciales fuertes entre la película y el sustrato. Las imágenes de las figuras 3.5a y 3.5b muestran los patrones de fractura para películas tenaces que presentan elevada adhesión interfacial, la presencia de pocas grietas radiales próximas al área de indentación y delaminación nula, son características de éste tipo de películas. Las figuras 3.5c y 3.5d muestran alrededor de la huella de indentación grietas radiales y la

presencia de baja delaminación, siendo estas características indicios de una elevada adhesión pero películas frágiles. Finalmente las figuras 3.5e y 3.5f exhiben la presencia de delaminación prolongada en la periferia de la huella de indentación, lo que de acuerdo a la norma significa pobre adhesión interfacial y películas muy frágiles.

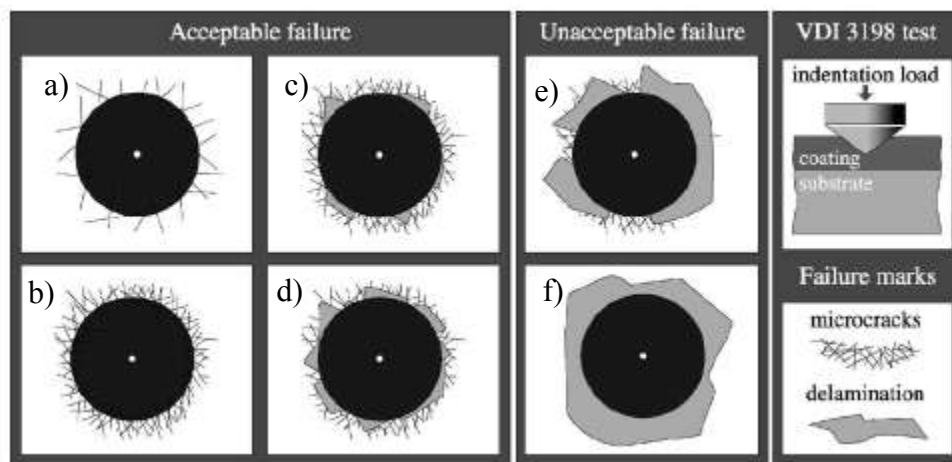


Figura 3.5 Principio de la norma VDI 3198 [2]

3.4.7 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La evaluación y caracterización de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ mediante microscopia electrónica de transmisión, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de transmisión CX 100 a un voltaje de 100KV de filamento de tungsteno, así como en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo Phillips Tecnai F20. Se emplearon técnicas de caracterización tales como campo claro, campo oscuro, difracción y HRTEM. Para ello se utilizaron rejillas de cobre con película de carbón como soporte.

Los depósitos mostraron gran adherencia al sustrato y no fue posible desprenderlos por rasgado o algún otro medio mecánico sin contaminarlos; por tanto, se prepararon depósitos a las mismas condiciones en soportes plásticos de teflón que presentan menor adherencia y es posible desprenderlos sin inducir contaminación. Las porciones de películas así desprendidas fueron finamente molidas y preparadas en suspensión de alcohol isopropílico.

3.4.8 Difracción de rayos X de haz rasante

La aplicación de la técnica de difracción de rayos X a recubrimientos finos es complicada debido al elevado poder de penetración de los rayos X, con lo que la información que se obtiene corresponde también a la de las especies cristalinas presentes en el sustrato. Por este motivo, para el estudio de los recubrimientos se empleó la técnica de difracción de rayos-X de incidencia rasante empleando un difractómetro SIEMENS D5000 equipado con la técnica de haz rasante del laboratorio de materiales de la Universidad de Sheffield UK. En esta técnica, la radiación incide en la superficie del material objeto de estudio formando un ángulo con ésta inferior a un grado, obteniendo fundamentalmente información de la composición del recubrimiento. De manera complementaria la estructura y las fases presentes de los depósitos Ni-P y NiP-Al₂O₃ se evaluarán por difracción de rayos X empleando un difractómetro SIEMENS D5000 (IIM-UMSNH). Los espectros fueron tomados haciendo barridos de 0.02°/s y mediante incidencia rasante a un ángulo de un grado con respecto a la superficie de los depósitos a 30 Kv y 40mA.

3.4.9 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Con objeto de conocer el rango de temperatura de cristalización de las películas amorfas Ni-P y Ni-P-Al₂O₃, se realizaron ensayos por calorimetría diferencial de barrido DSC. Para ello, se adecuó un procedimiento para depositar las mismas composiciones Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en sustratos de teflón que muestran facilidad de remoción de los depósitos formados.

De esta manera, los depósitos fueron retirados y analizadas las películas libres de sustrato por calentamiento continuo a 10 °C/min en atmósfera de argón en un analizador DSC Setaram. Esta información es indispensable para diseñar los ciclos térmicos de tratamiento de los sustratos metalizados para evaluar sus propiedades de dureza, corrosión, y su relación con las fases presentes.

3.4.10 Tratamiento térmico de cristalización

La aplicación de tratamientos térmicos genera cambios significativos en las propiedades y en la microestructura de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃. En base a los termogramas DSC resultantes

y temperaturas de transformación reportadas en la literatura, se diseñaron los ciclos térmicos de cristalización de los depósitos (Tabla 3.5). Se eligieron tiempos tan cortos como 15 minutos para dar seguimiento a la transformación de fases a alta temperatura, así como tiempos prolongados de hasta 300 minutos para proveer el tiempo suficiente de cristalización a menor temperatura de tratamiento.

El objetivo es estudiar el desarrollo de fases, la morfología del recubrimiento cristalizado, y la relación que éstas guardan con las propiedades de la película. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico LINDBERG BLUE (Modelo CC58114A/C) con atmósfera controlada de argón.

Tabla 3.5 Ciclos térmicos empleados en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

T (°C)	Tiempo (min)					
100	15	30	45	60	120	300
200	15	30	45	60	120	300
300	15	30	45	60	120	300
400	15	30	45	60	120	300
500	15	30	45	60	120	300

3.5 Caracterización de los depósitos tratados térmicamente

3.5.1 Difracción de rayos X (XRD)

La evolución de fases cristalinas presentes en los depósitos en función de la temperatura y tiempo de tratamiento fue monitoreada mediante difracción de rayos X. Estos ensayos se realizaron en un difractómetro de rayos-X SIEMENS D5000 con radiación de cobre $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ a un voltaje de aceleración de 40 KeV y con una corriente de emisión de 20 mA, en un rango de 20 a 90°.

3.5.2 Microdureza

La evaluación de la microdureza de los depósitos con y sin tratamiento térmico se realizaron en un microdurómetro Zwick/Roell indentec ZHV, con indentador piramidal bajo una carga de 100

g por periodos de 15 segundos. Los valores reportados corresponden al promedio de un mínimo de diez mediciones en diferentes zonas de las muestras.

3.5.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El aspecto superficial y morfología de los diferentes depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ térmicamente tratados fue seguido mediante estudios de microscopía electrónica de barrido, en un equipo JEOL JSM-840A con analizador de energía dispersiva integrado EDS.

3.6 Técnicas electroquímicas

3.6.1 Preparación de las probetas metálicas

Sustratos metálicos de acero API X-52 recubiertos con un depósito Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ de dimensiones de 2x2x0.3 cm³ fueron previamente unidos a un alambre de cobre de calibre 14 como material conductor. Para evitar el contacto de la solución con las otras caras de la probeta se utilizó un recubrimiento epóxico no conductor.

3.6.2 Celda electroquímica

Para llevar a cabo las técnicas de medición de resistencia a la corrosión se utilizó una celda electrolítica conectada a un potencióstato Parstat 2263. La celda electrolítica equipada con tres electrodos se muestra en la figura 3.6. Como electrodos de trabajo se utilizaron sustratos de acero API X-52 sin depósito y con depósito Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ de área de exposición de 4 cm²; el electrodo auxiliar fue de grafito y el electrodo de referencia de Calomel (+0.241V vs SHE). La solución empleada como medio corrosivo fue agua de mar sintética preparada bajo la norma ASTM D 1141-98 [20] a condiciones de pH de 8.4 y 5.0 empleando HCl y NaOH 0.1 M para ajustar el pH de la solución. La composición química del agua de mar sintética empleada se muestra en la tabla 3.5.

Tabla 3.6 Composición química del agua de mar; norma ASTM D 1141-98 [102]

Compuesto	Concentración g/L
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695

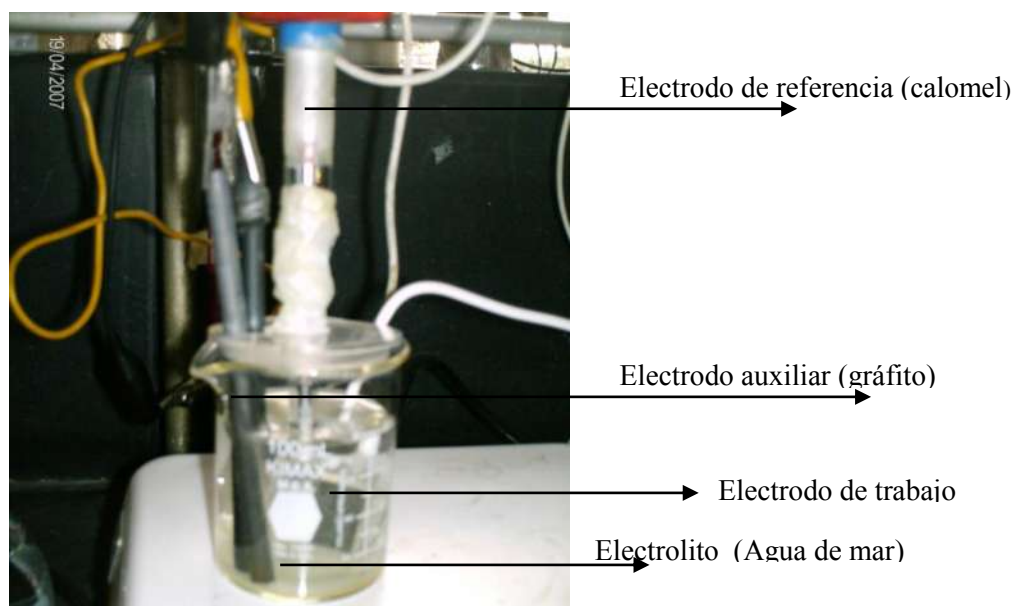


Figura 3.5 Partes de la celda electrolítica empleada.

3.6.3 Curvas de polarización

El estudio electroquímico de la corrosión para la determinación de la velocidad de corrosión de un material en un medio electrolítico se realizó mediante el análisis de curvas de polarización anódica y catódica obtenidas mediante extrapolación de Tafel. En forma experimental se requiere de la medición de los potenciales aplicados (E) contra las corrientes obtenidas (I) para analizar, posteriormente, las gráficas de las curvas de polarización. Las gráficas son representadas por el logaritmo de la densidad de corriente. Para la obtención de las curvas de polarización, se llevó a cabo un barrido de la zona anódica y catódica desde un potencial de -450 mV hasta $+450$ mV a una velocidad de barrido de 0.166 mV/seg. Los experimentos se llevaron a cabo en un

potenciostato/ galvanostato marca PARSTAT 2263; los datos obtenidos fueron evaluados empleando el software Powersuite, Zview y Corrview.

3.6.4 Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

Con el fin de establecer el número de etapas involucradas tanto en el proceso anódico como en el catódico, se realizaron pruebas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

Las mediciones se llevaron a cabo con una amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias de 10000 Hz a 0.01Hz, empleando un potenciostato de la marca PARSTAT 2263. Los datos obtenidos fueron procesados empleando el software Powersuite, Zview y Corrview.

3.7 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión

El análisis de las probetas se llevó a cabo antes y después de ser sometidas a las pruebas electroquímicas. La caracterización consistió básicamente en técnicas de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido para determinar fases presentes y morfología de las películas tratadas.

3.7.1 Comportamiento tribológico

El estudio del comportamiento al desgaste del material utilizado en el presente trabajo, así como el de los sustratos recubiertos, se realizó mediante ensayos de desgaste de deslizamiento lineal recíproco (Linearly Reciprocating Ball-on-Flat) (Amber Instrument LTD), según norma ASTM de G133-05, sin lubricación y a temperatura ambiente. Esta técnica consiste en el deslizamiento horizontal de una contra probeta esférica sobre la superficie una superficie plana que aplica verticalmente una carga determinada, sobre el espécimen plano tal y como se muestra en la figura 3.6, obteniendo a partir de esta técnica el coeficiente de fricción con respecto al tiempo, mientras que los cambios dimensionales en la contraparte y la superficie plana son empleados para determinar el desgaste del material y la velocidad de desgaste.

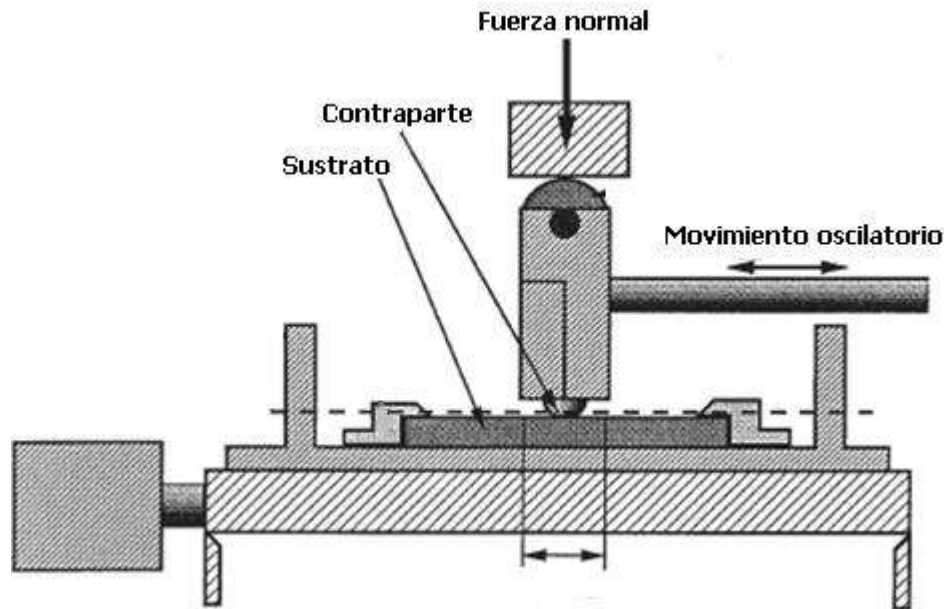


Figura 3.6 Diagrama del equipo de desgaste empleado. [103]

Con el objeto de evaluar el comportamiento de los depósitos binarios y ternarios, así como el efecto de la presencia de las partículas de alúmina, los experimentos se efectuaron a baja frecuencia (4 Hz) empleando cargas de 5, 10 y 15 N, a una distancia total de deslizamiento de 500 m para todas las muestras. La contraparte fueron bolas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 10 mm de diámetro, con una dureza HV 2000, a una temperatura promedio de 22 ± 2 °C y humedad relativa de 45 ± 5 a velocidad lineal de 0.08 m/s. Antes de efectuar los ensayos de desgaste en seco las superficies a evaluar se prepararon para eliminar capas de grasa y evitar su interferencia actuando como lubricante en el proceso de desgaste, así como para eliminar partículas de suciedad. Para su eliminación, se limpió la superficie con etanol y acetona.

3.7.2 Caracterización de las probetas sometidas a desgaste

La caracterización de las probetas sometidas a desgaste consistió esencialmente en técnicas de microscopia electrónica de barrido para determinar el tipo y mecanismo de desgaste presente. El cálculo del volumen de material eliminado o desplazado durante el proceso de desgaste, que sirve para el cálculo de la tasa de desgaste (K) conforme a la ley de Archard [104], se realizó en

función de factores geométricos. La anchura y la profundidad de la huella de desgaste fue evaluada a través de un perfilómetro Dektak 150 Veeco; los datos obtenidos fueron empleados en el cálculo de velocidad de desgaste de los depósitos, relacionando la carga y la distancia de deslizamiento a través de la Ecuación de Archard (Ecuación 3.1).

$$K = \frac{V}{C * S} \quad (3.1)$$

Donde:

K; Velocidad de desgaste (mm^3/Nm)

V; volumen perdido (mm^3)

C; Carga aplicada (N)

S; Distancia de deslizamiento (m)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

ESTRUCTURA Y ADHESIÓN DE LOS DEPÓSITOS Ni-P Y Ni-P-Al₂O₃

4.1 Depositación autocatalítica

La depositación autocatalítica se llevó a cabo sobre sustratos de acero O1 y sustratos de acero APIX 52, empleando hipofosfito de sodio como agente reductor (Tabla 3.4). Con el objeto de obtener depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃, y estudiar el efecto de las adiciones de alúmina en las propiedades de los depósitos ternarios, partículas cerámicas en cantidades de 5, 10, 15 y 20 g/L fueron alimentadas a las soluciones electroquímicas de níquel durante el procesamiento. El contenido de fósforo determinado por la técnica de espectrofotometría de emisión de plasma ICP en los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃ se muestra en la tabla 4.1. Se observa que el contenido de fósforo disminuye conforme se incrementa la concentración de partículas de alúmina en los baños auto catalíticos desde un máximo de 9.3 % en peso a 7.3% peso. La disminución de fósforo con la adición de partículas de alúmina se atribuye a las propiedades de superficie del cerámico y la atracción por el anión H_2PO_2^- [105,106]; a mayor carga de alúmina, mayor superficie de atracción electrostática entre cargas opuestas del anión con la superficie positiva del cerámico. La mayor carga de alúmina en el baño conlleva una mayor área superficial del cerámico, lo que resulta en una mayor adsorción de H_2PO_2^- que disminuye la concentración del ión hipofosfito en la solución, y a su vez disminuye la cantidad de fósforo co-depositado por la reacción $\text{H}_2\text{PO}_2^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{P}$. Resultados similares han sido reportados por Ming-Der-Ger [107] y Alizarei [45] en depósitos Ni-P- PTFE y Ni-P- Al₂O₃ respectivamente.

Tabla 4.1 Características de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en sustratos de acero O1.

Carga de Al ₂ O ₃ (g/L) en baño electrolítico	%vol. Al ₂ O ₃ en depósito	%peso de P en matriz Ni-P
0	0	9.3
5	8.3	9.0
10	18.2	8.3
15	14.6	7.9
20	10.1	7.3

La concentración de partículas dispersas en el baño autocatalítico de níquel juega un papel muy importante sobre el nivel de incorporación de partículas de alúmina en el depósito tal como se observa en el gráfico de la figura 4.1. Al incrementar la carga de partículas en la solución, la cantidad de partículas co-depositadas asciende hasta el nivel de adiciones de 10 g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ debido a que se incrementa la cantidad de colisiones físicas entre las partículas cerámicas y el recubrimiento metálico. Sin embargo, después de esta cantidad, las partículas retenidas decrece debido a que la distancia entre partículas en solución disminuye, lo que favorece la agrupación o formación de aglomerados de partículas que impiden su libre flujo saturando de sólidos la solución, lo cual se traduce en una disminución del nivel de incorporación de partículas. Diversos autores [25, 108, 109] reportan una conducta similar a los resultados obtenidos en esta investigación respecto a la incorporación de partículas duras o suaves tales como Si_3N_4 , CeO_2 y TiO_2 , encontrando que la concentración crítica se presenta a cargas de aproximadamente 10g/L. Por ejemplo S.M Monir [47] reporta que cuando se eleva de 1g a 8g/L la concentración de partículas de B_4C en una solución electrolítica de níquel, el porcentaje de B_4C en el depósito se incrementa de 12 a 33% por el incremento de colisiones de las partículas con la superficie; sin embargo a mayor carga de partículas en el baño, el nivel comienza a disminuir. Alizarei [4] reporta que en el depósito $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ la concentración crítica es de 15g/L para obtener recubrimientos compuestos con un 29 % vol de partículas cerámicas, mientras que Zhi Yang [6] reporta una disminución en la co-depositación de nanotubos de carbón para una carga crítica de 1% de nanotubos debido a su tendencia a formar aglomerados.

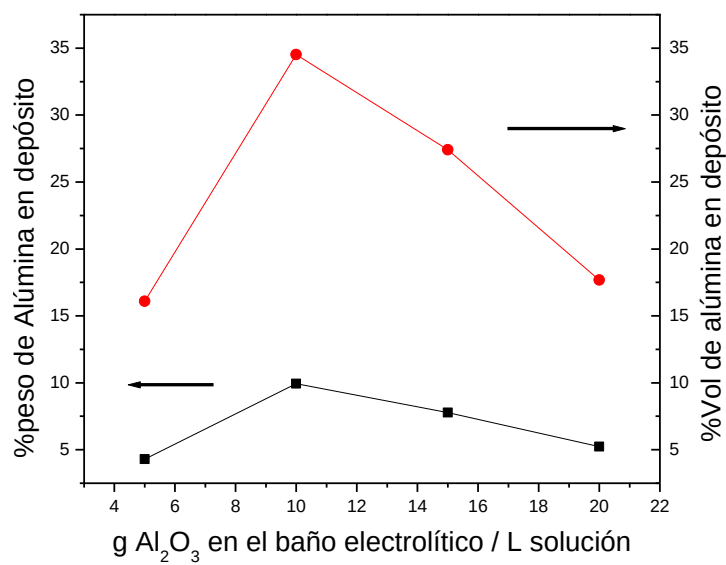
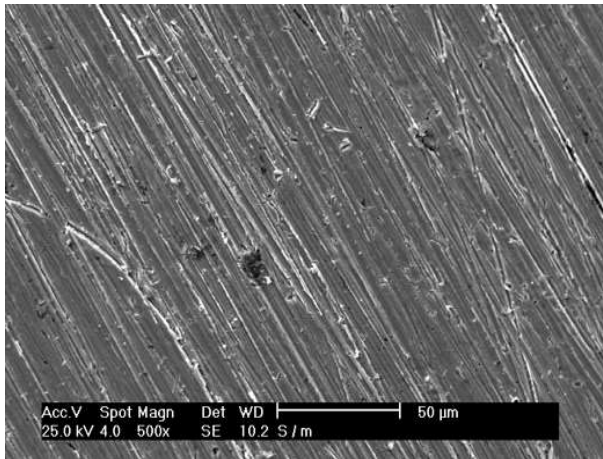


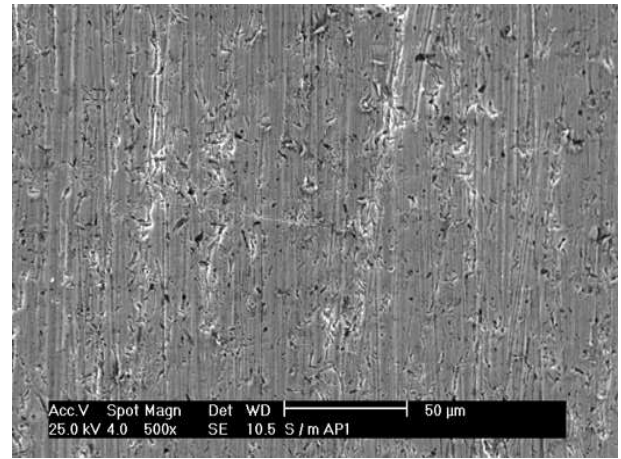
Figura 4.1 Contenido de alúmina en los depósitos en función de la carga de partículas en la solución electrolítica.

4.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

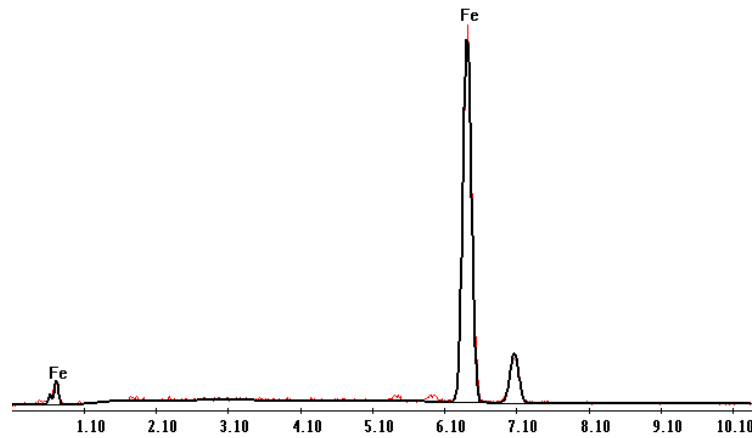
Las imágenes de la figura 4.2 muestran las superficies preparadas con papel de carburo de silicio de los sustratos de acero API X-52 (figura 4.2 a) y O1 (figura 4.2 b) antes de ser sometidos al proceso de depositación. La figura es complementada por un análisis EDX realizado en el sustrato de acero O1, el cuál muestra únicamente reflexiones características del elemento hierro.



a)



b)

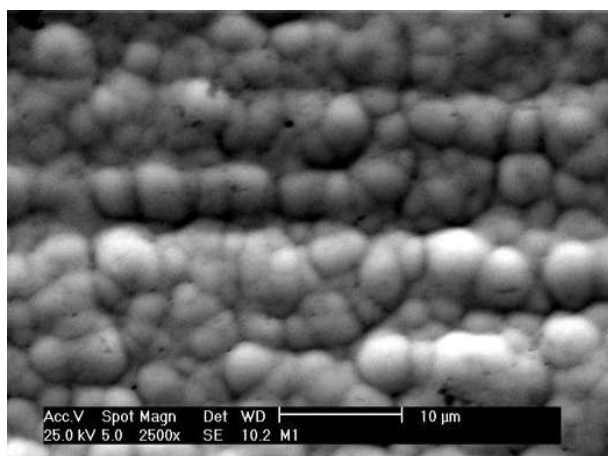


c)

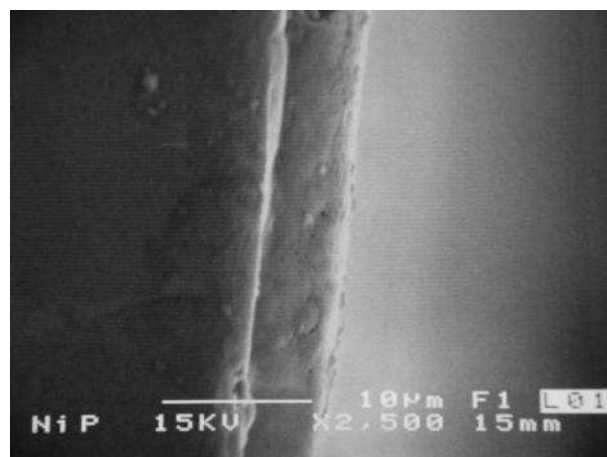
Figura 4.2 a) Sustratos de acero API X-52 y b) O1, preparados con papel de SiC para su metalización.
c) Análisis EDS correspondiente a un sustrato O1 sin recubrir.

En contraste, la figura 4.3a muestra una imagen del sustrato de acero O1 recién depositado con Ni-9.3P. Se observa que la morfología de los depósitos metálicos consiste de finos precipitados o nódulos esféricos físicamente adheridos a la superficie; los nódulos de diferentes tamaños están distribuidos al azar, formando un recubrimiento metálico multicapa con estructura globular [1,3], que, de acuerdo a los resultados obtenidos por rayos X y análisis químico EDX, está conformado de aleaciones metaestables Ni-P, como se muestra posteriormente. La figura 4.3b, muestra la imagen de la sección transversal del depósito Ni-9.3P donde se observa la presencia de un recubrimiento uniforme y homogéneo a lo largo de la superficie del sustrato aproximadamente de 6 μm de espesor. Otro aspecto importante es que no se observa la presencia de grietas en la

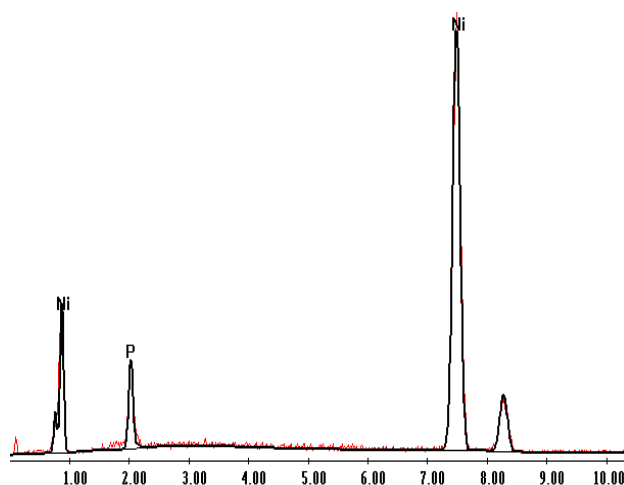
superficie ni en la parte interna del depósito, lo cual infiere una excelente adhesión entre el depósito y la superficie metálica del acero base.



a)



b)



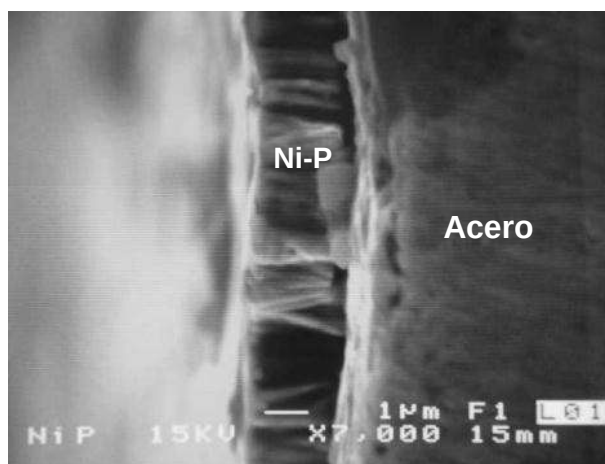
c)

Figura 4.3 a) Depósito Ni-P recién aplicado; b) Imagen de sección transversal y c) Análisis EDX de la superficie.

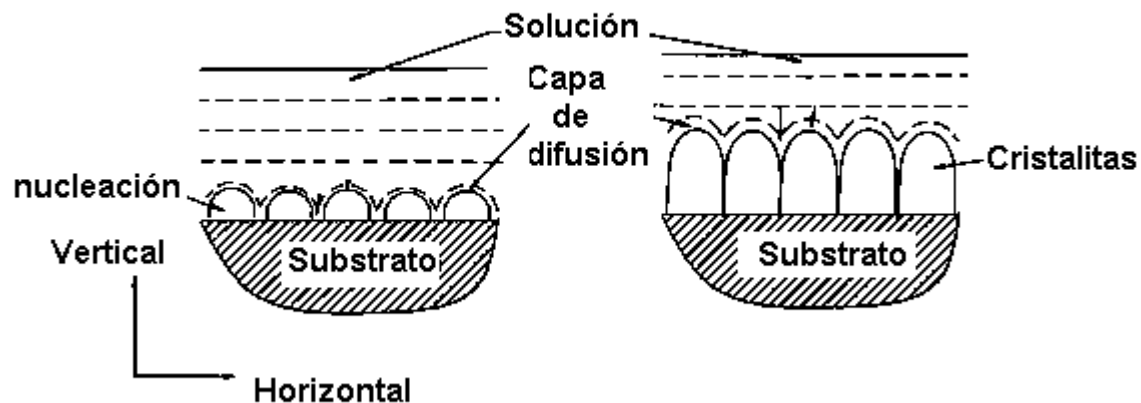
Micrografías a mayor magnificación de la sección transversal del recubrimiento aplicado (fig 4.4a) presentan un recubrimiento de morfología tipo columnar que crece uniformemente a lo largo de la dirección perpendicular de la superficie del sustrato de acero, como lo reporta Balaraju [110] quien concluye que el empleo de succinato de sodio como aditivo en el baño electrolítico modifica la velocidad de nucleación y crecimiento de la película dando lugar al crecimiento columnar. Algo relevante que se observó es que el contenido de fósforo no afecta la

forma de crecimiento de los depósitos, también reportado por Ting-Kan Tsai [111] y Liu y col. [112] para recubrimientos Ni-P sobre sustratos de silicio.

La formación de los depósitos auto catalíticos puede explicarse a partir de modelo propuesto por Qun-liRao [113] y Grosjean [114] que se muestra en la figura 4.4b, los cuales proponen que a partir de que el sustrato es sumergido a la solución electrolítica, instantáneamente gran cantidad de núcleos se forman a lo largo de la superficie de los sustratos debido a la concentración de los reactivos presentes y a las reacciones redox que se llevan a cabo. Una vez que los núcleos cubren la superficie, el crecimiento perpendicular se lleva a cabo incrementando el espesor de la capa dando lugar a la estructura columnar de éstos depósitos. En contraste, algunos autores reportan crecimiento laminar del depósito Ni-P en diferentes sustratos dieléctricos pre-tratados con SnCl_2/HCl y PdCl_2/HCl , empleando acetato de sodio como aditivo en el baño electrolítico [1, 23, 26, 115].



a)



b)
Figura 4.4 a) Sección transversal del depósito Ni-9.3P; b) Ilustración esquemática del proceso de deposición. [114]

En el caso de los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃, la figura 4.5 presenta un recubrimiento Ni-P con partículas de alúmina impregnadas, partículas que se codepositan en la matriz metálica durante el proceso de deposición. Las partículas inicialmente dispersas en la solución son transportadas hacia la superficie del electrodo por acción mecánica, las cuales son físicamente adsorbidas en la superficie (adsorción de Langmuir). La deshidratación de partículas en la capa de Helmholtz, provoca una fuerte adsorción química irreversible (Adsorción Temkin) sobre el sustrato, sin embargo la cantidad de partículas adsorbidas físicamente es mucho mayor en comparación con la cantidad adsorbida por adsorción química [116]. Las partículas adsorbidas en la superficie son embebidas en la aleación metálica. Balaraju [8] afirma que en la formación de depósitos compuestos por impregnación de partículas suspendidas en un baño electrolítico no existen enlaces atómicos o moleculares entre las partículas y la matriz. Al respecto, Zhao y col. [117] coinciden al señalar que la formación de películas Ni-P-PTFE ocurre por la migración de partículas de PTFE en suspensión a la superficie del sustrato por la acción de agitación y fuerzas coulombicas, por lo tanto, las partículas son absorbidas físicamente sobre la superficie.

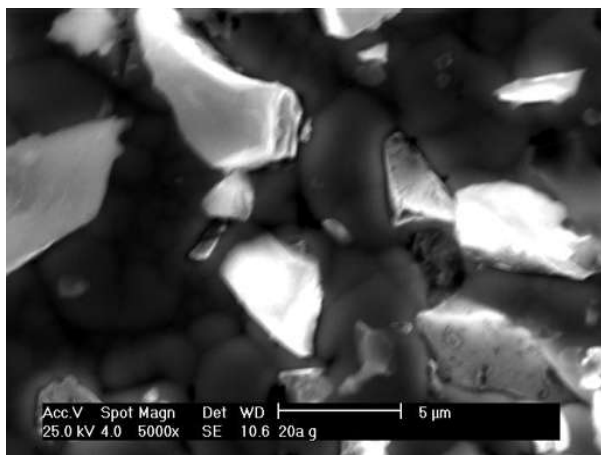
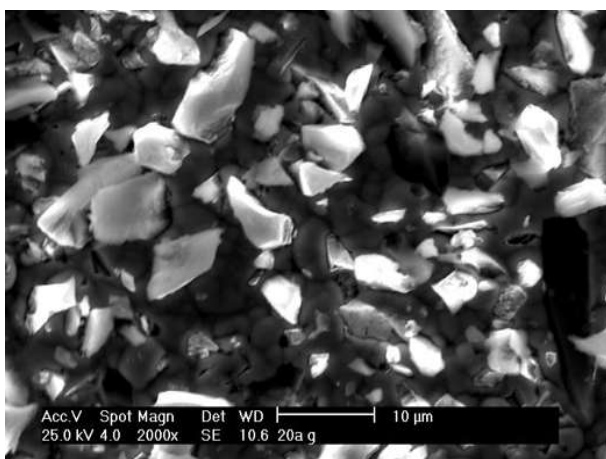
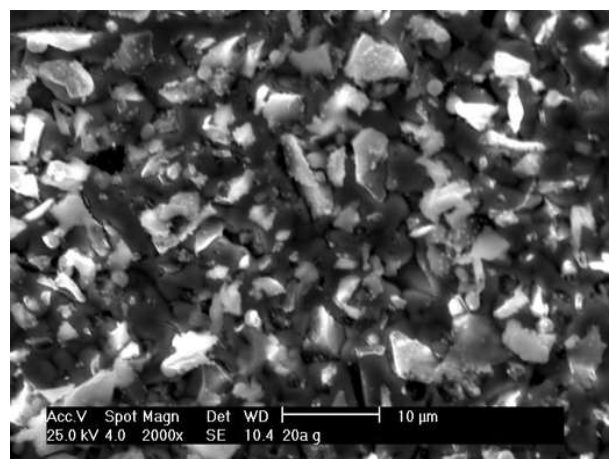


Figura 4.5 Imagen MEB del depósito ternario Ni-9.0P-8.3Al₂O₃.

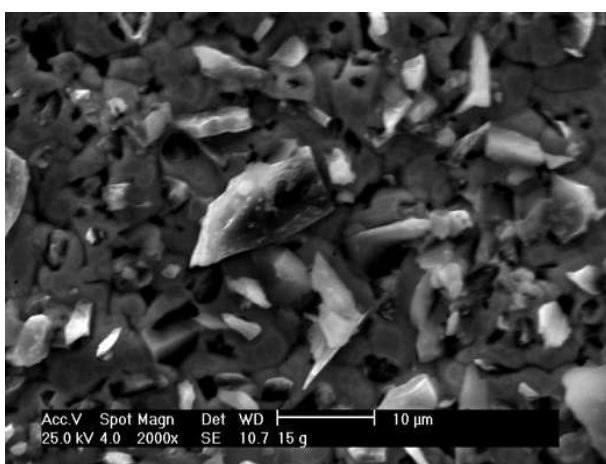
La figura 4.6 muestra la morfología de las películas obtenidas Ni-9.0P-8.3 Al₂O₃, Ni-8.9P-18.2 Al₂O₃, Ni-7.9P-14.6Al₂O₃. Las imágenes muestran la presencia de partículas cerámicas homogéneamente distribuidas en la matriz metálica, así como el aspecto nodular de los depósitos y su textura característica tipo coliflor en toda la superficie de los sustratos. Para confirmar la presencia de las partículas cerámicas de alúmina en la matriz metálica de los depósitos se llevó a cabo un análisis EDX en la superficie recubierta, el espectro correspondiente se muestra en la figura 4.6d, el cuál exhibe básicamente picos característicos de Ni, P, Al y O, lo cual confirma la presencia del cerámico en el recubrimiento. Los nódulos originales mostrados en la superficie Ni-9.3P de la figura 4.3, son modificados parcialmente por las partículas embebidas.



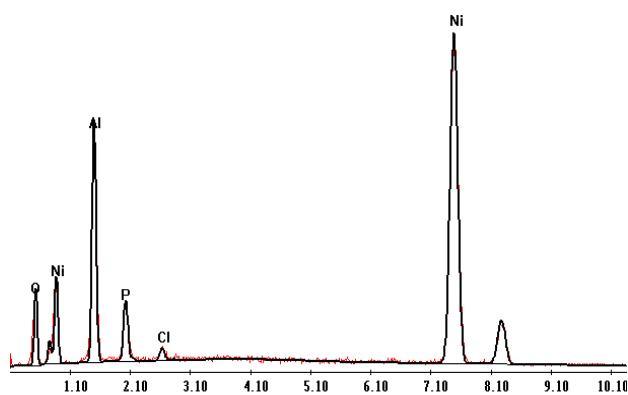
a)



b)



c)



d)

Figura 4.6 Imagen MEB de los depósitos; a) Ni-9.0P-8.3 Al_2O_3 ; b) Ni-8.9P-18.3 Al_2O_3 ; c) Ni-7.9P-14.6 Al_2O_3 y d) EDX- Ni-8.9P-18.3 Al_2O_3

La distribución de las partículas cerámicas en el espesor de los depósitos se observa más claramente en las figuras 4.7 a-c, en donde se muestran imágenes de secciones transversales de los depósitos a) Ni-8.3P-18.2 Al_2O_3 , b) Ni-7.9P-14.6 Al_2O_3 y c) Ni-7.3P-10.1 Al_2O_3 . Es evidente la presencia de depósitos de espesor continuo de aproximadamente $6\mu\text{m}$; se observa además una distribución uniforme de partículas cerámicas de Al_2O_3 en todo el espesor del depósito y buena adherencia del depósito al sustrato metálico. Las imágenes obtenidas muestran la mayor concentración de partículas en el depósito de la figura 4.7a, información que corresponde con los valores obtenidos por análisis gravimétrico puesto que es éste depósito el que presenta la mayor concentración de partículas retenidas en la matriz metálica (18.2% vol). Cabe señalar que, en

general, no se observa la presencia de aglomeraciones de partículas cerámicas de alúmina en ninguna región de los depósitos.

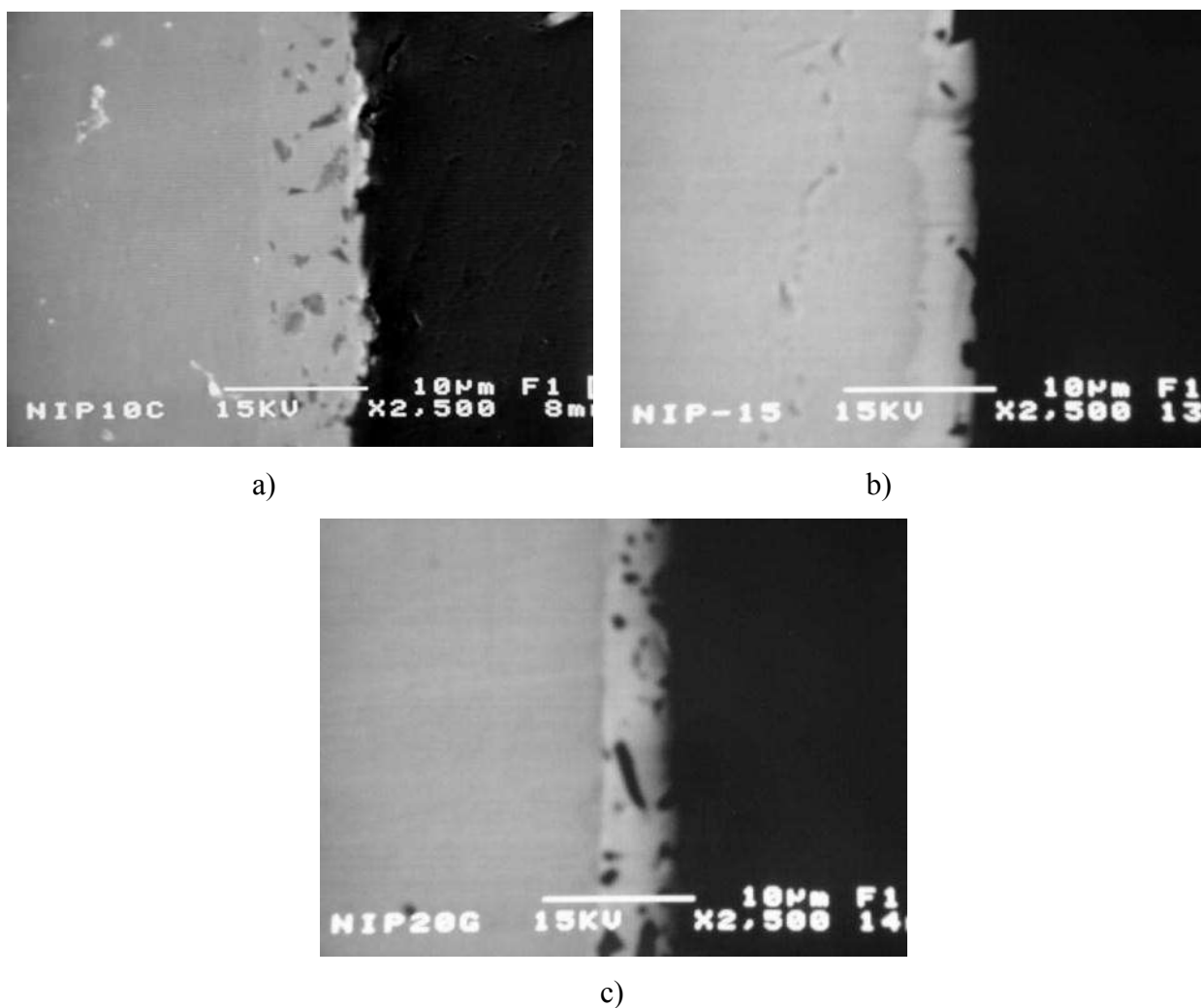


Figura 4.7 Sección transversal de depósitos: a) Ni-8.3P-18.2 Al₂O₃, b) Ni-7.9P-14.6Al₂O₃ y c) Ni-7.3P-10.1Al₂O₃.

4.3 Técnica de Perfilometría para determinar el espesor de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

El comportamiento frente al desgaste depende fundamentalmente del contenido de fósforo de la aleación depositada, el contenido de partículas en los depósitos, el espesor de la película y el tratamiento térmico recibido. Con el objeto de estudiar el efecto del espesor en el desgaste de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ se efectuaron hasta cuatro re-metalizados. La determinación del

espesor de los recubrimientos en condición de recién depositados se llevó a cabo empleando una técnica de perfilometría en diferentes zonas de las muestras. Los valores reportados en la tabla 4.3 son el promedio de 12 mediciones obtenidas de dos replicas ensayadas. Se obtuvo que el espesor aumenta de manera lineal con el número de metalizaciones, independientemente del sustrato empleado, estando en un rango de aproximadamente 6 a 25 μm entre una y cuatro metalizaciones consecutivas. Las mismas mediciones se efectuaron en películas con partículas cerámicas, dando valores de espesor semejantes a los depósitos sin adición de cerámicos. Sin embargo, el máximo espesor del recubrimiento Ni-P- Al_2O_3 para ambos aceros (27-28 μm), coincide con la adición de 10 g/L de Al_2O_3 , que es el baño que induce la impregnación de mayor cantidad de cerámico en los depósitos (18.2% vol Al_2O_3).

Tabla 4.3 Valores promedio de espesor de los depósitos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3

Muestra (etapas de Metalizados)	Espesor (μm) API X-52	STD	Espesor (μm) O1	STD
Ni-9.3P (1)	6.5	0.1559	7	0.8296
Ni-9.3P (2)	11	0.3634	12	0.4986
Ni-9.3P (3)	18	0.8953	18	0.9907
Ni-9.3P (4)	25	0.7486	24	0.8825
Ni-9.0P-8.2 Al_2O_3 (4)	25	0.7443	24	0.7792
Ni-8.3P-8.2 Al_2O_3 (4)	27	0.2766	28	0.8574
Ni-7.9P-14.2 Al_2O_3 (4)	26.5	0.5943	27	0.9110
Ni-7.3P-10.1 Al_2O_3 (4)	24	0.6385	23	0.5804

En base al espesor de los depósitos y el tiempo de 30 minutos procesamiento se calculó la velocidad de depositación empleando la siguiente relación [15]

$$V_d = \frac{h}{t} \quad (4.1)$$

Donde:

h; espesor de la película metálica

t; tiempo de procesamiento

Para las condiciones de depositación experimentales, se obtuvo una velocidad de depositación de 13-14 $\mu\text{m}/\text{h}$ para depósitos sin adición de partículas cerámicas. En cuanto a depósitos con co-

deposición de partículas, la velocidad de deposición está en función de la cantidad de alúmina presente en el baño, como se muestra en la figura 4.8. Se observa que, al incrementar la cantidad de alúmina en los baños electrolíticos de 5 a 20 g/L, la velocidad de deposición disminuye con respecto a los depósitos Ni-P puros. Esto se debe principalmente a que en la superficie catódica del sustrato aumenta la cantidad de partículas de alúmina que son atraídas y por lo tanto disminuye la concentración de iones níquel en la superficie. Este comportamiento ha sido reportado por otros autores en depósitos compuestos auto catalíticos y electro depósitos tales como Ni-P-Diamante y Ni-P-NTCs [118].

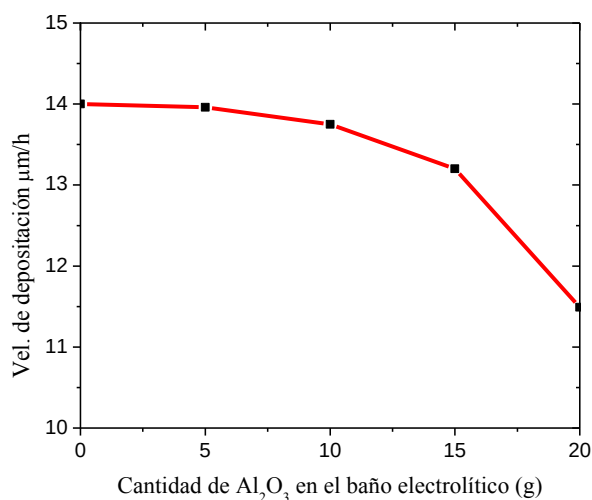


Figura 4.8 Velocidad de deposición Vs Carga de alúmina en la solución electrolítica

4.4 Técnica VDI-3198 para evaluar la adhesión de los recubrimientos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3

Un recubrimiento es útil si su adhesión a la superficie del sustrato es buena. Una técnica ampliamente utilizada para obtener una indicación cualitativa de esta propiedad es la indentación estática determinada por la norma VDI 3198. El uso de sustratos duros permitió emplear el procedimiento descrito en la norma VDI 3198 [101], método que se basa en evaluar las características de la impresión marcada al indentar el depósito por la técnica de dureza Rockwell C. La figura 4.9 presenta las imágenes de las huellas de indentación obtenidas de los depósitos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 . La figura 4.10a muestra la huella resultante para el depósito Ni-9.3%P; la relajación de las tensiones generadas por la indentación no generó presencia de grietas en la periferia de la huella ni indicios de desprendimiento del depósito, lo que, de acuerdo a la norma aplicada, la imagen corresponde con los patrones que indican buena adhesión del sustrato y el

depósito, cuya morfología tipo columnar es capaz de resistir la tensión generada por la indentación.

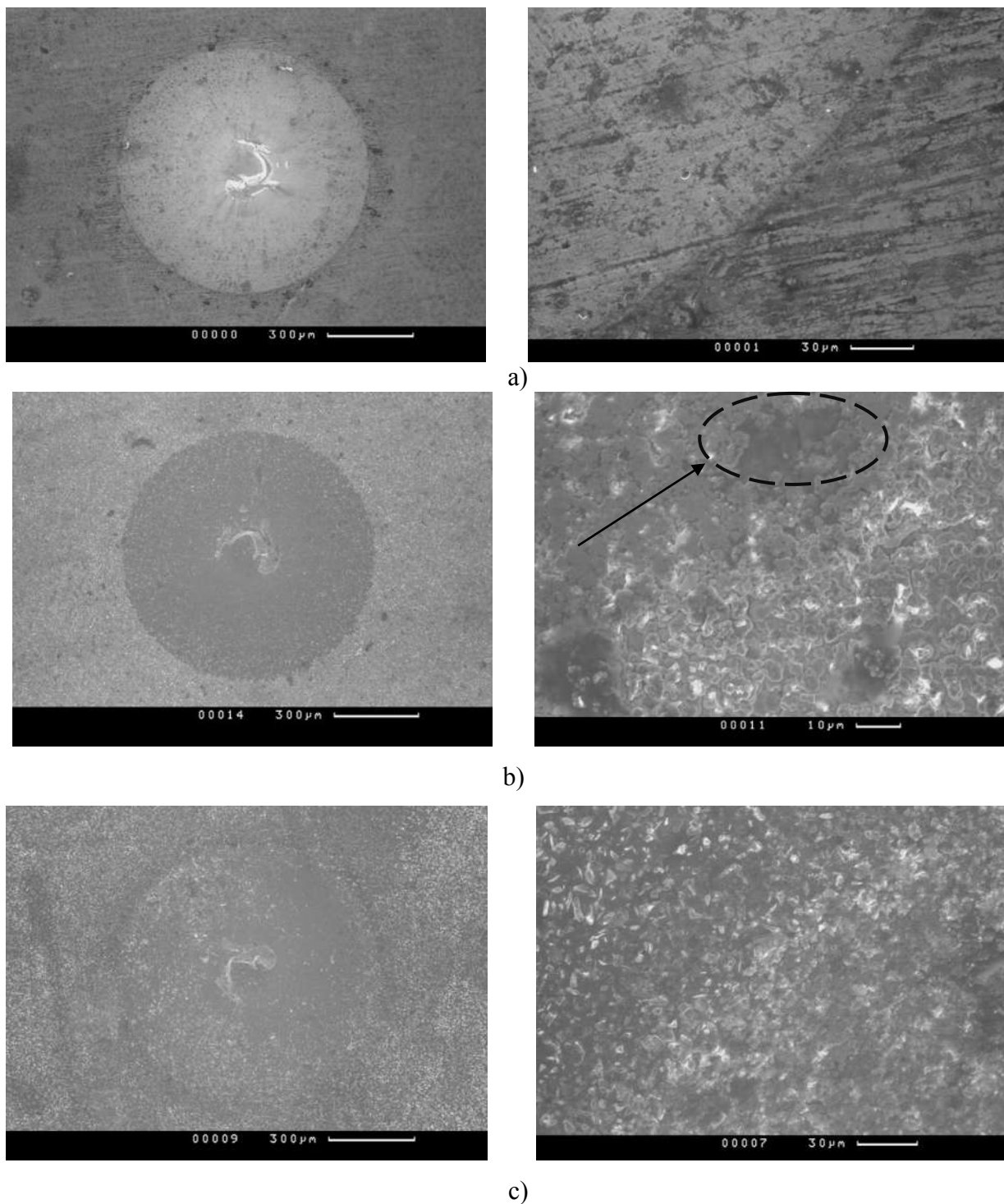


Figura 4.9 Imágenes obtenidas por microscopia de barrido de los depósitos, a) Ni-9.3P, b) Ni-9.P-8.3Al₂O₃ y c) Ni-8.3P-18.2 %vol Al₂O₃.

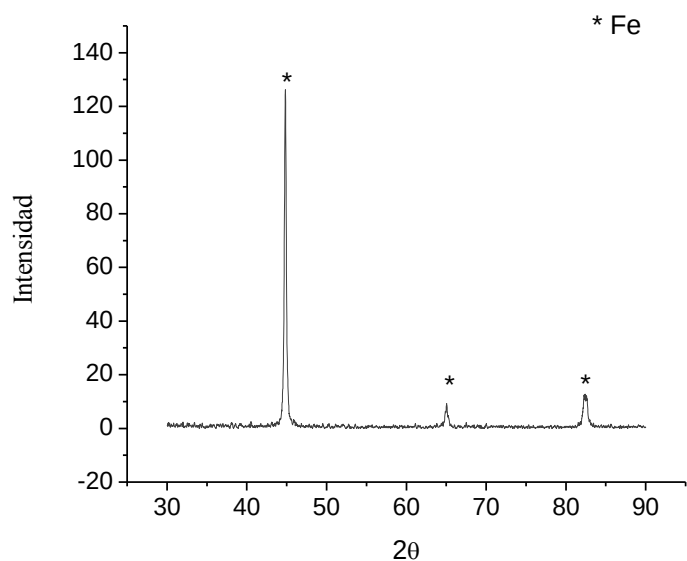
La figura 4.9b corresponde al depósito $\text{Ni-9.0P-8.3Al}_2\text{O}_3$. La presencia de pequeños poros en la periferia de la huella se debe posiblemente al desprendimiento de partículas cerámicas durante la indentación, sin embargo no hay indicios de desprendimiento o delaminación del depósito. La figura 4.9c corresponde a la huella de indentación del depósito $\text{Ni-8.3P-18.2Al}_2\text{O}_3$, la cual no muestra la presencia de fracturas o grietas próximas al área de indentación. Los resultados cualitativos, aplicando la norma VDI 3198, concluyen que los depósitos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 presentan excelente adhesión interfacial entre el depósito y el sustrato, es decir la presencia de partículas cerámicas no altera significativamente la adhesión de los depósitos, conservando ambos excelente conformación al sustrato base.

4.5 Estructura de los recubrimientos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3

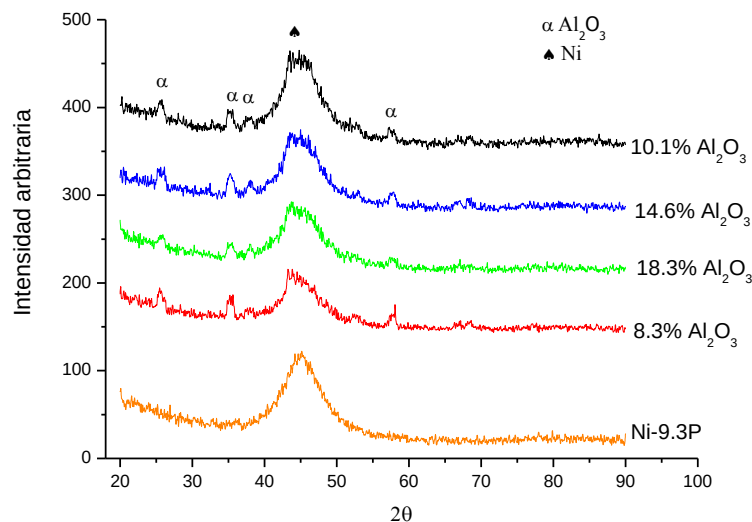
Los depósitos obtenidos en la condición de recién depositados fueron caracterizados por difracción de rayos X. La figura 4.10 presenta los difractogramas obtenidos para depósitos con sustratos de acero O1. Primeramente, la figura 4.11a muestra el perfil característico del acero base libre de recubrimiento; se aprecian las tres principales reflexiones del sustrato metálico base hierro en sus planos (110), (200) y (211). Una vez practicado el depósito Ni-P (figura 4.10b), los difractogramas indican la presencia de un recubrimiento amorfo. El perfil amorfo se localiza con una banda ancha alrededor de los 45° que corresponde a la zona de las reflexiones de Ni (111), la cual es asociada a la condición amorfa de estos depósitos por la presencia de un elevado porcentaje de fósforo (9% peso). Estos resultados coinciden con diversos estudios de otros investigadores que muestran que, en condiciones de recién depositados los depósitos Ni-P con elevado contenido de fósforo presentan una estructura amorfa. [25, 39,119]

De igual manera la figura 4.10b muestra los difractogramas de haz rasante de los recubrimientos compuestos Ni-P- Al_2O_3 para adiciones de 5, 10, 15 y 20 g de alúmina en la solución electrolítica (8.3, 18.2, 14.6 y 10.1 %vol Al_2O_3 codepositada). El perfil obtenido representa únicamente el bulto de la película formada y no el sustrato de acero. En general los difractogramas consisten de una curva difusa en su base indicando la ausencia de planos cristalográficos y los picos que se observan corresponden a señales características de α -alúmina confirmando la presencia de las partículas cerámicas en la matriz metálica. La protuberancia entre los 40 - 50° es evidencia de

ordenamiento de corto alcance y corresponde a la región en la cual debieran presentarse las principales reflexiones de níquel puro y fases Ni-P en una muestra cristalina. En todos los casos el perfil muestra el carácter amorfo del recubrimiento que no es alterado por el contenido de cerámicos dispersos, coincidiendo con lo reportado en la literatura [120].



a)



b)

Figura 4.10 Difractogramas de haz rasante de: (a) Acero base O1; b) Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

4.6 Microscopia electrónica de transmisión (MET)

La naturaleza atómica de los recubrimientos y fases presentes, así como los cambios microestructurales causados por el tratamiento térmico aplicado, fueron evaluados a partir de análisis por microscopia electrónica de transmisión (MET) a las películas Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ tratadas térmicamente a 400 °C y en su condición de recién depositadas.

Como ha sido mostrado en estudios previos por difracción de rayos X [121], la microestructura en la condición de recién depositados de estos recubrimientos es una mezcla preferentemente amorfa. La imagen de campo claro de la figura 4.11 muestra una región del depósito Ni-9.3P aplicado en el substrato de acero API X-52 y preparada en polvo para su análisis. El alto grado de amorfización es confirmado por el patrón de difracción correspondiente, patrón difuso de naturaleza asociado a un material amorfo por sus anillos concéntricos y sin puntos de difracción.

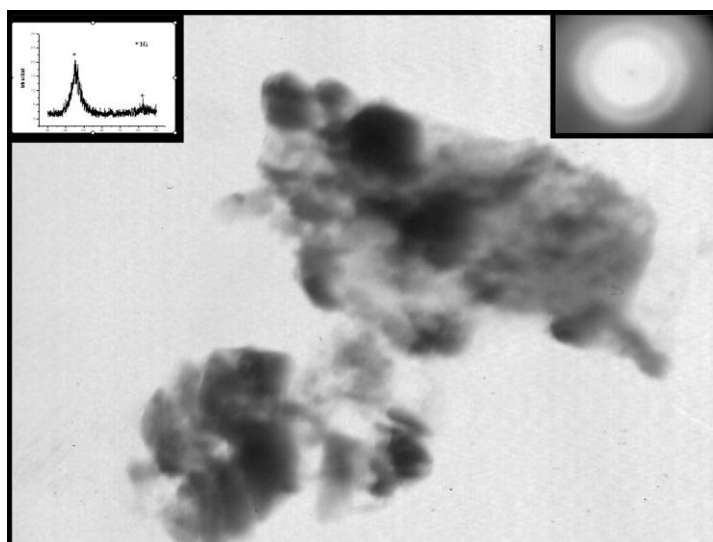
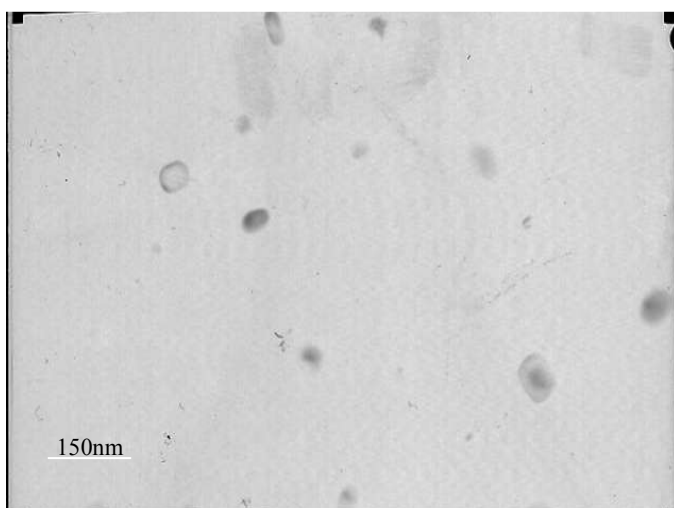


Figura 4.11 Imagen de campo claro de una muestra Ni-9.3P en la condición de recién depositado.

La condición preferencialmente amorfa de los depósitos Ni-9.3P se debe principalmente a que durante el proceso de metalizado atómico, los átomos de fósforo son co-depositados aleatoriamente sin adoptar un arreglo ordenado ni repetitivo que origine estructuras tridimensionales, de tal manera que la matriz de níquel presenta mayor distorsión generando únicamente arreglos periódicos de corto alcance o de baja cristalinidad. Diversas zonas de la

película binaria Ni-9.3P fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión. La figura 4.12a muestra una imagen de campo oscuro donde se aprecia la presencia de finos precipitados con carácter cristalino de tamaño aproximado a 70 nm. El patrón de difracción obtenido en esta zona consiste básicamente de anillos concéntricos bien definidos que corresponden a finos precipitados de la fase tetragonal Ni_3P difractando en los planos (321), (341) y (631), conforme a la tarjeta PDF 892743 (figura 4.12b). Estos resultados indican que, a pesar de la información generada por las técnicas de difracción de rayos X convencional y rayos X de haz rasante, y debido a su límite de sensibilidad al volumen presente de fases cristalinas, los depósitos Ni-P obtenidos no son completamente amorfos y presentan cierto grado de cristalinidad. Aún cuando se identificaron ciertos precipitados cristalinos en el análisis de los depósitos Ni-P, es evidente que prevalece la matriz amorfa. Los precipitados cristalinos aparecen en zonas donde se cumple con los requerimientos estequiométricos para la nucleación de fases Ni-P tales como Ni_3P .



a)

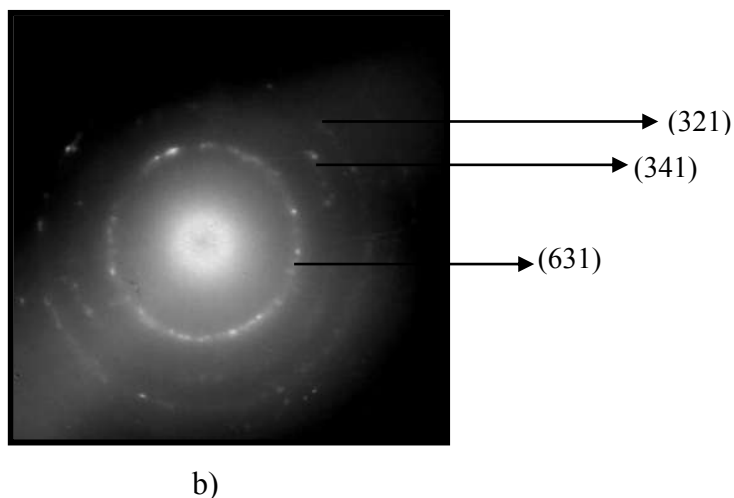


Figura 4.12 Imagen de campo oscuro de una zona parcialmente cristalina del depósito Ni-9.3P (a) y patrón de difracción del depósito Ni-9.3P.

4.7 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Estructuralmente la matriz de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ recién depositados está lejos del equilibrio termodinámico por lo cual es posible promover y detectar la transformación de fases cristalinas con la aplicación de calor. Con el objetivo de detectar posibles reacciones en estado sólido en los depósitos en presencia de calor, los especímenes fueron estudiados empleando análisis DSC a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los termogramas DSC característicos de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9.0P-8.2 Al₂O₃, Ni-8.3P-18.2 Al₂O₃ se muestran en las figuras 4.13 (a), (b) y (c) respectivamente. Como se puede observar, el proceso de cristalización de los depósitos binarios consiste de dos reacciones exotérmicas entre los 230 y 350°C, mientras que para los depósitos ternarios se presentan tres reacciones exotérmicas a 230, 350 y 520°C como a continuación se describe.

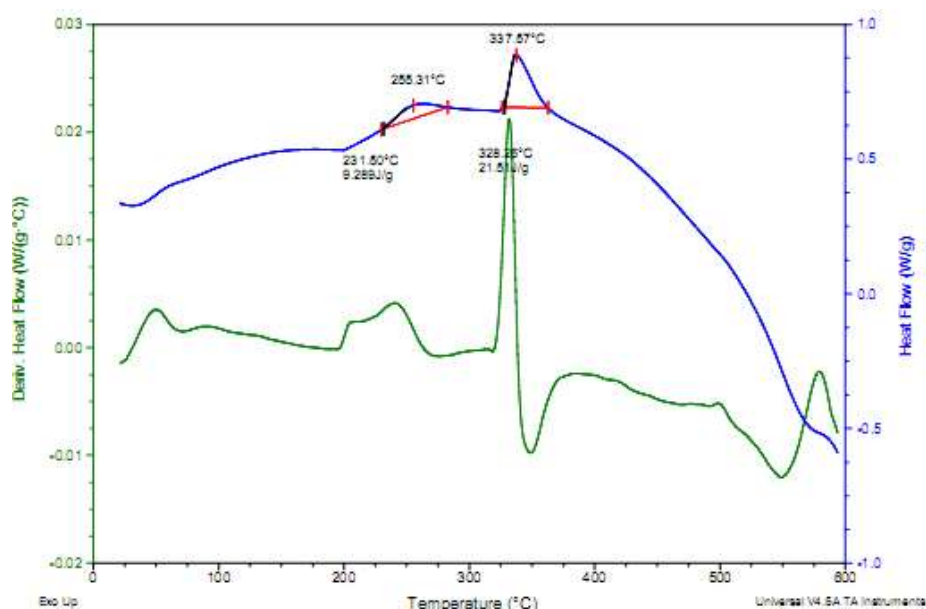
En el termograma obtenido del depósito Ni-9.3P de la figura 4.13a, se distinguen dos picos de procesos exotérmicos. El primer pico exotérmico se presenta a temperatura pico de 255.31 °C y el calor desprendido ΔH_1 es de 9.282 J/g (calculado como el área bajo la curva), mientras que el segundo proceso exotérmico se presenta a una temperatura pico de 337.57°C y el calor desprendido es de -21.55 J/g. Con respecto al termograma de la figura 4.13b se observa que presenta tres procesos exotérmicos a temperaturas pico de 210.44°C, 333.62°C y 527.28°C, mientras que el calor desprendido en estos procesos es de -3.094, -8.231 y 4.365 J/g, respectivamente. De acuerdo a los resultados obtenidos por difracción de rayos X (fig. 4.10), se

sugiere que el primer pico exotérmico, el cual es más ancho y de menor intensidad, que se presenta en el rango de temperatura de 220°C a 270°C en los termogramas de los depósitos Ni-9.3P y Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ no corresponde a cambios estructurales en la estructura de la matriz de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ puesto que los difractogramas de la figura 4.10 obtenidos en ambos depósitos muestran la evidencia de que el tratamiento de los depósitos a esta temperatura no conduce a cambios estructurales en la matriz de los depósitos Ni-9.3P y Ni-9.0P-8.2 Al₂O₃, debido a que aún el difractograma conserva el perfil amorfo característico de los depósitos en su condición de recién depositados, y no se distingue la formación de nuevas fases cristalinas en este rango de temperatura. Picos exotérmicos DSC similares han sido reportados en depósitos Ni-8.7 P [122], Ni-P-SiC [123], Ni-P-PPTFE [124], Ni-Cu-P [125], fenómeno atribuido a la relajación estructural de esfuerzos de la matriz, debido a la eliminación de defectos en las interfaces formadas entre la matriz y las partículas co-depositadas; así mismo lo atribuyen al crecimiento del grano de Ni y a la segregación de P en los límites de grano.

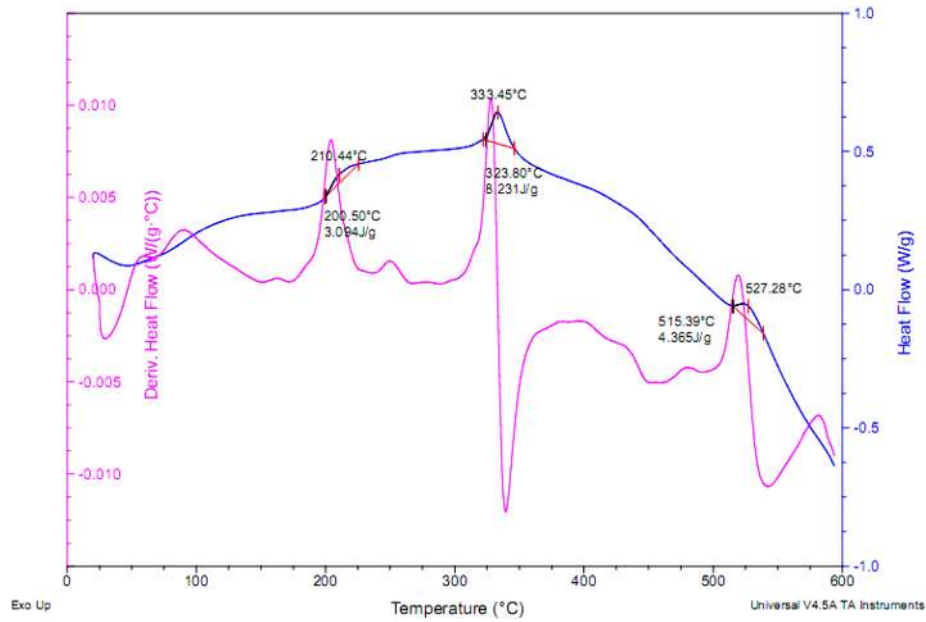
El segundo proceso exotérmico en los depósitos Ni-9.3P y Ni-9.0P-8.2 Al₂O₃ se presenta a temperaturas pico de 333.82°C y 338.24°C, respectivamente. Como se puede observar en las figuras 4.13a y 4.13b estos picos son más delgados y de mayor intensidad, así como de mayor requerimiento energético comparado con el primer proceso exotérmico; el calor desprendido en estos procesos exotérmicos es de 21.55 J/g y de 8.231 J/g. Tal y como se muestra en el análisis por difracción de rayos X de los depósitos Ni-9.3P y Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ (Figura 4.22). Estos resultados de difracción de RX revelan que este proceso exotérmico está asociado con la transformación en la matriz amorfa a una mezcla micro cristalina de fases tales como Ni (FCC), Ni₃P y Ni₁₂P₅.

El tercer proceso exotérmico DSC presente en el depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ se presenta a temperatura pico de 527.28 °C. Como se observa en la figura 4.14b este pico es más ancho y de menor intensidad que los otros procesos exotérmicos, así como de menor requerimiento energético comparado con los dos procesos exotérmicos; el calor desprendido en este proceso exotérmico es de 4.365 J/g. Tal y como se muestra en el análisis por difracción de rayos X de los depósitos Ni-9.0P-8.2 Al₂O₃ (Figura 4.23 y 4.24) a esta temperatura no existe ninguna transformación de fase en los recubrimientos; el fenómeno exotérmico se relaciona con el

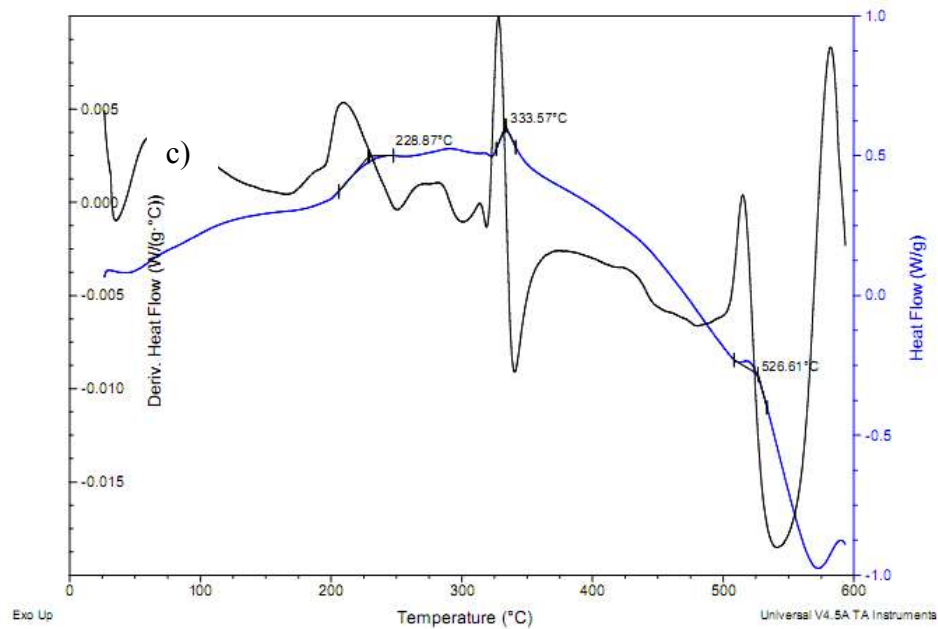
crecimiento de grano de los precipitados de fosfuros de níquel presentes en la matriz metálica. Comportamiento similar se observa en la figura 4.14c en donde se exhibe el termograma que corresponde al depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃; se muestra la presencia de tres procesos exotérmicos a temperaturas pico de 230.04°C, 334.28 y 522.73 °C respectivamente, el calor involucrado en estos procesos es de 11.10, 7.6 y 6.563 J/g, respectivamente. De acuerdo a ensayos de difracción de rayos X (Figuras 4.22 y 4.23) el primer y segundo pico exotérmico corresponde a la transición de la condición amorfa de la matriz Ni-P a una condición cristalina dando como resultado la precipitación de fases termodinámicamente estables tales como Ni₃P, mientras que el tercer pico exotérmico corresponde al crecimiento de grano de los recubrimientos; coincide que a esta temperatura diversas propiedades físicas y mecánicas de los recubrimientos se ven disminuidas, tal es el caso de la dureza y de la resistencia al desgaste como se mostrará más adelante.



a)



b)



c)

Figura 4.13 Termogramas DSC de los recubrimientos Ni-9.3P (a) y Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ (b) y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃

El análisis a través de las técnicas de difracción de rayos X y calorimetría DSC arroja la secuencia de transformación de los recubrimientos binarios Ni-9.3P y ternarios Ni-P-Al₂O₃ la

cual consiste básicamente de tres etapas, lo que coincide por lo propuesto por Henstchel y Henderson para ese tipo de recubrimientos [126].

Etapas 1: 1a →relajación estructural

1b →segregación de P y precipitación de Ni (FCC)

Etapas 2: Formación de precipitados Ni_3P

Etapas 3: Crecimiento de grano

La secuencia de cristalización en recubrimientos Ni-P con y sin la presencia de partículas cerámicas de alúmina presenta gran similitud; por lo tanto se concluye que la presencia de partículas cerámicas de alúmina no presenta ningún efecto significativo en la secuencia de cristalización, solo en los tiempos y en la energía requerida en los procesos exotérmicos. La tabla 4.4 resume las temperaturas de cristalización (onset y pico) obtenidas en las curvas experimentales DSC de los recubrimientos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 , así como también los valores de energía gastada en los procesos de cristalización. Claramente se observa que la adición de partículas cerámicas de alúmina a la matriz metálica Ni-P no solo disminuye ligeramente la temperatura de cristalización de las fases Ni_xP_y , sino que también modifica el tiempo y la energía que se gasta para llevar a cabo el proceso de transformación de fase en los recubrimientos. Por ejemplo para el proceso exotérmico que se da en el rango de temperatura de 220-270 °C, las temperaturas T_{onset} obtenidas para los depósitos ternarios con mayor y menor cantidad de partículas cerámicas de alúmina son por lo menos 30 °C menores con respecto a la T_{onset} que presenta el sistema binario Ni-P. Mientras que en el rango de temperatura de 320-400 °C que corresponde a la segunda transformación exotérmica, también los valores muestran una tendencia a disminuir. Este comportamiento confirma que la presencia de partículas cerámicas modifica el tiempo y la energía que se gasta para llevar a cabo el proceso de transformación de fase en los recubrimientos. La adición de partículas de alúmina en el depósito reduce el tiempo de inducción para la cristalización de fases Ni-P debido a que la aleación metaestable no tiene que formar sus propios núcleos para iniciar la cristalización, ya que las partículas de alúmina proporcionan una superficie que actúa como núcleo reduciendo la barrera de energía necesaria para el proceso.

Tabla 4.4 Temperaturas de transformación de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

Muestra		1er pico	ΔH (J/g)	2do pico	ΔH (J/g)	3er pico	ΔH (J/g)
Ni-9.3P	T _{onset}	253.76		333.82		--	
	T _{pico}	255.31	9.289	337.57	21.51	--	
Ni-7.3P- 10.1Al ₂ O ₃	T _{onset}	210.92		333.24		531.21	
	T _{pico}	211.44	3.094	338.62	8.231	527.28	4.365
Ni-8.3P-18.2 Al ₂ O ₃	T _{onset}	228.87		333.57		526.61	
	T _{pico}	230.04	11.10	334.28	7.60	522.73	6.563

4.8.1 Evaluación de la cinética del proceso de cristalización de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

La aplicación de datos experimentales DSC de transformaciones de fase de recubrimientos ha sido ampliamente estudiado por diversos autores con el objetivo de determinar la cinética del proceso de cristalización. Considerando que los datos obtenidos experimentalmente en los termogramas DSC no representan en su totalidad el proceso de cristalización y que puede existir remanente de fase amorfa, la cinética de estas reacciones homogéneas y heterogéneas es demasiado compleja para tratarse analíticamente por lo que es necesario recurrir a soluciones empíricas, tal es el caso del método Avrami mejor conocido por la ecuación integral Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [127,128], que se emplea para condiciones isotérmicas, pero también en procesos no isotérmicos que provengan de transformaciones de fase en estado sólido que involucren nucleación y crecimiento de nuevas fases. Así, las curvas experimentales no isotérmicas DSC obtenidas de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en esta investigación pueden proporcionar la información necesaria para obtener el grado de transformación de los recubrimientos a las diferentes temperaturas, relacionando la fracción del calor transformado con el grado de transformación f de la matriz a un tiempo dado.

Esta relación del calor gastado en la transformación de fase a diferentes temperaturas se calcula empleando la siguiente ecuación (4.2).

$$f(T) = \frac{\int_{T_S}^T \frac{\partial h}{\partial T} dT}{\int_{T_S}^{T_E} \frac{\partial h}{\partial T} dT} = \frac{\int_{T_S}^T \Delta H dT}{\int_{T_S}^{T_E} \Delta H dT} \quad (4.2)$$

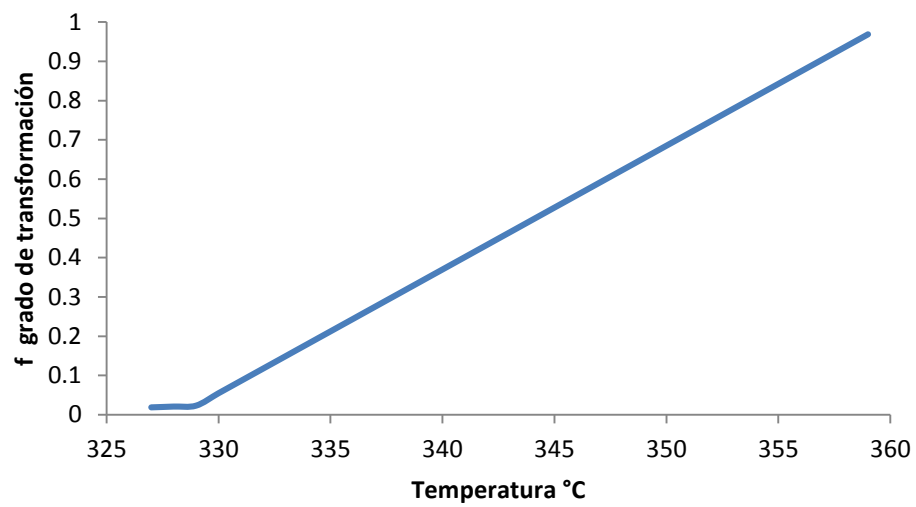
En donde:

T_S y T_E son las temperaturas de inicio y final de la transformación respectivamente

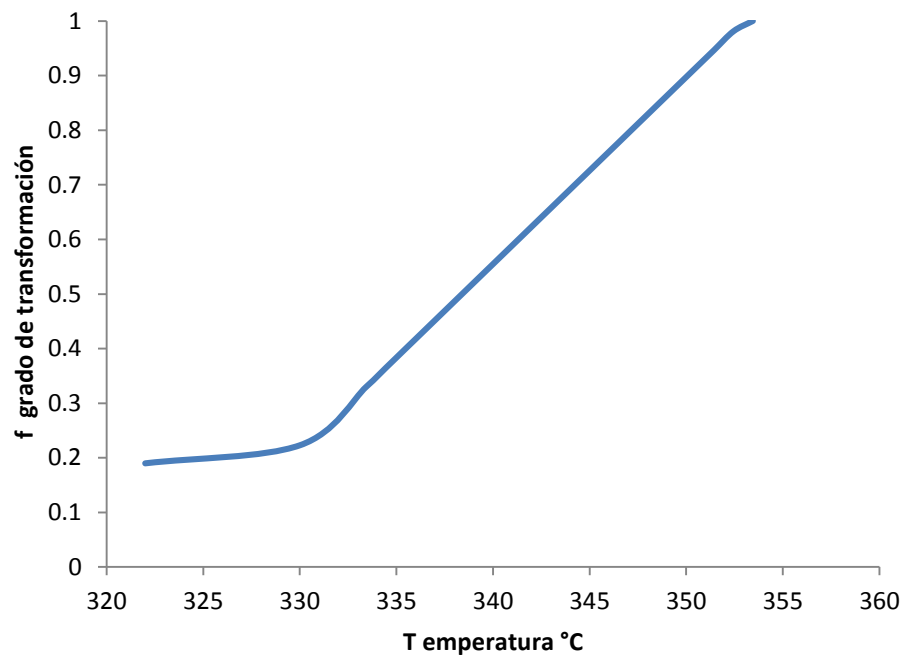
ΔH Cantidad de calor gastado en la transformación de fase.

El grado de transformación f en los procesos no isotérmicos DSC de los depósitos binarios Ni-9.3P y ternarios (Ni-9.0P-8.3Al₂O₃, Ni-8.3P-18.2 Al₂O₃) fue calculado tomando en consideración la expresión matemática de la ecuación 4.2, a partir de los datos experimentales obtenidos para el segundo proceso de transformación exotérmico que de, acuerdo a los resultados de DRX, corresponde a la formación de fosfuros de níquel del tipo Ni₃P; además de que a ésta temperatura las propiedades de los recubrimientos tales como dureza, resistencia al desgaste, etc se modifican significativamente.

Las figuras 4.14a y 4.14b muestran los gráficos del grado de transformación f obtenido para los depósitos Ni-9.3P y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ del grado de transformación en el intervalo de temperaturas de inicio y fin de la transformación el cual será empleado en el modelo JMA para evaluar el índice de Avrami.



a)



b)

Figura 4.14 Grado de transformación del depósito Ni-9.3P(a) y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ (b)

La ecuación del modelo de Avrami también es conocida como la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami [129], la cual describe procesos de crecimiento y nucleación de fases que provengan de transformaciones sólido-sólido del tipo $A+B \rightarrow C$, en donde se asume que el proceso de transformación se lleva a cabo a condiciones isotérmicas de transformación, velocidad de nucleación constante con un máximo al comienzo y disminuyendo en el transcurso de la transformación, o ser insignificante (saturación del sitio). Así como también se considera que la nucleación puede ser homogénea y/o heterogénea. El comportamiento Avrami puede ser descrito por la siguiente ecuación (Ec 4.3 y 4.4):

$$f = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (4.3)$$

O su equivalente en forma lineal:

$$n = \ln \left[\ln \frac{1}{(1-f)} \right] \quad (4.4)$$

En donde:

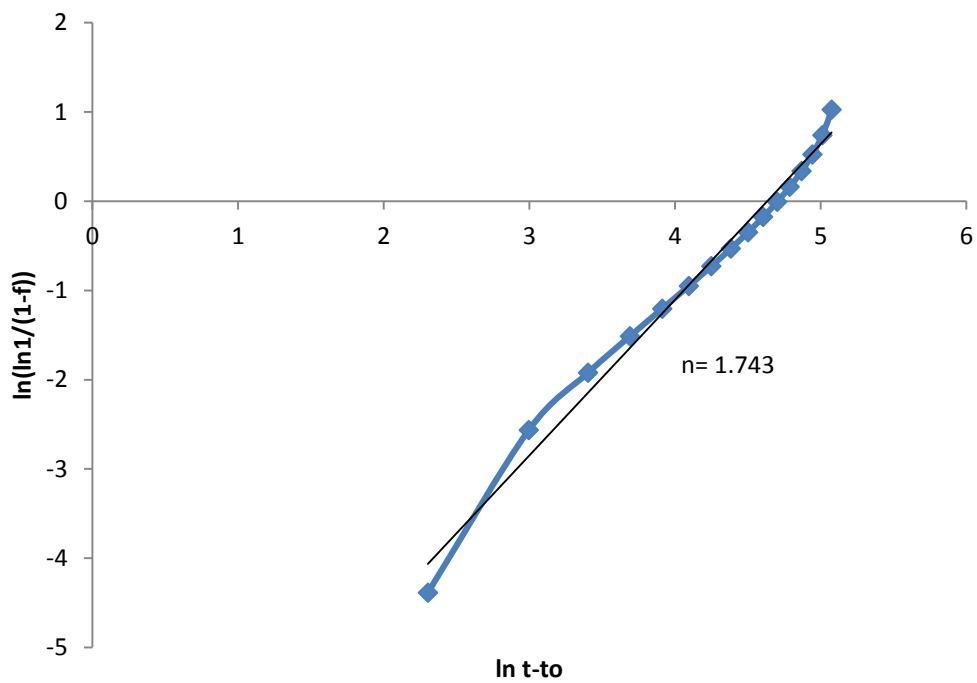
$f \rightarrow$ Grado de transformación

$k \rightarrow$ Constante de velocidad de crecimiento que depende de la temperatura

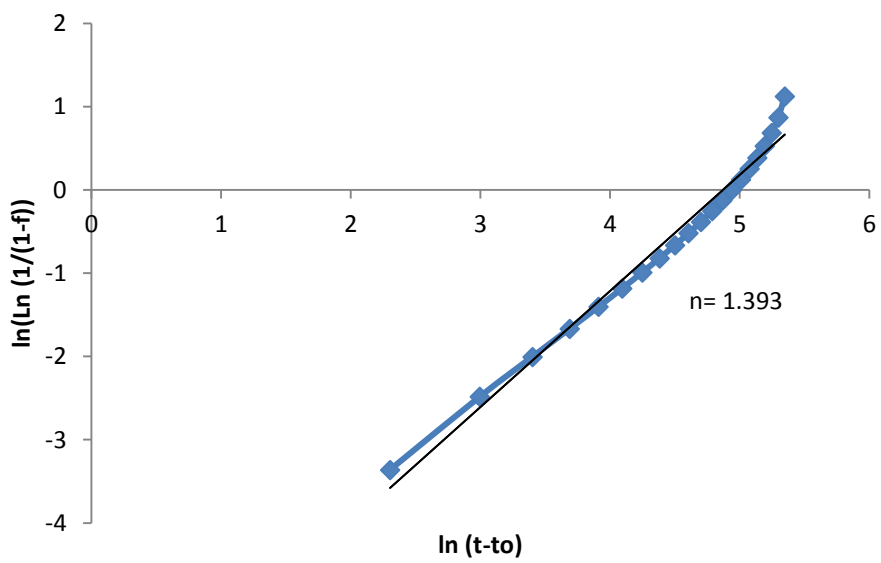
$n \rightarrow$ Exponente de Avrami (independiente de f y del tiempo)

El exponente n y la constante k son parámetros empíricos útiles que brindan una descripción concisa de la reacción isotérmica. Si una reacción sigue el comportamiento Avrami, el gráfico da una recta, que permite obtener n y k .

La figura 4.15 muestra los gráficos obtenidos de los valores experimentales $\ln [\ln (1/(1-f))]$ vs $\ln t$ -to de los depósitos binarios y ternarios. Se observa que éstos exhiben una aproximación aceptable del modelo de Avrami puesto que su comportamiento es aproximadamente lineal en un amplio rango de fracción cristalizada, por lo que el modelo es aplicable. No obstante, la fracción cristalizada que está fuera del comportamiento lineal representa cantidades muy pequeñas por lo que no se serán consideradas.



a)



b)

Figura 4.15 Gráficos de $\ln [\ln (1/(1-f))]$ vs $\ln t-to$ de los depósitos Ni-9.3P(a) y ternarios Ni-8.3P-18.2Al₂O₃.

El valor del exponente de Avrami n obtenido a partir de las curvas de la figura 4.15a y 4.15b exhibe valores más pequeños cuando se incrementa la cantidad de partículas cerámicas de alúmina en la matriz metálica de los recubrimientos, obteniendo valores de 1.743 para el depósito binario Ni-9.3P, mientras que el valor disminuye a 1.393 para el depósito ternario Ni-8.3P-18.3% Al_2O_3 en la matriz metálica. Valores que coinciden con información reportada en la literatura para este tipo de depósitos [21,26], y que indican una nucleación rápida así como un mecanismo de crecimiento controlado por difusión de las especies reactantes. Por otro lado, el índice Avrami n también es relacionado con la geometría de cristalización, puesto que la derivación original de la ecuación de Avrami incluye tres casos: si los valores de n son $3 \leq n \leq 4$ presenta una geometría poliédrica o un crecimiento tridimensional; valores de n entre $2 \leq n \leq 3$ el crecimiento es en dos dimensiones; valores de n $1 \leq n \leq 2$ el crecimiento es lineal o en una dimensión. Tomando esta consideración los valores obtenidos de n para estos recubrimientos muestran un crecimiento unidimensional de los precipitados de la fase Ni_3P en la matriz metálica de Ni.

La disminución del parámetro de Avrami en los depósitos con partículas cerámicas de alúmina, indica un incremento en la velocidad del proceso de nucleación. A mayor cantidad de partículas cerámicas la barrera energética para el proceso de nucleación disminuye logrando incrementar la velocidad de cristalización de estos depósitos, confirmando que la presencia de las partículas cerámicas de alúmina si modifican el tiempo y la energía que se gasta para llevar a cabo el proceso de transformación de fase en los recubrimientos. Este fenómeno implica que la adición de partículas de alúmina en el depósito reduce el tiempo de inducción para la cristalización de fases Ni-P, debido a que la aleación metaestable no tiene que formar sus propios núcleos para iniciar la cristalización, ya que las partículas de alúmina proporcionan una superficie que actúa como núcleo, reduciendo la barrera de energía necesaria para el proceso.

Los resultados aquí obtenidos fueron la base para establecer las temperaturas de estudio para investigar el desarrollo de fases y su efecto en las propiedades superficiales de los aceros metalizados. Puesto que el grado de cristalización es un fenómeno cinético dependiente del tiempo de exposición a la temperatura de trabajo, se consideraron tiempos tan cortos como 15 minutos para dar seguimiento a la transformación de fases a alta temperatura, así como tiempos prolongados de hasta 300 minutos para proveer el tiempo suficiente de cristalización a menor

temperatura de tratamiento. Las condiciones de tratamiento se resumen en la Tabla 3.5 de la sección experimental.

4.8 Dureza de los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al₂O₃ recién aplicados

La microdureza de los recubrimientos es una propiedad fuertemente influenciada por el contenido de fósforo presente y la cantidad de partículas de alúmina agregadas. La Tabla 4.5 resume los resultados de microdureza obtenidos para los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al₂O₃ en su condición de recién depositados. Partiendo de la referencia que la dureza medida al sustrato de acero O1 base fue de 245 HV, los depósitos binarios Ni-9.3P casi duplican este valor para ofrecer una dureza de 453 HV; se entiende entonces que los depósitos proveen de una superficie más dura al acero aún sin recibir tratamiento térmico alguno.

Tabla 4.5 HV_{0,1} de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

Muestra	HV _{0,1}
Acero O1	245
Ni-9.3P	453
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	745
Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	814
Ni-7.9P-14.6Al ₂ O ₃	766
Ni-7.3P-10.1Al ₂ O ₃	734.6

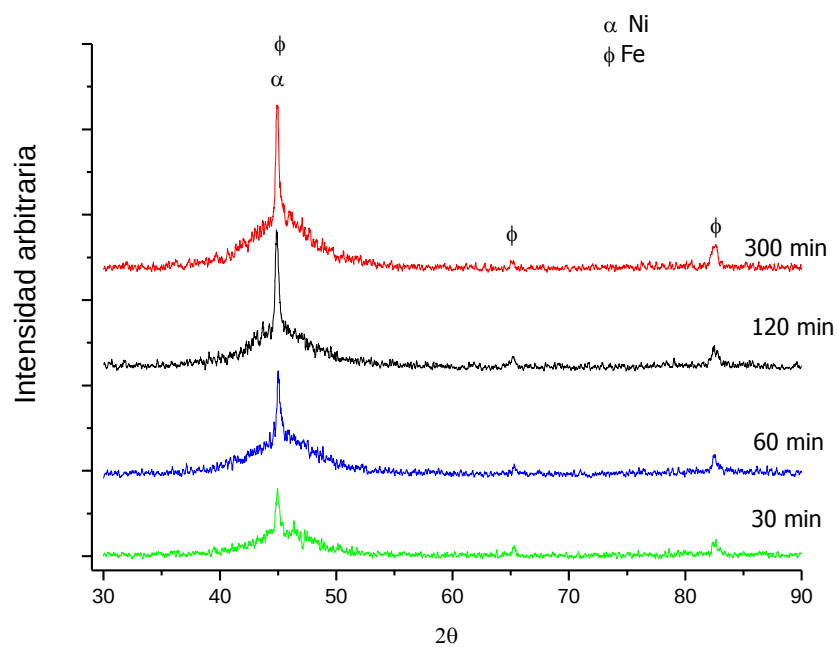
En el caso de los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃, el incremento en dureza se debe a la adición de las partículas cerámicas duras, aún cuando el comportamiento de esta propiedad está influenciado también por las diferentes cantidades de fósforo co-depositado en la matriz de níquel. De manera general, se encontró que la dureza incrementa con el contenido de alúmina en el recubrimiento, independientemente de la cantidad de fósforo en la matriz. De esta manera, la dureza del depósito binario Ni-P incrementa en un 71% para dar una dureza final de 745 HV_{0,1} al emplear un baño electrolítico con adición de 5 gramos de Al₂O₃ (9.0%P, 8.3Al₂O₃). El depósito que presenta la mayor retención de partículas cerámicas es aquel al que se adicionaron 10 g de alúmina a la solución electrolítica (8.3P, 18.2 Al₂O₃); es para este tipo de depósitos que se obtuvo la máxima

dureza (814HV_{0.1}). Los valores de dureza obtenidos se encuentran en el rango de depósitos compuestos similares reportados en la bibliografía [130].

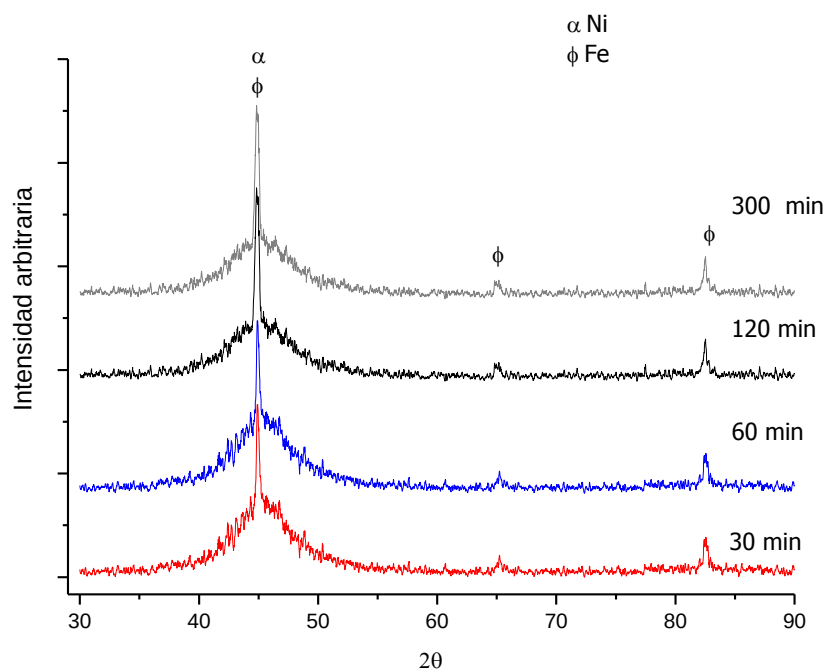
4.8.1 Tratamiento térmico de depósitos binarios Ni-9.3P

4.8.1.1 Tratamiento térmico a 100 °C y 200 °C

La figura 4.16 muestra los difractogramas del depósito Ni-P tratado térmicamente a 100 y 200 °C a diferentes tiempos. Se observa que en ambas temperaturas de procesamiento a los tiempos de 30, 60, 120 y 300 min, no se presentan cambios significativos en la estructura de los depósitos respecto al difractograma correspondiente a la muestra recién depositada (Fig. 4.10). Los difractogramas muestran la presencia de una banda ancha alrededor de los 45° que corresponde a la zona de las señales características de Ni (111); esta zona se asocia a la condición amorfa de los depósitos por la presencia de un elevado porcentaje de fósforo (9.3 %peso P) [1,6,131]. Se observan también los picos de hierro característicos del sustrato metálico de acero difractando en los planos (110), (200) y (211), de acuerdo con la tarjeta PCPDF 6-0696. La principal diferencia de estos depósitos con aquellos sin tratamiento térmico (Fig. 4.10) es una cristalización general de la fase del níquel que se manifiesta coincidentemente con la reflexión de hierro del sustrato base en la ubicación de los 45° aproximadamente.



a)



b)

Figura 4.16 Difractogramas de los depósitos Ni-9.3P: a) 100°C; b) 200 °C.

La figura 4.17 muestra imágenes del depósito Ni-9.3P tratado térmicamente a 100 °C/60 min y 200 °C/120 min. Se observa que ambas superficies conservan la microestructura tipo “coliflor” de

las muestras recién depositadas. Así mismo, se aprecia como los depósitos consisten de finos precipitados o nódulos esféricos físicamente adheridos a la superficie formando un recubrimiento metálico multicapa.

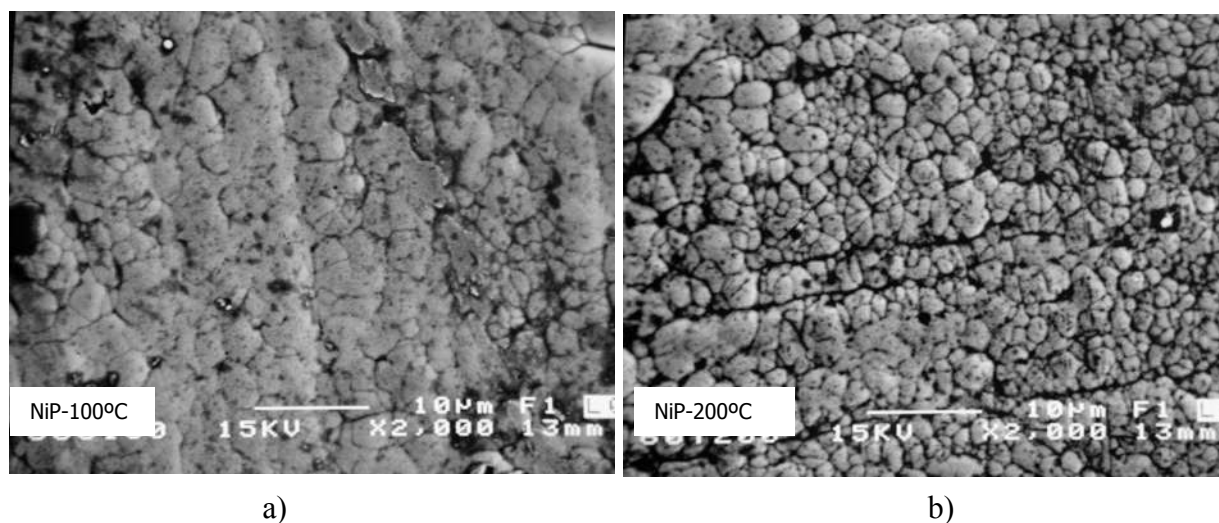


Figura 4.17 Aspecto superficial del recubrimiento Ni-9.3P. a) 100 °C/60min; b) 200 °C/120min.

4.8.1.2 Tratamiento térmico a 300 °C

La figura 4.18 muestra los difractogramas obtenidos para el depósito Ni-P tratado térmicamente a 300 °C en función del tiempo. Nuevamente se aprecia que para el tiempo de tratamiento térmico de 30 min, no se presentaron cambios relevantes en la estructura amorfa de los depósitos. De acuerdo al diagrama de fases para el sistema Ni-P (Fig 3.6), la temperatura de 300 °C es suficiente para que se lleve a cabo la cristalización del níquel y se formen estructuras ordenadas del tipo cúbico centrado en las caras (FCC) [55]. Sin embargo, es hasta tiempos de tratamiento de 60 min que el difractograma de los depósitos muestra algunos picos característicos de la fase adicional a Ni metálico Ni_{12}P_5 . La variación en intensidad de las diferentes fases indica la cristalización gradual del depósito; a tiempo de 120 min, las fases Ni_{12}P_5 y Ni_3P se manifiestan en una mayor proporción. Así mismo se observa una mayor definición en el ancho del pico que corresponde a la señal del plano (111) de níquel el cual presenta traslape con el primer pico más intenso del fosfuro de níquel Ni_3P . Las fases cristalinas encontradas corresponden a Ni (111), (200) y (220); Ni_3P (231), (141) y (112); y Ni_{12}P_5 (312), (420) y (112), de acuerdo a las tarjetas JCPDS 87-0712, 74-1381 y 892743, respectivamente.

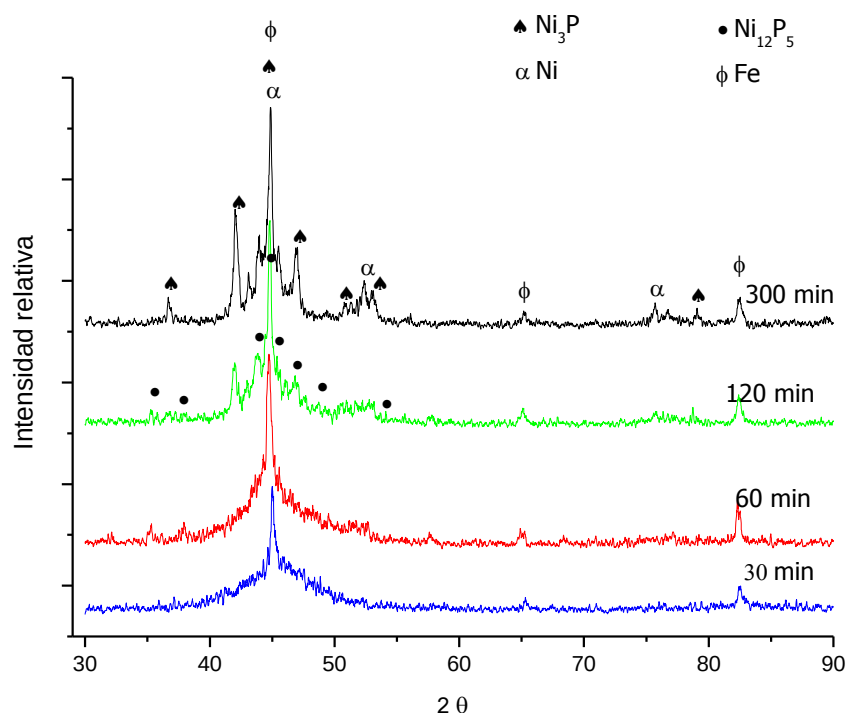


Figura 4.18 Difractograma de los depósitos Ni-9.3P térmicamente tratados a 300 °C.

A las condiciones de tratamiento de 300 °C durante 300 min (5 horas), la estructura en un inicio amorfa ha evolucionado a una estructura completamente cristalina, la cual consiste de una mezcla de níquel y fosforo de níquel Ni_3P . Este fenómeno es equivalente al endurecimiento por precipitación al formar la fase dura Ni_3P . En esta temperatura desaparecen los picos característicos de la fase metaestable Ni_{12}P_5 para dar lugar a la formación de la fase estable Ni_3P . Resultados similares han sido reportados en depósitos Ni-9.0P-Cu tratados térmicamente por Hui- Sheng Yu [136] donde se reporta la precipitación de las fases metaestables Ni_{12}P_5 y Ni_5P_2 entre los 290 y 300 °C, como fases intermedias en la transformación a la fase estable Ni_3P . La tabla 4.6 resume los resultados obtenidos para la microdureza en las condiciones de 300 °C y los diferentes tiempos de tratamiento utilizado. Partículas de precipitados en la matriz amorfa se forman cuando suficientes átomos difunden a lugares específicos constituyendo un volumen de material que tiene una composición estequiométrica tal que puede crecer lo suficiente para que una frontera se forme en el borde de este volumen [132].

Tabla 4.6 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-9.3P tratados a 300°C

Tiempo (min)	HV _{0,1}
0	453.0
30	564.5
60	634.0
120	704.0
300	748.0

En los depósitos con menor tiempo de tratamiento (30 min), la dureza registrada es menor debido al menor grado de precipitación de los fosfuros de níquel. En estas condiciones la mayor parte de la fase cristalina es níquel puro, el cual tiene una dureza menor (200-220 HV) que los precipitados duros Ni₃P (1100 HV) y Ni₁₂P₅ (950 HV). En conclusión, a mayor tiempo de exposición, mayor dureza de los depósitos; resultado observado en depósitos similares reportados en la bibliografía [133].

4.8.1.3 Tratamiento térmico de Ni-9.3P a 400 °C

La figura 4.19 muestra los difractogramas obtenidos para muestras Ni-P tratadas a 400°C en tiempos de 30, 60, 120 y 300 min. Se observa que la evolución de fases se presenta en periodos de tiempo más cortos, respecto a temperaturas menores; la cristalización de fases se alcanza en 30 min de tratamiento debido a que el aporte térmico está por encima de las temperaturas de cristalización, como se registra en los ensayos de calorimetría DSC. Nuevamente se observa que los procesos de cristalización de las fases Ni y Ni₃P son los principales eventos de transformación que ocurren; conforme incrementa el tiempo de tratamiento, se definen con mayor intensidad los picos característicos de la fase Ni₃P.

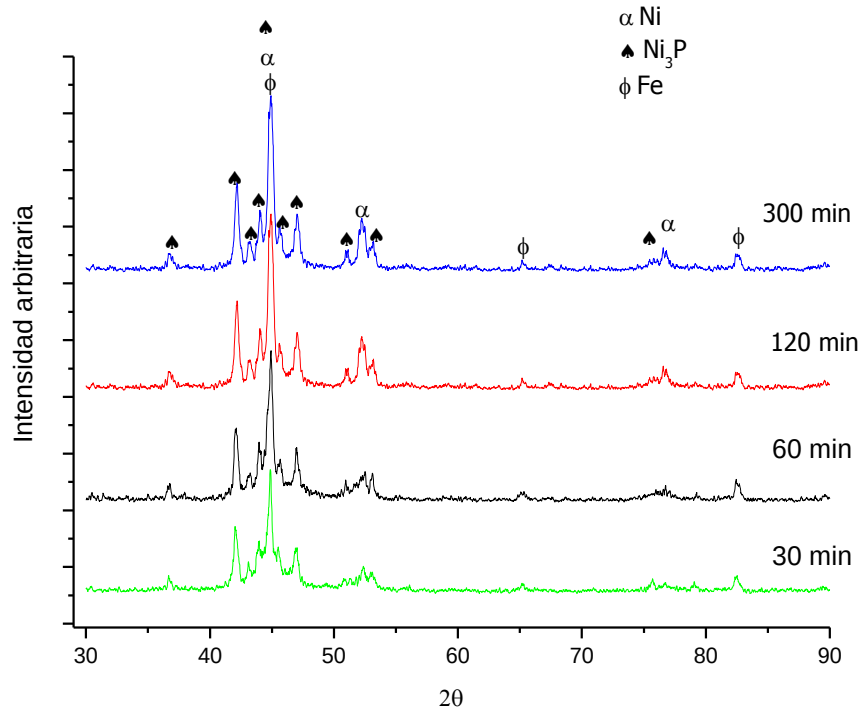


Figura 4.19 Difractograma de los depósitos Ni-9.3P térmicamente tratados a 400 °C.

Debido al incremento de precipitados Ni_3P con la temperatura de tratamiento, la dureza de los depósitos tratados a 400 °C es mayor que la dureza de aquellos tratados a menor temperatura (Tabla 4.7). Se observa que a 400 °C la dureza aumenta con el tratamiento de 30 a 60 min; sin embargo, a mayor tiempo la dureza disminuye. La evolución de la fase Ni_3P logra un máximo de dureza a 60 min (903.0 $\text{HV}_{0.1}$); a mayor tiempo los precipitados del fósforo crecen, disminuyendo la dureza por un fenómeno de sobre envejecido [134].

Tabla 4.7 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-9.3P tratados a 400 °C

Tiempo (min)	$\text{HV}_{0.1}$
0	453.0
30	803.0
60	903.0
120	825.0
300	755

La figura 4.20 muestra una imagen SEM del recubrimiento Ni-9.3P tratado térmicamente a 400 °C. Se observa que con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, el aspecto superficial de los recubrimientos es más uniforme, lo cual se asocia al arreglo atómico generado y la disminución de la porosidad durante el proceso de cristalización.

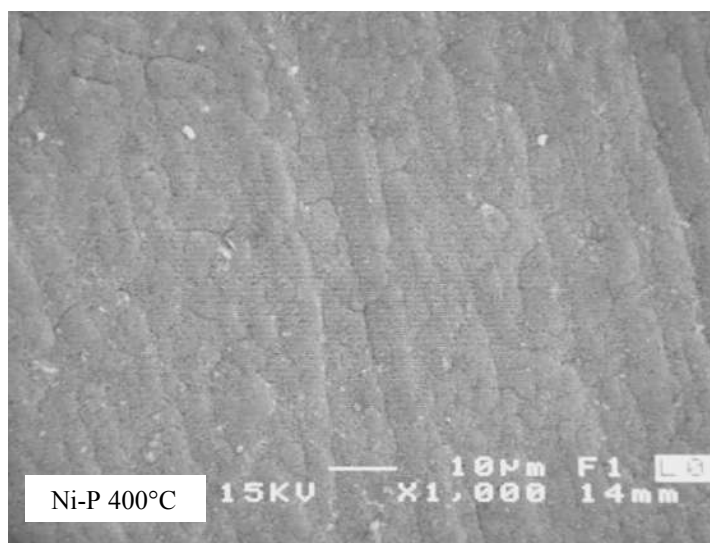


Figura 4.20 Imagen SEM del depósito Ni-9.3P tratado a 400°C/1hr.

En conclusión, la figura 4.21 resume la variación de la dureza del depósito Ni-P respecto a los diferentes tratamientos térmicos utilizados. Primeramente la dureza original del sustrato de acero O1 (245 HV) fue incrementada por el recubrimiento amorfo Ni-9.3P a un valor promedio de 453 HV. Para las temperaturas de 100 y 200 °C, ésta propiedad no modifica significativamente puesto que no se presentan cambios mejores en la microestructura del depósito. Sin embargo, a la temperatura de 300 °C la microdureza incrementa significativamente con el tiempo de exposición, logrando valores de 748 HV para 300 min de exposición. La temperatura de 400 °C presenta su máximo de microdureza en periodos de tiempo cortos de 30 y 60 min, con valores de 803 y 903 HV_{0.1}, respectivamente. Al incrementar el de tratamiento a 300 min, la microdureza disminuye hasta en un 20% por sobreenvejecimiento. Cabe señalar que incrementando la temperatura a 500 °C, la conducta de endurecido es igual que a la temperatura de tratamiento térmico de 400 °C pero con valores, de dureza ligeramente menores debido al crecimiento de los precipitados Ni₃P. Concluyendo que para este tipo de depósitos la máxima dureza corresponde a la temperatura de 400 °C utilizando periodos de tiempo de 1 hora.

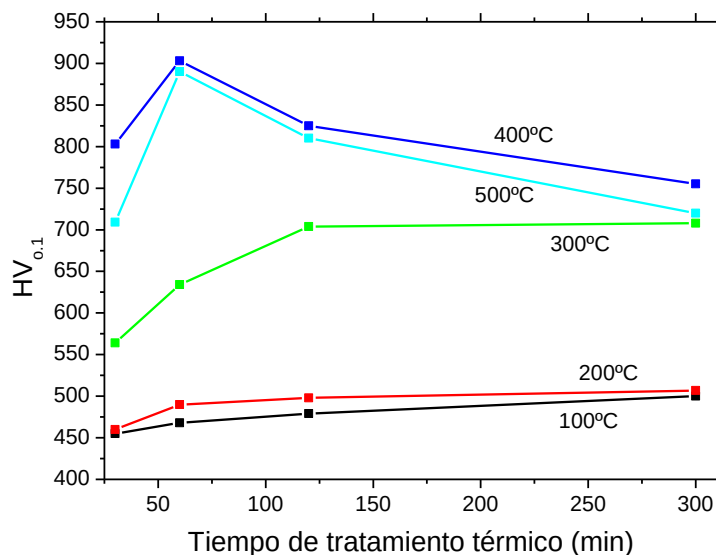
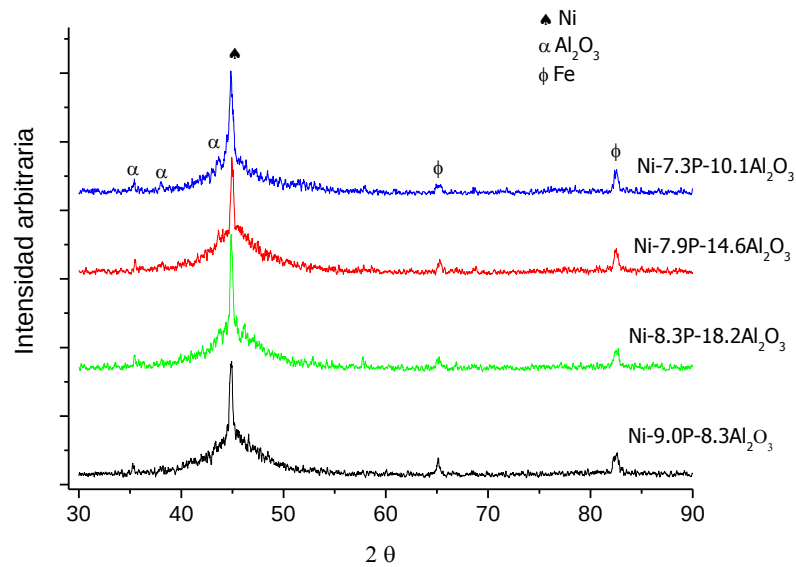


Figura 4.21 Historial térmico de dureza para el depósito Ni-9.3P.

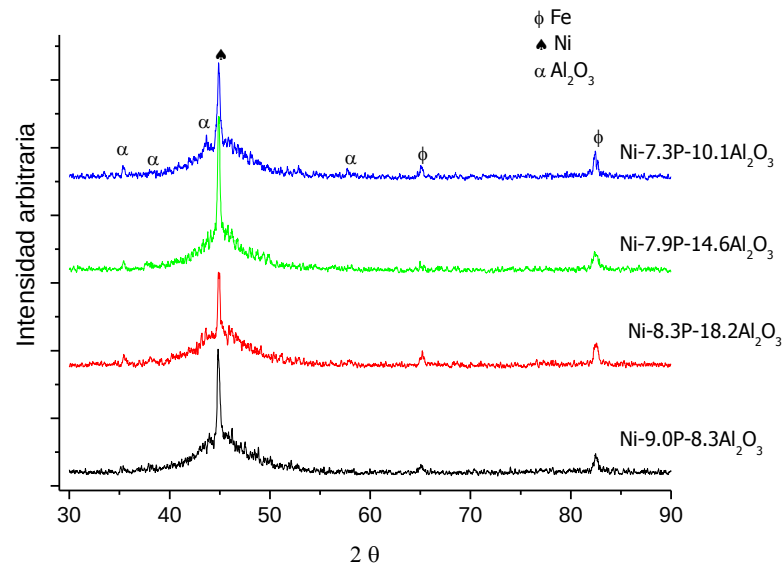
4.9 Tratamiento térmico de depósitos compuestos Ni-P-Al₂O₃

4.9.1 Tratamiento térmico a 100 °C y 200 °C

El efecto de la presencia de partículas heterogéneas (alúmina) en la matriz metálica de los recubrimientos Ni-P-Al₂O₃ sobre las fases presentes y propiedades de los depósitos tratados térmicamente fue analizado por ensayos de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. La figura 4.22 muestra los difractogramas obtenidos de los diferentes depósitos Ni-P-Al₂O₃ adicionando 5, 10, 15 y 20 g de alúmina/L de solución electrolítica, tratados a 100 °C durante 60 min y 200 °C durante 120 min. En general no se observan cambios relevantes en la microestructura de los depósitos respecto de aquellos sin adición de Al₂O₃ (Fig. 4.16). Los difractogramas muestran ausencia de picos definidos provenientes de la matriz; nuevamente se observa una banda ancha alrededor de los 45° que corresponde a la zona de las señales características de Ni (111), característica asociada a la condición amorfa de los depósitos debido al elevado contenido de fósforo. Se observan algunos picos característicos del sustrato de acero y de las partículas de alúminas retenidas en los depósitos.



a)



b)

Figura 4.22 Difractogramas de los depósitos Ni-P-Al₂O₃, a) 100 °C durante 60 min; b) 200 °C durante 120 min.

Las partículas cerámicas de Al₂O₃ retenidas en los depósitos actúan como un material de refuerzo que distribuye uniformemente los esfuerzos, además de no permitir un fácil movimiento de dislocaciones, lo que se traduce en mayor resistencia a la deformación plástica [84]. Este efecto

se refleja en el incremento de la dureza con respecto a los depósitos binarios. La tabla 4.8 resume los valores de dureza para los depósitos compuestos Ni-P-Al₂O₃ a las condiciones de procesamiento señaladas. Se observa el incremento de dureza conforme aumenta el nivel de cerámico retenido en los depósitos, obteniendo el máximo valor de dureza para el depósito con mayor refuerzo de alúmina, 18.2 %vol. Aparentemente, más que a los cambios microestructurales de la matriz metálica mostrados por difracción de rayos X, la dureza cambia por el contenido cerámico presente.

Tabla 4.8 HV_{0,1} de los depósitos Ni-P-Al₂O₃ recién depositados y tratados térmicamente a 100 °C durante 60 min y 200 °C durante 120 min

Depósito	HV _{0,1} Recién depositados	HV _{0,1} (100 °C durante 60min)	HV _{0,1} (200 °C durante 120 min)
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	745.4	784	789
Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	813.9	842	887
Ni-7.9P-14.6Al ₂ O ₃	765.9	765	781
Ni-7.3P-10.1Al ₂ O ₃	734.6	745	788

4.9.2 Tratamiento térmico a 300°C

La figura 4.23 muestra los difractogramas obtenidos para los depósitos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente a 300 °C durante 60 min. Se observa que a estas condiciones de tratamiento la estructura en un inicio amorfa ha evolucionado a una estructura cristalina que resulta en una mezcla de níquel y fosfuros de níquel Ni₃P y Ni₁₂P₅. Se observa que la transformación de la microestructura se da en tiempos más cortos en comparación con los depósitos binarios Ni-P; este fenómeno se atribuye principalmente a que las partículas de alúmina en el depósito reducen el tiempo de inducción para la cristalización de fases Ni_xP_y. Además de que la aleación metaestable forma sus propios núcleos para iniciar la cristalización, las partículas de alúmina proporcionan una superficie que actúa como núcleo, reduciendo la barrera de energía necesaria para el proceso [135]. Otro de los parámetros que determina el grado de cristalinidad en los depósitos Ni-P-Al₂O₃ respecto del binario Ni-9.3P es su contenido de fósforo; de manera paralela, la cantidad de fósforo co-depositada en la matriz está en función del contenido de partículas cerámicas añadidas al baño durante el metalizado. Las fases cristalinas encontradas corresponden a Ni (FCC) en las

reflexiones (111), (200) y (220) y Ni_3P (bct) (231), (141) y (112); además de Ni_{12}P_5 (BCT) (312), (420) y (112), principalmente, como se registró con las tarjetas JCPDS, 87-0712, 74-1381 y 892743, respectivamente.

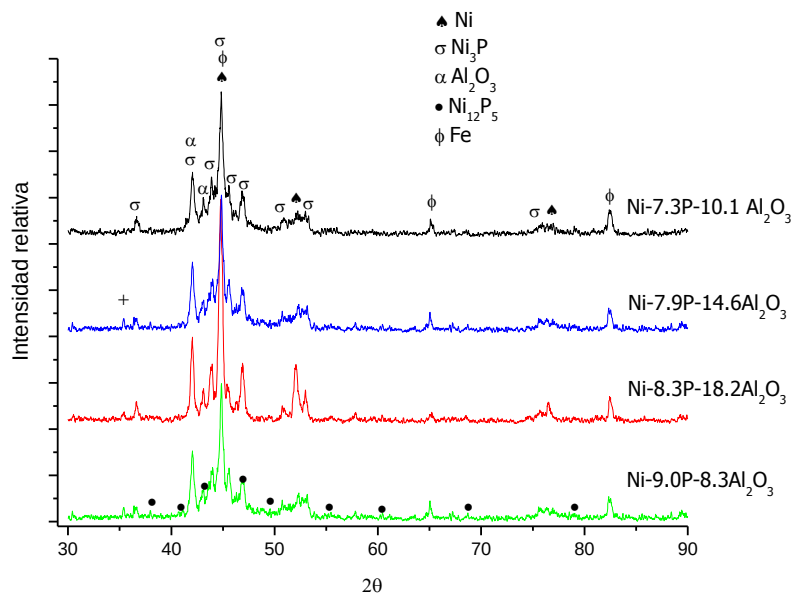


Figura 4.23 Difractogramas de los depósitos Ni-P- Al_2O_3 tratados a 300 °C durante 60 min.

La Tabla 4.9 muestra los resultados obtenidos para la microdureza en las condiciones de 300 °C para los diferentes depósitos utilizados. Se observa que la presencia de los fosfuros de níquel del tipo Ni_xP_y , y la presencia de las partículas de alúmina mejoran ésta propiedad, logrando obtener valores de microdureza hasta de 1208 HV, valor que está en el rango reportado en la literatura para este tipo de depósitos [34].

Tabla 4.9 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-P- Al_2O_3 tratados a 300 °C durante 60 min

Depósito	HV _{0,1}
Ni-9.0P-8.3 Al_2O_3	874
Ni-8.3P-18.2 Al_2O_3	1208
Ni-7.9P-14.6 Al_2O_3	1100
Ni-7.3P-10.1 Al_2O_3	839

4.9.3 Tratamiento térmico a 400 °C

La figura 4.24 muestra los difractogramas obtenidos a partir del procesamiento de los depósitos Ni-P- Al_2O_3 a 400 °C, los cuales se encuentran ordenados de menor a mayor cantidad de partículas

cerámicas de alúmina retenida en el depósito. A esta temperatura se observó que la evolución de fases se presenta en periodos de tiempo más cortos, al situarse por encima de la temperatura de cristalización registrada por DSC. Se observa que los procesos de cristalización de las fases Ni y Ni₃P son los principales procesos de transformación que ocurren y conforme se incrementa la cantidad de partículas de alúmina retenida en el depósito, se definen con mayor intensidad los picos característicos de la fase Ni₃P.

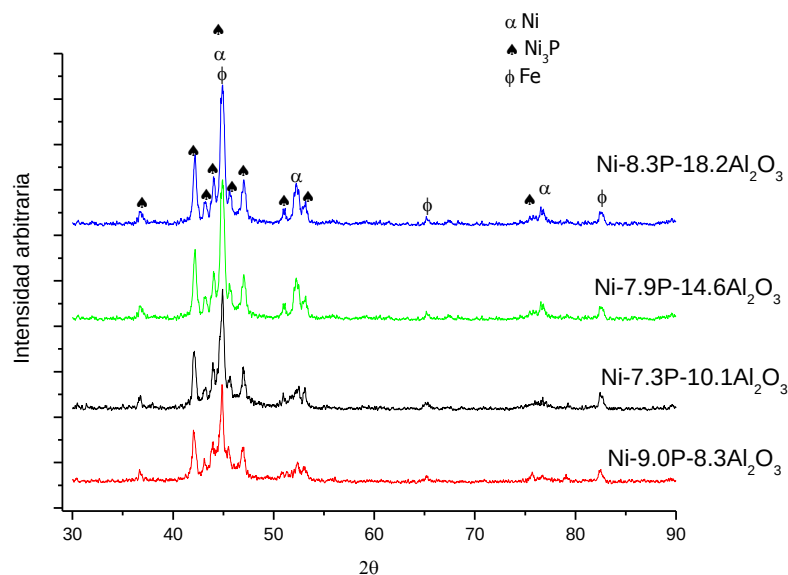


Figura 4.24 Perfil de transformaciones de fase de los depósitos Ni-P-Al₂O₃ a 400 °C

Debido a que la cantidad de Ni₃P incrementa con el tiempo de procesamiento, se encontró una variación en la microdureza de los depósitos resumida en la Tabla 4.10. Al igual que en los resultados anteriores se observa que la evolución de la fase Ni₃P mejora la dureza, alcanzando el valor máximo de 1643 HV para 18.2% en contenido de Al₂O₃.

Tabla 4.10 Microdureza Vickers de los depósitos Ni-P-Al₂O₃ tratados a 400 °C durante 60 min

Depósito	HV _{0,1}
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	1038
Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	1643
Ni-7.9P-14.6Al ₂ O ₃	1325
Ni-7.3P-10.1Al ₂ O ₃	1115,75

La temperatura de tratamiento térmico aplicado por arriba de los 250 °C no solo genera modificaciones a nivel estructural, sino que también se induce cambios en la morfología de la superficie, como se muestra en la figura 4.25 en donde se muestran las imágenes MEB del recubrimiento Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ tratado térmicamente a 400 °C y 500 °C, en donde se observan superficies con mayor uniformidad del depósito, superficies más homogéneas, así como la disminución de porosidad como resultado del arreglo atómico generado durante el tratamiento térmico. Debido a que la cantidad de Ni₃P incrementa con el tiempo de procesamiento, se encontró una variación en la microdureza de los depósitos. Al igual que en los resultados anteriores se observa que la evolución de la fase Ni₃P, mejora ésta propiedad, alcanzando los valores de dureza máximos para éste tipo de depósitos hasta de 1643 HV.

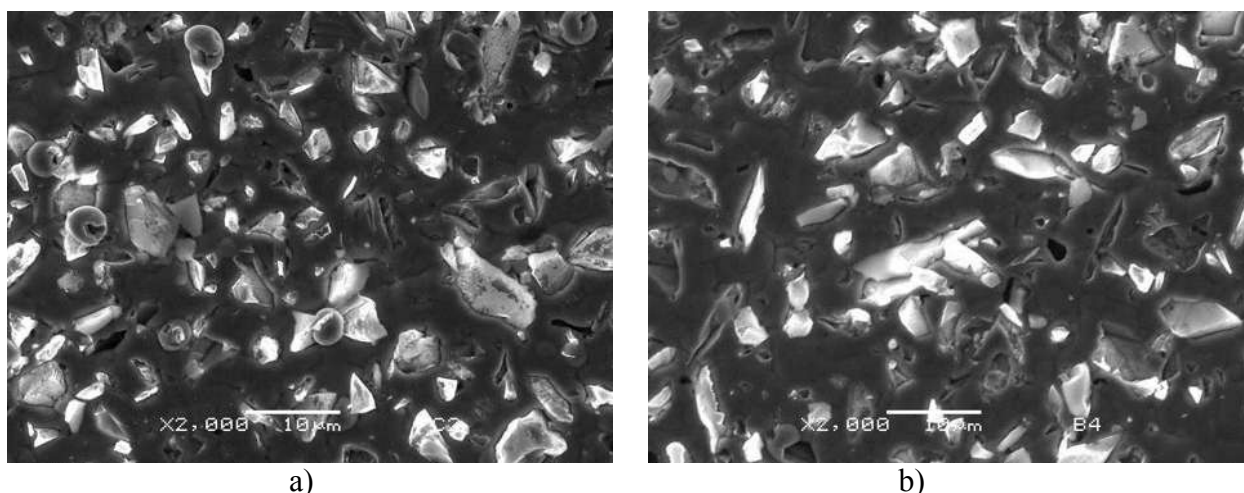


Figura 4.25 Imágenes SEM de los depósitos Ni-8.3P-18.02 Al₂O₃ a: a) 400 °C, b) 500 °C

La microdureza de los recubrimientos Ni-P-Al₂O₃ para las distintas temperaturas utilizadas en los tratamientos térmicos a 60 min de tratamiento se muestra en la figura 4.26. Se resume una relación proporcional entre el número de partículas retenidas en la matriz y la dureza de los depósitos, obteniendo valores de aproximadamente 700 HV para los depósitos con menor cantidad de alúmina retenida hasta 800HV para el recubrimiento con mayor cantidad de alúmina. Cuando se incrementa la temperatura de tratamiento térmico a 300 °C y 400 °C, se observa un incremento significativo en la microdureza de los recubrimientos, obteniendo el máximo valor de dureza de 1668 HV a 400 °C en depósitos con la mayor cantidad de alúmina retenida (18.2 % vol). el fenómeno de endurecido por incorporación de alúmina se asocia con su funcionamiento como barreras que no permiten la deformación plástica de la matriz, traduciendo este efecto en el

incremento de la dureza. Comparativamente, Balaraju [34] reporta un incremento en la dureza del depósito Ni-8P-8%Al₂O₃ tratado térmicamente a 400 °C/1h de 601 a 1228 HV. En general el incremento en la dureza de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ se atribuye a la presencia de finos precipitados de Ni₃P inmersos en la matriz cristalina de Ni formados en el proceso de cristalización de la matriz amorfa. [33,136]. Cabe señalar que incrementando la temperatura a 500 °C, la conducta de endurecido es igual que a la temperatura de tratamiento térmico de 400 °C pero con valores, de dureza ligeramente menores hasta en un 25% debido al crecimiento de los precipitados Ni₃P.[1,6,31,33]. Concluyendo que para este tipo de depósitos la máxima dureza corresponde a la temperatura de 400 °C utilizando periodos de tiempo de 1 hora.

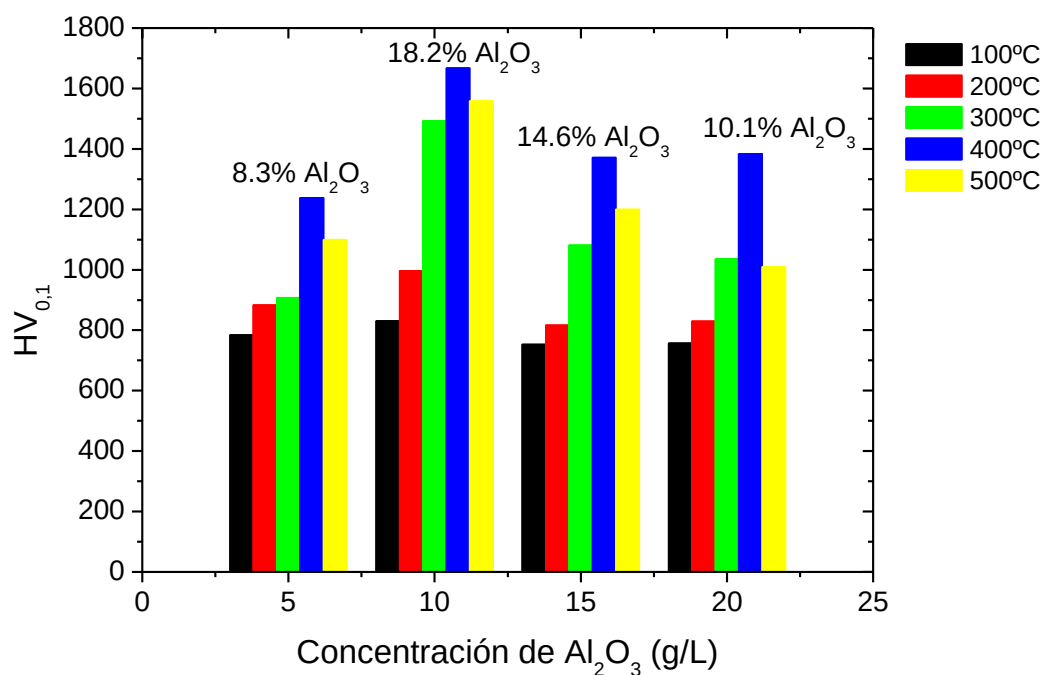
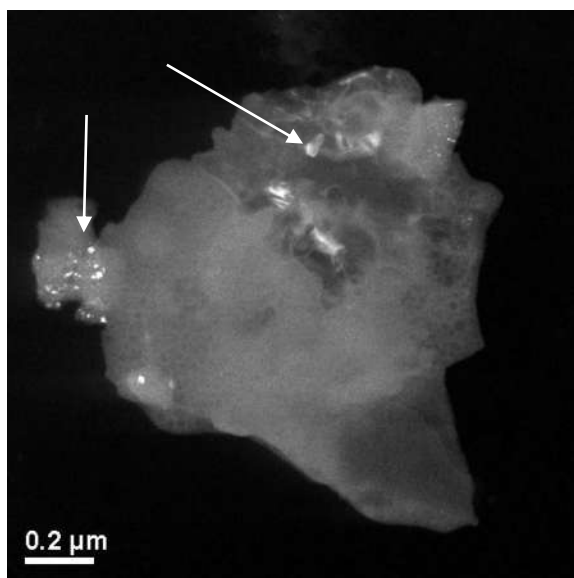


Figura 4.26 Gráfica de distribución de durezas respecto al contenido de partículas de alúmina y la temperatura de tratamiento térmico para los depósitos Ni-P-Al₂O₃.

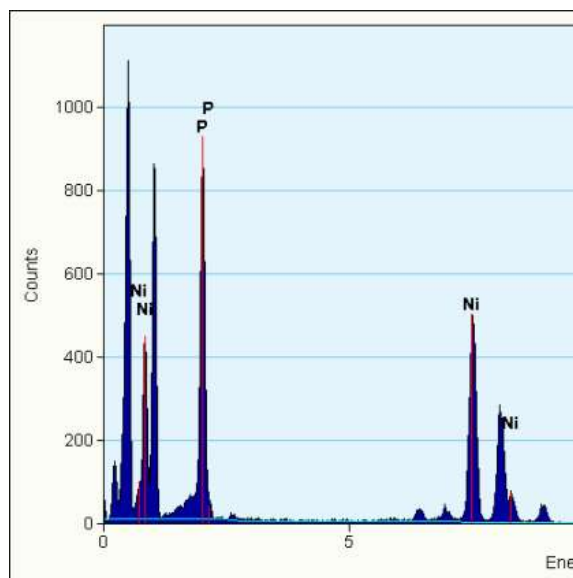
4.10 Microscopia electrónica de transmisión

Depósitos Ni-9.3P, Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.2P-18.3Al₂O₃ sometidos a tratamiento térmico a 400 °C fueron analizados por microscopia electrónica de transmisión para determinar detalles microestructurales inducidos en la matriz por la presencia de la fase cerámica y los cambios de su contenido en fósforo. Aún cuando se identifica algunos finos precipitados en el análisis de los depósitos Ni-P en su condición de recién depositados, evidentemente prevalece la matriz amorfa.

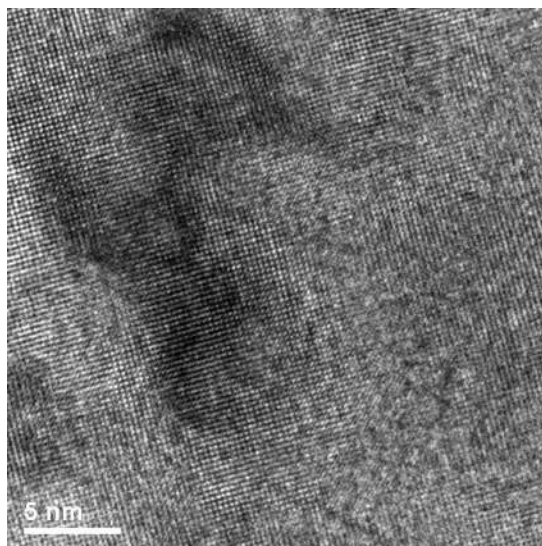
Después de aplicar un tratamiento térmico a 400 °C durante una hora, la microestructura de los depósitos binarios y ternarios evoluciona y es completamente cristalina, tal como se observa en la figura 4.27a en donde se exhibe la imagen tomada en campo oscuro a bajas ampliificaciones en donde se observa el arreglo atómico que alcanzan las muestras debido a la precipitación de fosfuros de níquel del tipo Ni_xP_y como lo muestra el análisis EDX (Fig. 4.27b) a una zona del depósito Ni-9.3P-TT. Adicionalmente, se presenta una imagen de alta resolución HRTEM (4.27c) correspondiente a una región del depósito Ni-9.3P térmicamente tratado, que muestra a detalle a nivel atómico una completa cristalización de la película coincidiendo los resultados con los resultados arrojados por el análisis de difracción de RX (Fig 4.19) además se pudo determinar a partir de la distancia interplanar la presencia de precipitados policristalinos con diferentes orientaciones espaciales que están en el orden de 0.283 nm y 0.214 nm que coinciden razonablemente con el valor teórico reportado para la fase tetragonal Ni_3P de 0.28315 nm y 0.21610 nm, correspondiendo estas proyecciones a los planos (321) y (310), conforme a la tarjeta JCPDS 892743, respectivamente.



a)



b)



c)

Figura 4.27 Imagen campo claro (a); análisis EDX (b); Imagen HRTEM (c)

4.10.1 Depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃

El estudio por microscopía electrónica de transmisión de los depósitos compósitos NiP-Al₂O₃ se llevó a cabo en los recubrimientos de mayor y menor cantidad de alúmina retenida en la matriz metálica (Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃) con el objetivo de observar el efecto de la presencia de las partículas de alúmina en la microestructura de los depósitos. En las muestras con contenido de 8.3 % de Al₂O₃, se identificó la presencia de un mayor número de precipitados cristalinos respecto del depósito binario Ni-9.3P. La imagen de campo oscuro de la figura 4.28a representa una zona de un depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ con precipitados cristalinos inmersos en una matriz amorfa, que de acuerdo a la información obtenida por estudios de difracción (Figura 4.28b), consiste en precipitados policristalinos de grano pequeño del compuesto Ni₅P₂ difractando en los planos (226), (220), (420) y (437), de acuerdo a la tarjeta PDF17-0225.

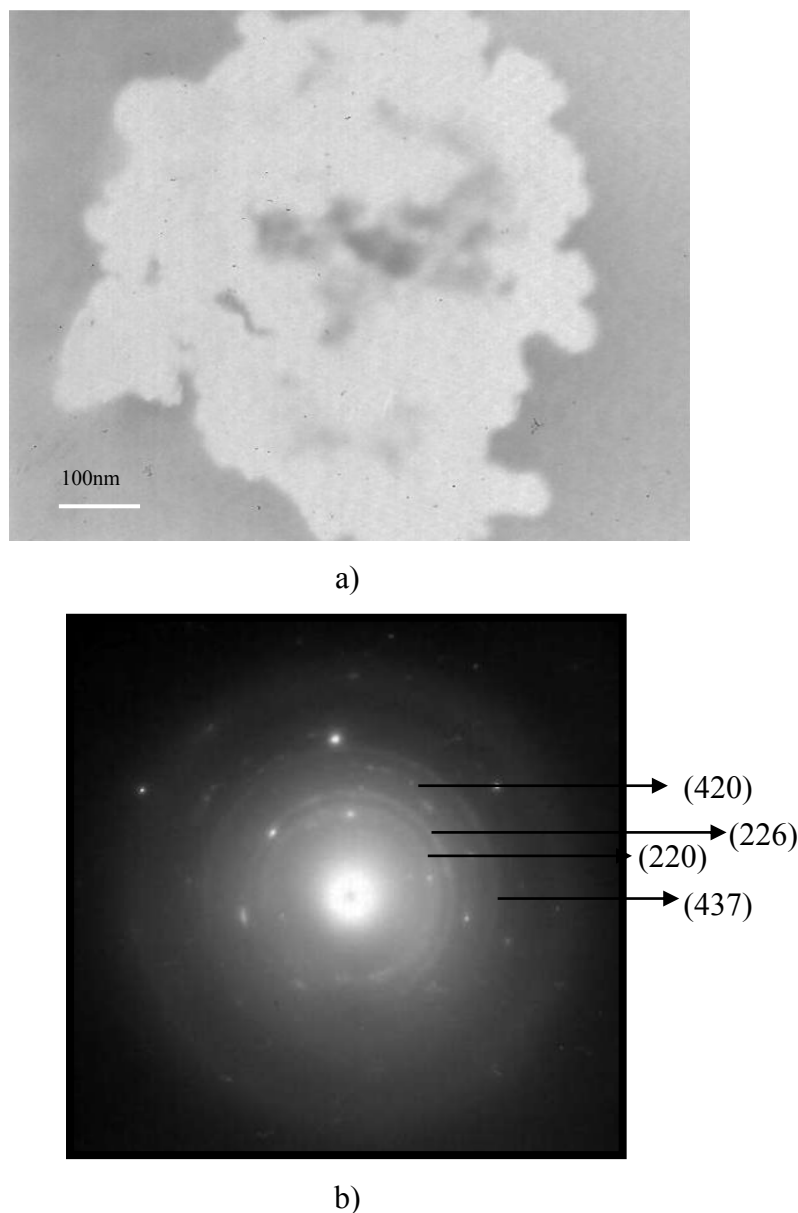


Figura 4.28 a) Imagen de campo oscuro, y (b) patrón de difracción del depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃

La figura 4.29a muestra una imagen de campo oscuro obtenida de otra zona de la película Ni-9.0P-8.3 Al₂O₃ de partículas al baño metálico. De acuerdo al patrón de difracción correspondiente de la figura 4.29b, se identificó la presencia de una fase policristalina correspondiente al compuesto α -Al₂O₃ difractando en los planos (012), (104) y (113), conforme lo establece la tarjeta PDF 43-1484. La zona analizada corresponde a fragmentos de las partículas de alúmina co-depositada durante el proceso de depositación que se encuentra impregnada en la matriz. Debido a que los depósitos obtenidos fueron desprendidos y molidos en finos polvos para

examinarlos al microscopio de transmisión, es difícil concluir cuándo los precipitados cristalinos Ni-P son formados en la periferia o superficie de las partículas cerámicas.

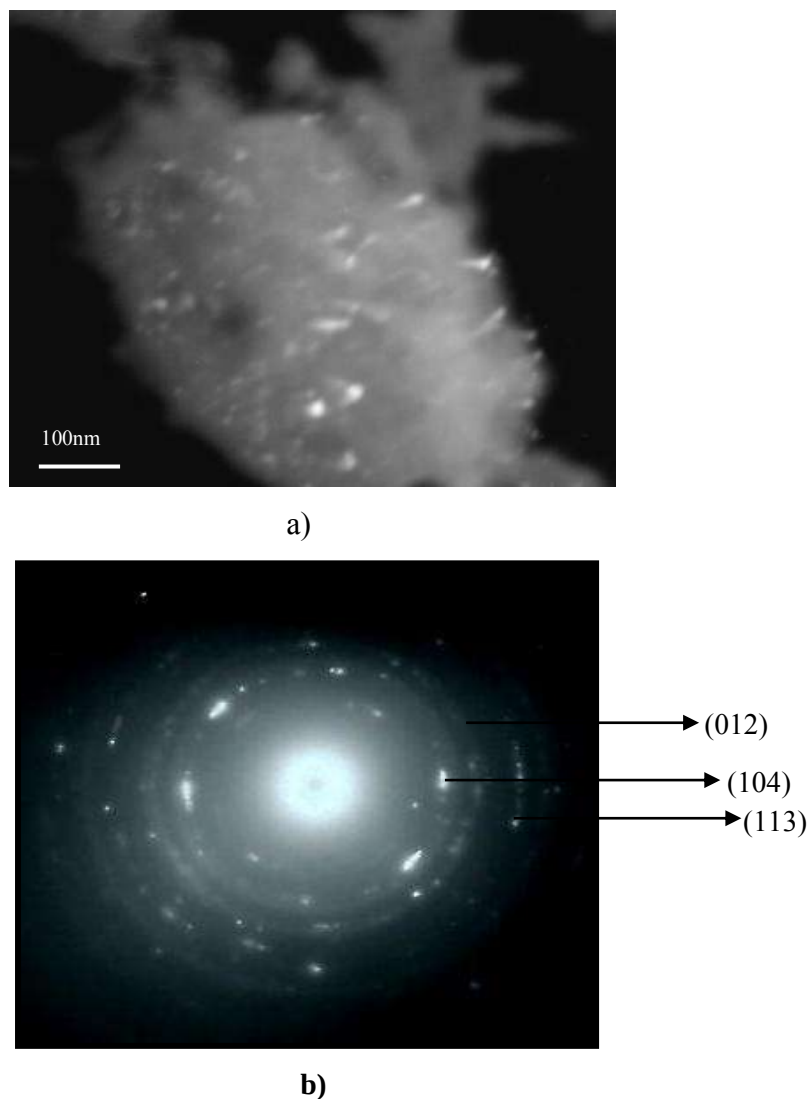
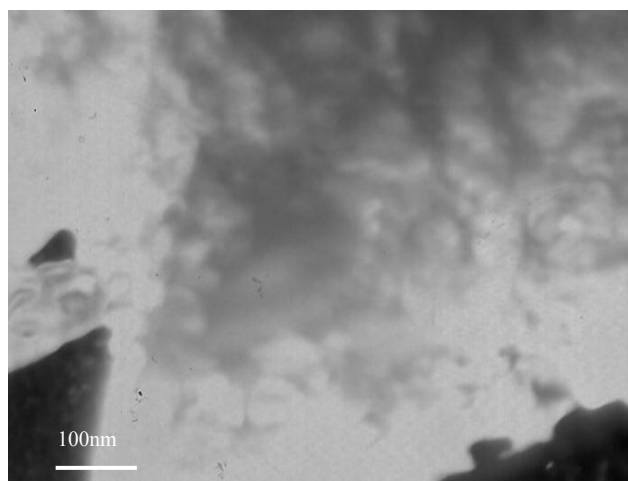
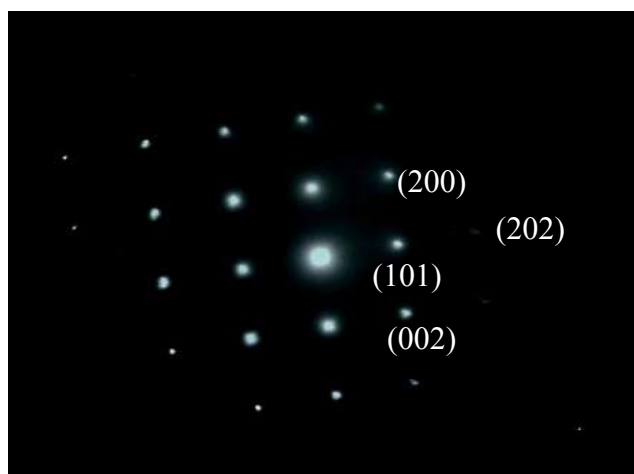


Figura 4.29 a) Imagen de campo oscuro de una zona parcialmente cristalina, y b) Patrón de difracción de electrones correspondiente. Depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃.

Otra fase encontrada en el depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ se muestra en la figura 4.30. La imagen corresponde a una imagen de campo claro de un precipitado monocristalino, estructura que se caracteriza por presentar un patrón cuadrado de arreglo de puntos periódicos bien definidos. La indexación del patrón permite conocer que el precipitado en cuestión corresponde al compuesto Ni₃P difractando en los planos (200), (202), (002), (101) de acuerdo a la tarjeta PDF89-2743.



a)



b)

Figura 4.30 a) Imagen de campo oscuro del precipitado Ni_3P . b) Patrón de difracción correspondiente.

Durante el análisis de la película $\text{Ni-8.3P-18.2Al}_2\text{O}_3$, se identificaron también precipitados cristalinos de fosfuros de níquel Ni_3P y Ni metálico. Además de estas fases se encontró otra consistente en un precipitado policristalino de grano fino como se muestra en la imagen de campo oscuro de la figura 4.31. La figura 4.31a muestra la imagen de campo oscuro en este punto de análisis. Se aprecia la presencia de finos precipitados de aproximadamente 50 nm de tamaño; de acuerdo al patrón de difracción indexado de la figura 4.31b, el precipitado corresponde a la fase Ni_{12}P_5 difractando en los planos (112), (312), (510), (530), (442), (640), (370), (811) y (831), conforme a la tarjeta JCPDS 654018.

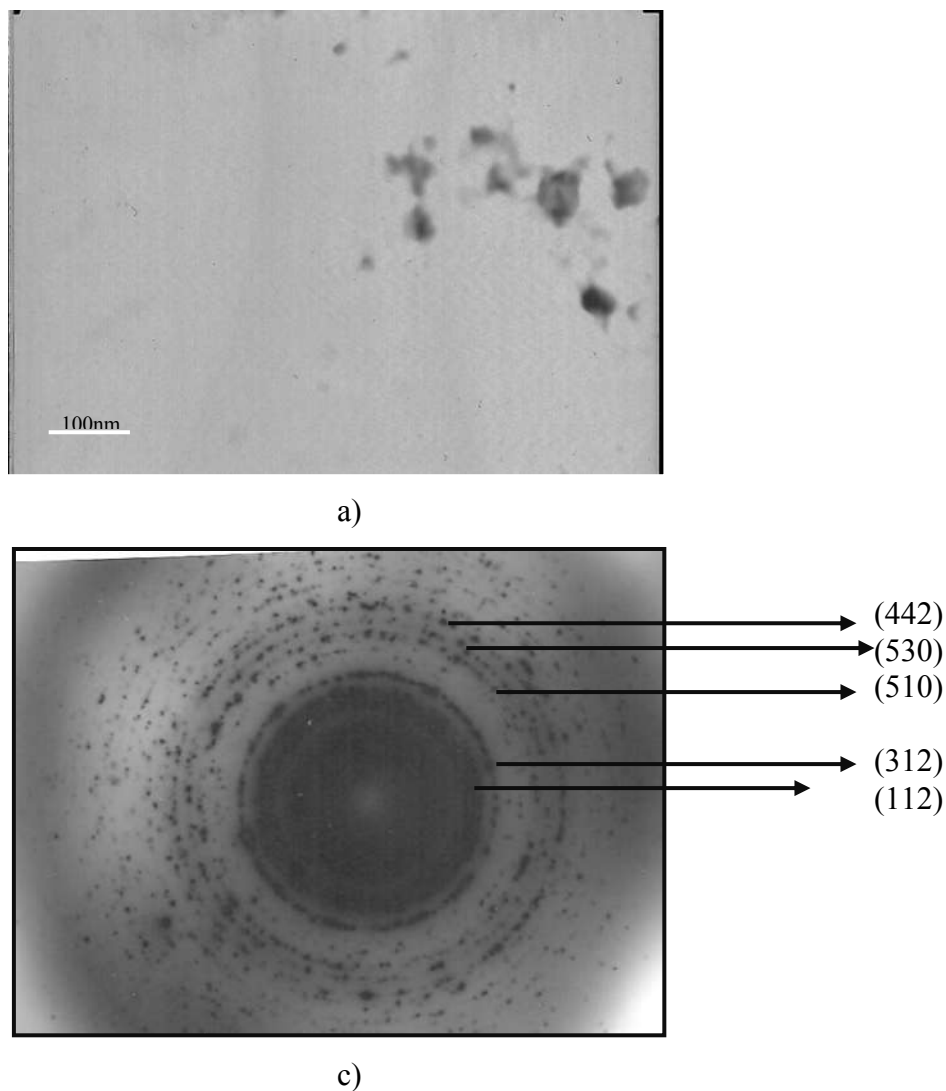


Figura 4.31 a) Imagen campo claro; b) Imagen de campo oscuro; c) Patrón de difracción correspondiente. Depósito Ni-8.2P-18.3Al₂O₃.

La figura 4.32 muestra una imagen de campo oscuro de una zona analizada del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ con precipitados cristalinos inmersos en una matriz amorfa. Del microanálisis realizado se determina que dicho precipitado está conformado por Níquel y fósforo como lo muestra el espectro de la figura 4.32b. El análisis cuantitativo realizado en esta región indica que éste corresponde a un fosfuro de níquel del tipo Ni_xP_y con una relación estequiométrica 3:1, como se observa en la tabla 4.10, valores que presentan un buen ajuste con las proporciones estequiométricas teóricas del compuesto Ni₃P.

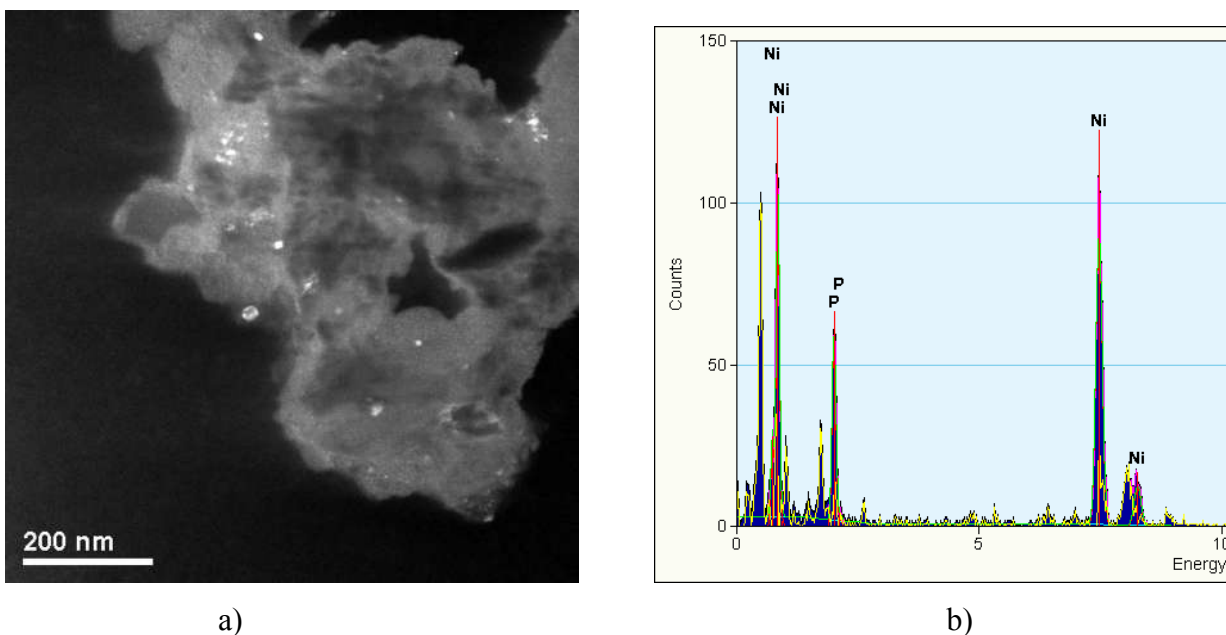


Figura 4.32 Imagen TEM campo oscuro (a) y Espectro EDX del depósito Ni-8.3P18.2Al₂O₃

Tabla 4.11 Composición experimental EDX y teórica del compuesto Ni₃P

Elementos	% peso teórico	% peso-EDX
Ni	85	84.42
P	14	14.57

Imágenes de alta resolución (HRTEM) muestran mayor detalle a nivel atómico y confirman la presencia de pequeños precipitados cristalinos de aproximadamente 10nm. La figura 4.33a muestra una imagen HRTEM y el patrón FFT de uno de los precipitados mostrados en la figura 4.33a del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ en donde se revela la presencia de un precipitado policristalino que tiene una sola orientación espacial y distancias interplanares en el orden de 0.315 nm, la cual ajusta razonablemente con el valor teórico reportado en tablas para la fase tetragonal Ni₃P de 0.316 nm correspondiendo estas proyecciones al plano (220) de acuerdo a la tarjeta JCPDS 89-2743. La figura 4.33 b muestra la imagen de la transformada de Fourier FFT mostrando el plano difractado (220), así mismo en la imagen se puede apreciar la forma circular del patrón FFT, siendo esto característico de precipitados policristalinos de grano fino.

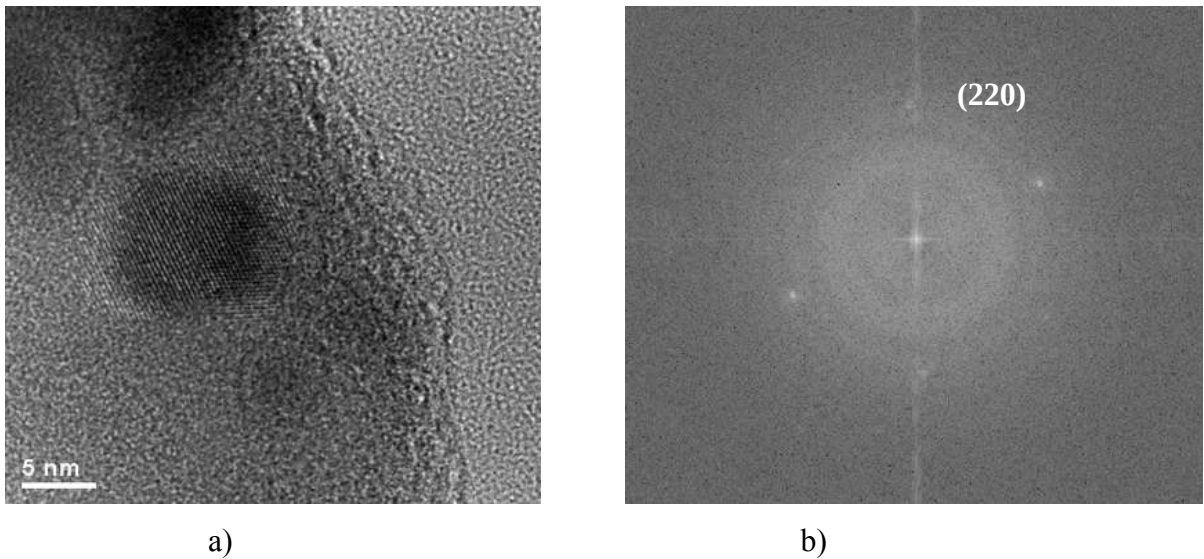


Figura 4.33 Imagen HRTEM (a) y patrón FFT del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ (b)

La figura 4.34a muestra la imagen campo oscuro de una zona del depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ tratado a 400°C/1 hr. La presencia de finos precipitados es evidente, puesto que a las condiciones de tratamiento térmico se logra la completa cristalización de la película por el rearrreglo atómico que se genera por la aplicación de calor. Así es que, tomando en consideración la distancia interplanar que arroja la imagen de alta resolución (Fig 4.34b), se determinó la presencia de precipitados policristalinos con diferentes orientaciones espaciales que están en el orden de 0.283 nm y 0.214 nm, valores que coinciden razonablemente con el valor teórico reportado para la fase tetragonal Ni₃P de 0.28315 nm y 0.21610 nm, correspondiendo estas proyecciones a los planos (321) y (310), conforme a la tarjeta JCPDS 892743.

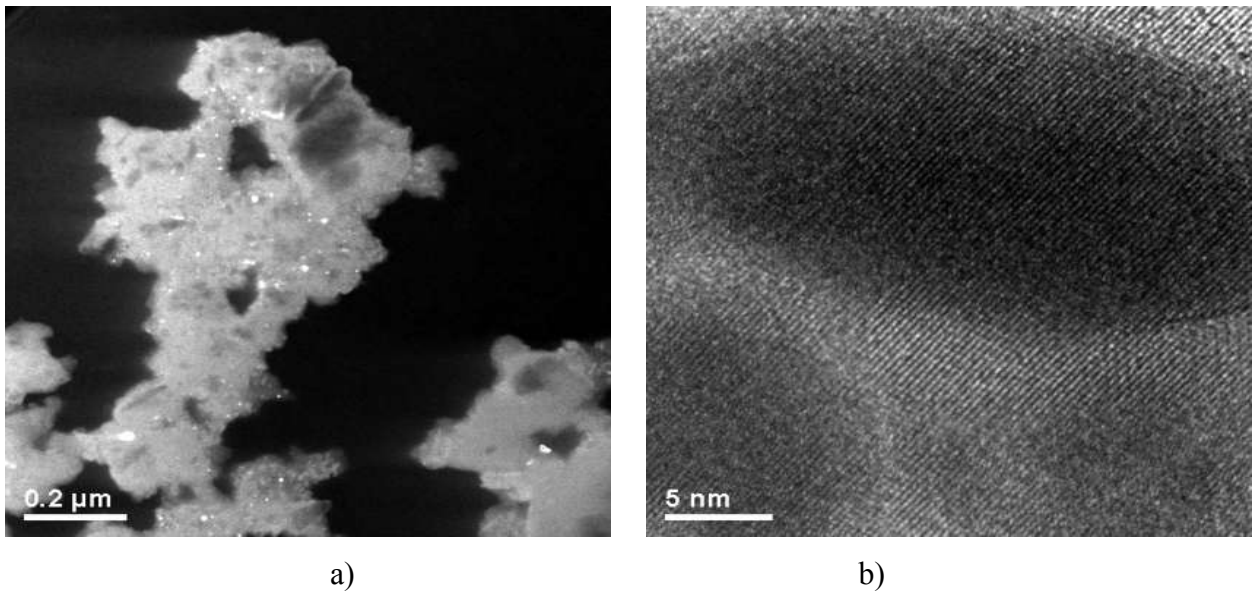


Figura 4.34 Imagen campo oscuro (a); imagen HRTEM (b), del depósito Ni-9.0P-8.3 Al₂O₃

Aún cuando el trabajo realizado por microscopia de transmisión no es suficiente para realizar un estudio de densidad de precipitados, de manera general, los depósitos Ni-P-Al₂O₃ presentaron una mayor cantidad de precipitados cristalinos en la matriz amorfa de níquel respecto a los depósitos binarios Ni-9.3P. Este fenómeno implica que la adición de partículas de alúmina en el depósito reduce el tiempo de inducción para la cristalización de fases Ni-P; la aleación metaestable no tiene que formar sus propios núcleos para iniciar la cristalización, ya que las partículas de alúmina proporcionan una superficie que actúa como núcleo, reduciendo la barrera de energía necesaria para el proceso [19]. Otro parámetro que determina un mayor grado de cristalinidad en los depósitos Ni-P-Al₂O₃ respecto del binario Ni-9.3P es su contenido de fósforo [18]; de manera paralela, la cantidad de fósforo co-depositada en la matriz está en función del contenido de partículas cerámicas retenidas durante el metalizado. De acuerdo a la literatura, así como a los resultados cuantitativos por ICP y difracción de rayos X, depósitos Ni-P con contenidos de fósforo de 5 a 7% peso muestran una estructura consistente en una mezcla parcialmente cristalina y amorfa, mientras que para depósitos con alto contenido de fósforo (>9%) la estructura es completamente amorfa. La tabla 4.12 resume las fases cristalinas presentes en la matriz amorfa de níquel para cada uno de los depósitos estudiados antes y después de ser sometidas a procesamiento térmico. Las diferentes estructuras cristalinas reportadas fueron

caracterizadas por al menos una de las técnicas empleadas: difracción de rayos X convencional, difracción de rayos X de haz rasante o difracción de electrones por transmisión. La tabla presenta también el porcentaje en volumen de partículas de Al_2O_3 retenidas en los depósitos en función de la carga de partículas cerámicas en el baño electrolítico.

Es claro que a mayor contenido de partículas de alúmina en la solución electrolítica, menor cantidad de fósforo en la matriz Ni-P. Como se reportó, este fenómeno está relacionado con el aumento de área superficial del cerámico en el baño y su atracción electrostática con el anión H_2PO_2^- , lo que disminuye la concentración del ión hipofosfito en la solución, disminuyendo también la cantidad de fósforo codepositado. Por lo observado en los estudios de microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X de haz rasante, se concluye también que el grado de cristalinidad de los depósitos Ni-P- Al_2O_3 aumenta con el contenido de alúmina en el depósito y es mayor por tanto que el grado de cristalinidad de los depósitos binarios Ni-9.3P. Como se mencionó este fenómeno se asocia con el aporte de superficies nucleantes de las partículas de alúmina y el menor contenido de fósforo favorece el grado de cristalinidad de la matriz Ni-P. En conclusión, la cantidad de partículas de alúmina retenida en la matriz amorfa Ni-P disminuye el contenido de fósforo en el depósito, y de manera conjunta, incrementan la cantidad de precipitados cristalinos formados. A las condiciones a las cuales se obtuvieron los recubrimientos, la estructura es un inicio amorfa, sin embargo aplicando tratamientos térmicos por arriba de los 400°C , la estructura amorfa ha evolucionado a una estructura completamente cristalina, la cual consiste de una mezcla de níquel y fosforo de níquel Ni_3P . En esta temperatura desaparecen las fases metaestables tales como Ni_{12}P_5 y Ni_5P_2 para dar lugar a la formación de la fase estable Ni_3P .

Tabla 4.12 Fases cristalinas presentes en los depósitos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 en función de la cantidad de partículas de alúmina y concentración de fósforo en el depósito.

Carga de Al_2O_3 (g/L)	%vol Al_2O_3	% peso de P	Fases cristalinas sin TT	Fases cristalinas TT
0	0	9.3	Ni y Ni_3P	Ni_3P
5	8.3	9.0	Ni , Ni_3P y Ni_5P_2	Ni_3P
10	18.2	8.3	Ni, Ni_3P y Ni_{12}P_5	Ni_3P
15	14.6	7.9	Ni, Ni_3P y Ni_5P_2	Ni_3P
20	10.1	7.3	Ni, Ni_3P y Ni_{12}P_5	Ni_3P

4.11 Adhesión de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente.

La adhesión de los depósitos binarios y ternarios (Ni-P y Ni-P-Al₂O₃) al sustrato metálico es una propiedad importante que puede ser modificada por la aplicación de tratamientos térmicos debido al rearrreglo atómico que se genera durante el ciclo térmico. Una técnica alternativa para evaluar cualitativamente esta propiedad es la norma VDI 3198, método que se basa en evaluar las características de la impresión marcada al indentar el material por la técnica de dureza Rockwell C. El comportamiento de las películas metálicas sometidas a esfuerzos depende fundamentalmente de dos aspectos: primeramente de sus propiedades intrínsecas mecánicas, así como de los enlaces interfaciales entre la película y el sustrato, es decir de la adhesión [23]. El contacto del indentador, en combinación con la intensidad de transferencia de la carga aplicada (150 Kg), induce la acumulación de esfuerzos cortantes en la interface; si la adherencia y tenacidad es buena resiste los esfuerzos y evita la delaminación circunferencial de la película en la indentación. La figura 4.35 presenta las imágenes de las huellas de indentación obtenidas de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ empleando la técnica de dureza Rockwell C. La figura 4.35a muestra la huella resultante para el depósito Ni-9.3P tratado térmicamente a 400 °C/1h a diferentes magnificaciones. A estas condiciones, de acuerdo a los ensayos de DRX el depósito Ni-9.3P está conformado por fases cristalinas de Ni y Ni₃P y presenta el valor más elevado de dureza (900 HV). Se observa que durante la relajación de las tensiones en esta zona, el retiro del indentador provocó la aparición de grietas radiales en la periferia de la indentación debido a la falla cohesiva de los depósitos binarios, sin embargo, a pesar de la presencia de grietas no se observa delaminación del depósito, por lo que de acuerdo a la norma VDI 3198 corresponde a un depósito de buena adhesión interfacial y buena tenacidad bajo condiciones de tensión. Las figuras 4.35b y 4.35c muestran imágenes de los depósitos ternarios Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.9P-18.3Al₂O₃ en donde se observa que después de aplicar tratamientos térmicos a 400 °C/1h, este tipo de depósitos presenta una muy buena adherencia al sustrato de acero debido a que no se observa delaminación del depósito a lo largo de la periferia de la huella de indentación. Se observan pequeñas grietas en la periferia de la huella las cuales posiblemente se deban al desprendimiento de partículas cerámicas durante la indentación, sin embargo, se observa que las partículas cerámicas actúan como una barrera que no permite la deformación plástica de la matriz. En conclusión, de acuerdo a los resultados cualitativos aplicando la norma VDI 3198, se concluye que los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ presentan excelente adhesión interfacial entre el

depósito y el sustrato, es decir la presencia de partículas cerámicas no altera significativamente la adhesión de los depósitos, conservando ambos excelente conformación al sustrato base.

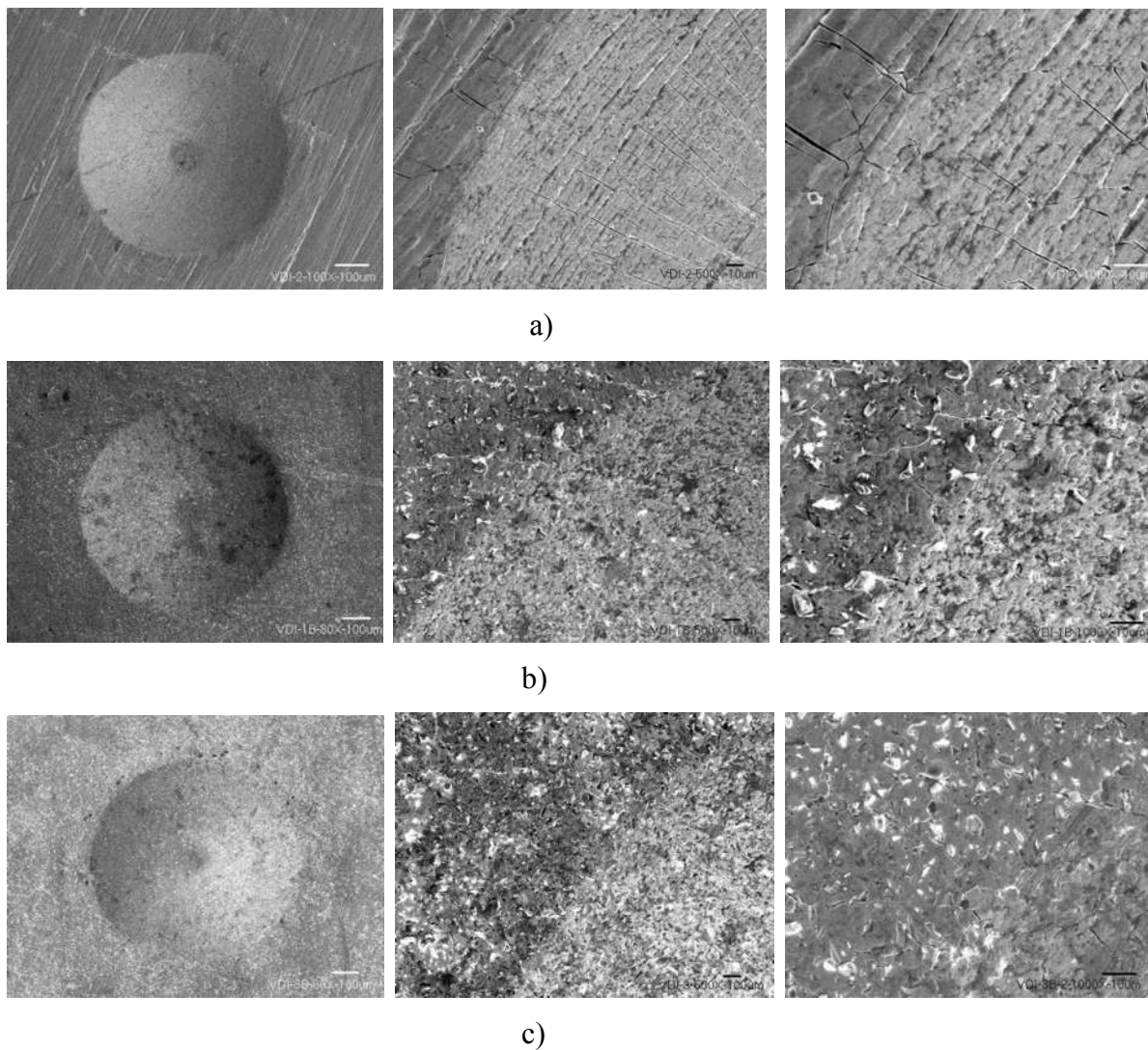


Figura 4.35 Imágenes VDI-SEM de los depósitos, a) Ni-9.3P, b) Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y c) Ni-8.3P-18.2Al₂O₃.

CAPÍTULO V COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LOS DEPÓSITOS AUTOCATALÍTICOS

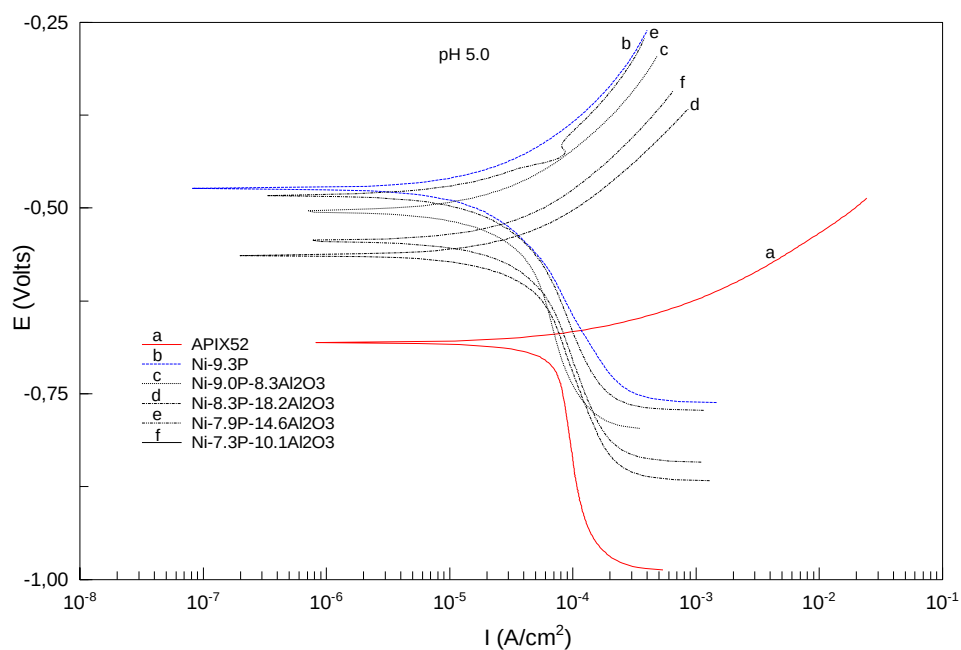
5.1 Corrosión en recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en su condición de recién depositados

Las figuras 5.1a y 5.1b muestran la comparación de las curvas de polarización obtenidas de los sustratos de acero API-X52 y las curvas de los sustratos recubiertos de depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en su condición de recién depositados. Se observa un mecanismo de polarización similar en las curvas de polarización de los sustratos recubiertos con depósitos binarios Ni-P y ternarios Ni-P-Al₂O₃, en el medio corrosivo de agua de mar sintética a condiciones de pH de 5 y 8.4. En donde se observa que tanto la curva de polarización del sustrato y las curvas de los recubrimientos muestran una rama anódica amplia, lo cual indica que el proceso dominante en esta pendiente es controlado por la transferencia de carga del recubrimiento, a su vez este comportamiento está asociado por un ataque de corrosión generalizada. Sin embargo en el caso de las curvas de los recubrimientos, la intersección de las pendientes (anódicas y catódicas) con el potencial de corrosión nos arroja un valor de densidad de corriente menor con respecto al sustrato, lo cual está relacionado con una menor velocidad de corrosión. Así mismo se observa que todos los recubrimientos evaluados exhiben un potencial de corrosión (E_{corr}) más positivo y una densidad de corriente (i_{corr}) significativamente menor a los valores obtenidos para el sustrato de acero base API X-52.

De igual manera no se observa que las curvas presenten inflexiones, lo que se traduce en que no existe una tendencia de pasivación de éstos recubrimientos. Sin embargo, se observa que, para el caso de los depósitos binarios en ambos pH's los valores de potencial de corrosión del acero base E_{corr} resultaron más positivos y la densidad de corriente menor respecto de los sustratos recubiertos, observándose este efecto con mayor claridad en las curvas obtenidas en la solución ácida con un pH de 5.0, en donde el sustrato de acero sin recubrir muestra el potencial de corrosión más activo (E_{corr} de -680 mV) así como los valores más elevados de densidad de corriente anódica y catódica. En la solución de pH 8.4 el E_{corr} del acero base es -530 mV. Contrariamente, los valores de E_{corr} para los sustratos recubiertos con depósitos binarios Ni-P fueron -470 mV y -430 mV a pH 5.0 y 8.4, respectivamente. De los resultados de los valores de potencial de corrosión obtenidos en los recubrimientos con respecto al los valores obtenidos para

el acero base, se logra una disminución de hasta 210 mV por la presencia del depósito binario Ni-P en soluciones salinas de pH ácido y de 100 mV a pH 8.4. Lo que confirma la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P especialmente por sus características de espesor homogéneo y baja porosidad. Es decir, la presencia del depósito binario provee de un efecto menos significativo en el comportamiento electroquímico en condiciones de pH 8.4 con respecto a los valores obtenidos en condiciones ácidas.

Tomando en consideración estos resultados los recubrimientos evaluados pueden emplearse como películas protectoras a la corrosión en medios ácidos y medios de pH 8.4 que podemos considerar un medio cercano a la neutralidad (near neutral). Así mismo las curvas muestran que el proceso de corrosión de los recubrimientos consiste básicamente en la disolución anódica de la película, un proceso controlado por activación, predominado y controlando la velocidad de corrosión la reacción de reducción del oxígeno, específicamente a elevados sobrepotenciales de 640 mV.



a)

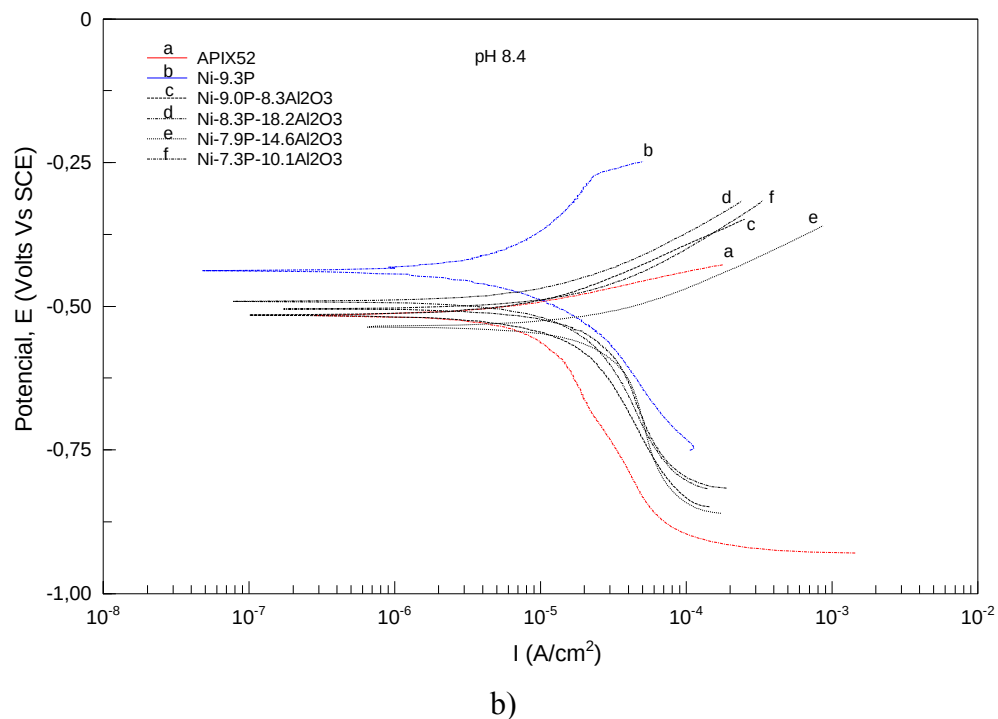


Figura 5.1 Curvas de polarización de recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ a pH's de: a) 5.0 y b) 8.4.

Durante el proceso de corrosión de metales, las reacciones catódicas más comunes son la evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno. A pesar de que en medios ácidos la reacción catódica común es la evolución del hidrógeno, si el sistema está expuesto al aire es incapaz de producir esta reacción, pues ante la presencia de oxígeno disuelto en la solución prevalece la reducción del oxígeno. En general, la literatura indica que la corrosión de la mayoría de los aceros API inmersos en agua de mar ocurre por depolarización del oxígeno disuelto, donde la velocidad de corrosión está controlada por difusión de éste a las áreas catódicas, éste es el caso del acero en agua de mar, por lo que en el presente estudio, aún en medio ácido, la reacción que determina o controla la rama catódica es la reducción del oxígeno [137,138].

Las reacciones del proceso de corrosión son:

Reacción anódica con disolución metálica:



Reacción catódica con consumo de O₂:



$$E^0=0,401$$

$$\text{FEM} = E^0_{\text{cat}} - E^0_{\text{an}} = 0,841 \text{ V}$$

El valor de FEM indica que es posible el establecimiento de celdas de corrosión en la superficie metálica porque el proceso es espontáneo.

Termodinámicamente, el fenómeno de corrosión ha sido interpretado por M. Pourbaix a través de diagramas de Potencial vs. pH, de donde es posible estimar los productos de las reacciones de corrosión así como predecir los cambios que se presentan en medios ácidos y/o alcalinos. De la curva de polarización en el medio corrosivo a pH 5.0 (figura 5.1a), se obtiene un valor de E_{corr} para el sustrato de acero API X-52 de -0.680V. De acuerdo al diagrama de Pourbaix para el sistema hierro/agua (figura 5.2a), la región en la que se encuentra la superficie del acero en el medio de trabajo corresponde a condiciones corrosivas, donde la pérdida de material se lleva a cabo principalmente por disolución del metal. Es necesario mencionar que debido a que el arreglo experimental montado durante las pruebas electroquímicas emplea un electrodo de referencia de calomel (SCE, + 0.241 V), las lecturas experimentales de potencial de corrosión obtenidas fueron debidamente ajustadas para permitir ubicar de manera correcta las condiciones de trabajo en el diagrama trazado para un electrodo de referencia de hidrógeno (SHE, 0.0 V).

Simultáneamente el resultado indica que este tipo de aceros presenta menor actividad química en medios alcalinos, sin embargo la rama anódica no muestra la tendencia característica de la pasivación (Anexo A), alcanzando altos valores de corriente a potenciales positivos respecto del potencial de corrosión. A pesar de ello, el diagrama de Pourbaix revela que el metal se encuentra en la región de pasivación por la formación de óxidos y/o hidróxidos. Esta conducta de la curva anódica puede deberse a la presencia de cloruros (Cl⁻), anión reactivo que dificulta la formación de óxidos y/o hidróxidos por su alta reactividad con algunos cationes, haciendo susceptible al material a presentar corrosión por picadura. Respecto a la rama catódica, aún cuando disminuye la pendiente en la región de la reducción de oxígeno respecto a lo observado en condiciones ácidas de pH 5.0, no se puede considerar la presencia de polarización por activación ya que

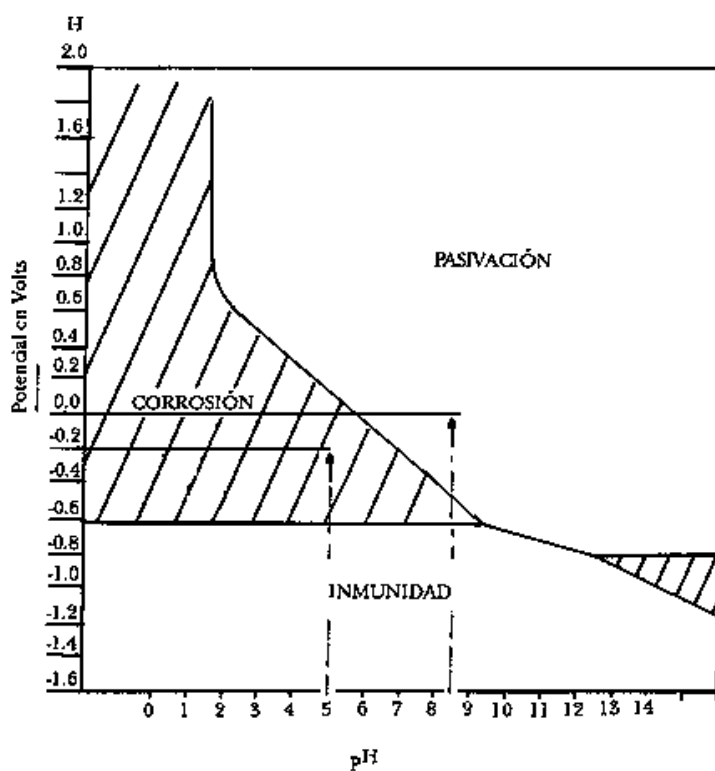
debido a la baja solubilidad del oxígeno en el agua de mar (8 ppm a temperatura ambiente) el proceso de corrosión es controlado por difusión o la disolución de oxígeno en la superficie del acero API X-52 [2,3].

La presencia de partículas cerámicas de alúmina en los recubrimientos modifican su comportamiento electroquímico como se observa en los diagramas de polarización de Tafel de la figura 5.1. Puesto que el sistema Ni-P-Al₂O₃ es más complejo en comparación con la superficie de los recubrimientos binarios Ni-P, y modifica la interacción y el flujo de la corriente así como el transporte de masa en el sistema, durante el proceso corrosivo. No obstante de muchos factores que afectan la estructura y las propiedades de corrosión, es importante recordar que la composición de la superficie, y sus propiedades juegan un papel muy importante.

El efecto del contenido de partículas de alúmina en los depósitos respecto al grado de corrosión sufrido en el medio salino se puede observar en las curvas de polarización obtenidas para los depósitos Ni-P-Al₂O₃ (figura 5.1), en donde en general se presenta un comportamiento similar a las curvas obtenidas en los depósitos binarios Ni-P en ambas condiciones de pH. Es decir, elevadas pendientes en la región catódica que corresponden a la reducción del oxígeno, por lo que esta región es controlada por procesos de transferencia de carga. Sin embargo, la cantidad de alúmina retenida en la matriz metálica juega un papel importante, particularmente a alto contenido de partículas cerámicas (Ni-8.3P-18.2Al₂O₃) en medio ácido pues E_{corr} se desplaza a valores más negativos (-0.563V) respecto de los depósitos con menor cantidad de alúmina (Ni-9.0P-8.3Al₂O₃) (E_{corr} -0.482 V), por lo que la degradación en la superficie del ánodo aumenta con la adición de partículas de alúmina en el depósito en condiciones ácidas debido a la presencia de superficies heterogéneas que incrementan la presencia de microceldas activas, reduciendo así la capacidad de protección a la corrosión de los depósitos, como se observa en la figura 5.2b. De manera similar, el comportamiento electroquímico de los depósitos ternarios en medio básico es influenciado por el contenido de alúmina en el depósito obteniendo valores de E_{corr} de -490mV para el depósito de menor cantidad de alúmina (Ni-9.0P-8.3Al₂O₃) y de -510 mV para el depósito de mayor cantidad de alúmina (Ni-8.3P-18.2Al₂O₃); de tal forma que a estas condiciones la presencia de partículas cerámicas de alúmina en los depósitos auto catalíticos no provee de un efecto positivo a los sustratos de acero. Es decir de acuerdo a las curvas Tafel en ambos medios (pH 5 y pH 8.4) se observa para la rama catódica que la etapa más lenta corresponde a la región

de reducción del oxígeno, por lo que el proceso de difusión de oxígeno disuelto en la solución de agua de mar hacia la superficie metálica controla el fenómeno corrosivo.

En general, a valores de pH ácidos, la región anódica no presenta pasivación, probablemente porque en medios donde existe la presencia de cloruros es difícil la formación de óxidos e hidróxidos que son las fases que de acuerdo al diagrama de Pourbaix del sistema Ni/H₂O (figura 5.2b), mantienen al sustrato en una región pasiva.



a)

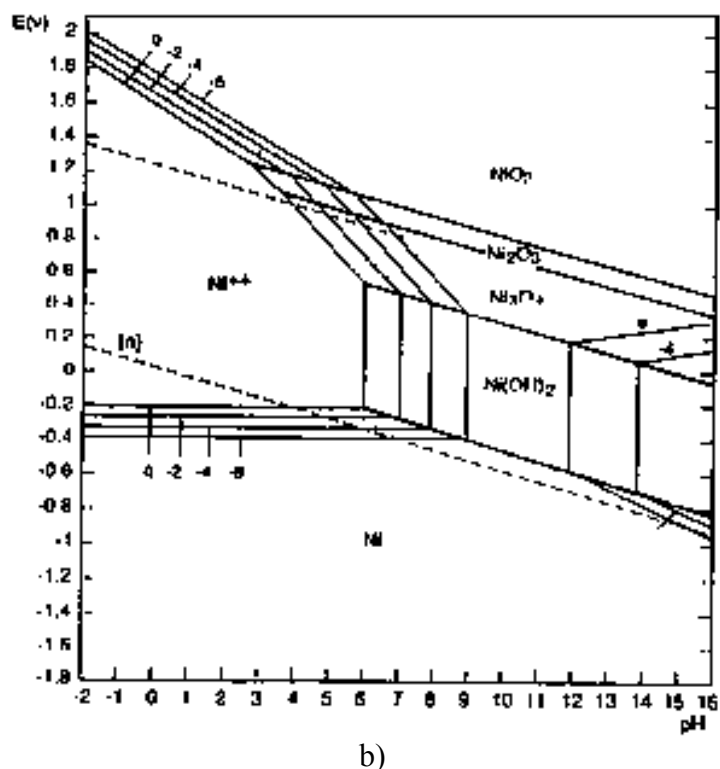


Figura 5.2 Diagramas esquemáticos de Pourbaix empleando un electrodo de referencia de hidrógeno (SHE) para los sistemas: a) Fe/H₂O y b) Ni/ H₂O [139]

El proceso de corrosión de los recubrimientos metálicos de Ni puede representarse de la siguiente manera puesto que es el metal quien sufre el proceso de degradación.



$$E^0 = -0.23\text{V}$$



$$E^0 = 0.401\text{V}; \text{FEM} = 0.631\text{V}$$

Lo que hace posible el establecimiento de celdas de corrosión en la superficie del recubrimiento porque el proceso es espontáneo. La figura 5.3, muestra los valores de densidad de corriente (i_{corr}) con respecto a la cantidad de cerámico retenido en la matriz metálica en los depósitos Ni-P en un medio salino de agua de mar sintética a pH de 5 y 8.4. Se puede observar que la densidad de corriente disminuye con la presencia del depósito binario Ni-9.3P, lo cual se traduce en una superficie de mayor resistencia a la corrosión, sin embargo la presencia de partículas cerámicas

de alúmina incrementa la cantidad de corriente que fluye a través del ánodo. No obstante a pesar de la disminución de la resistencia a la corrosión con respecto al depósito binario, la superficie de los sustratos con recubrimiento Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ es más resistente a la corrosión que aquella del al acero base (API X-52) en ambas soluciones.

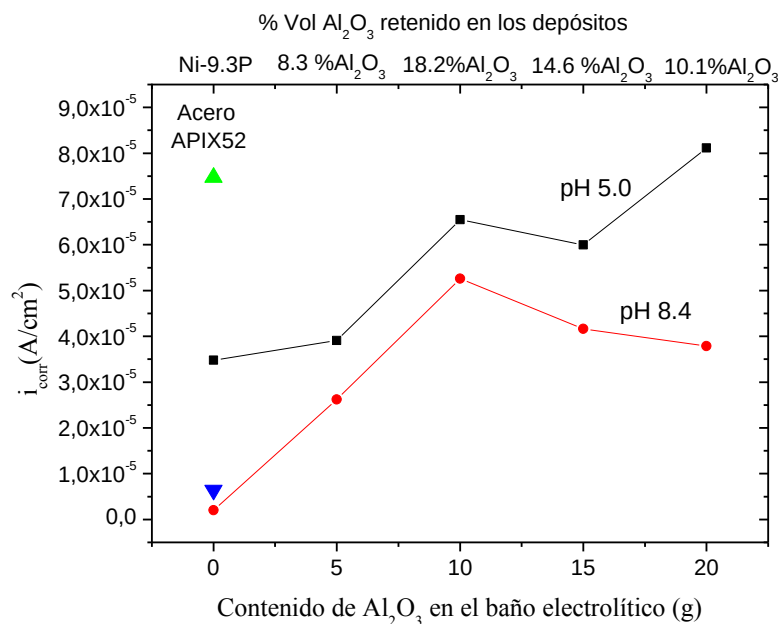


Figura 5.3 Densidad de corriente respecto a la cantidad de partículas de alúmina en el baño electrolítico.

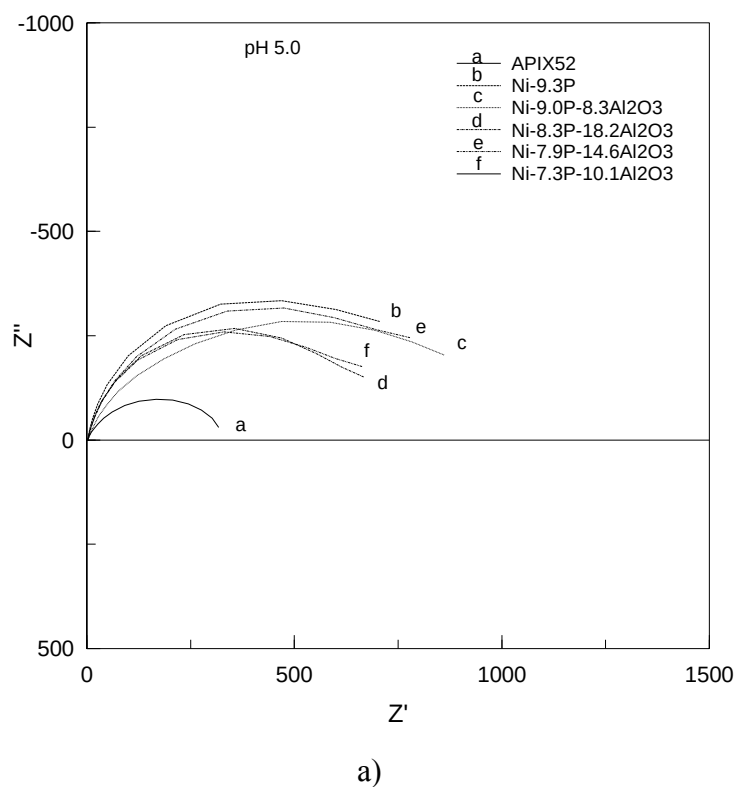
La disminución del potencial de corrosión concuerda con las investigaciones de M. Anik [140] quien reporta una disminución del potencial de corrosión de 1.32 V a 0.6 V Vs SCE en medio salino para una aleación AZ91 recubierta con Ni-P. Así mismo, Gu y col [141] reportan para depósitos multicapa Ni-P (>9%P) un incremento positivo en el potencial de corrosión de -1.6 V para el sustrato AZ91D a 0.4 V para el sustrato recubierto, así como la disminución en la densidad de corriente de 1.5 mA/cm² a 0.33 mA/cm². Diferentes estudios concuerdan con el incremento en las propiedades a la corrosión en los depósitos compuestos Ni-P-X respecto del sustrato base, sin embargo contrario a estos reportes, los resultados aquí obtenidos muestran que la presencia de las partículas de alúmina disminuye ligeramente las propiedades ante la corrosión. La literatura reporta que depósitos Ni-P-NC en un medio corrosivo 0.1 M de NaCl incrementa el potencial de corrosión E_{corr} de -0.442v a -0.339V en depósitos con partículas de diamante [142].

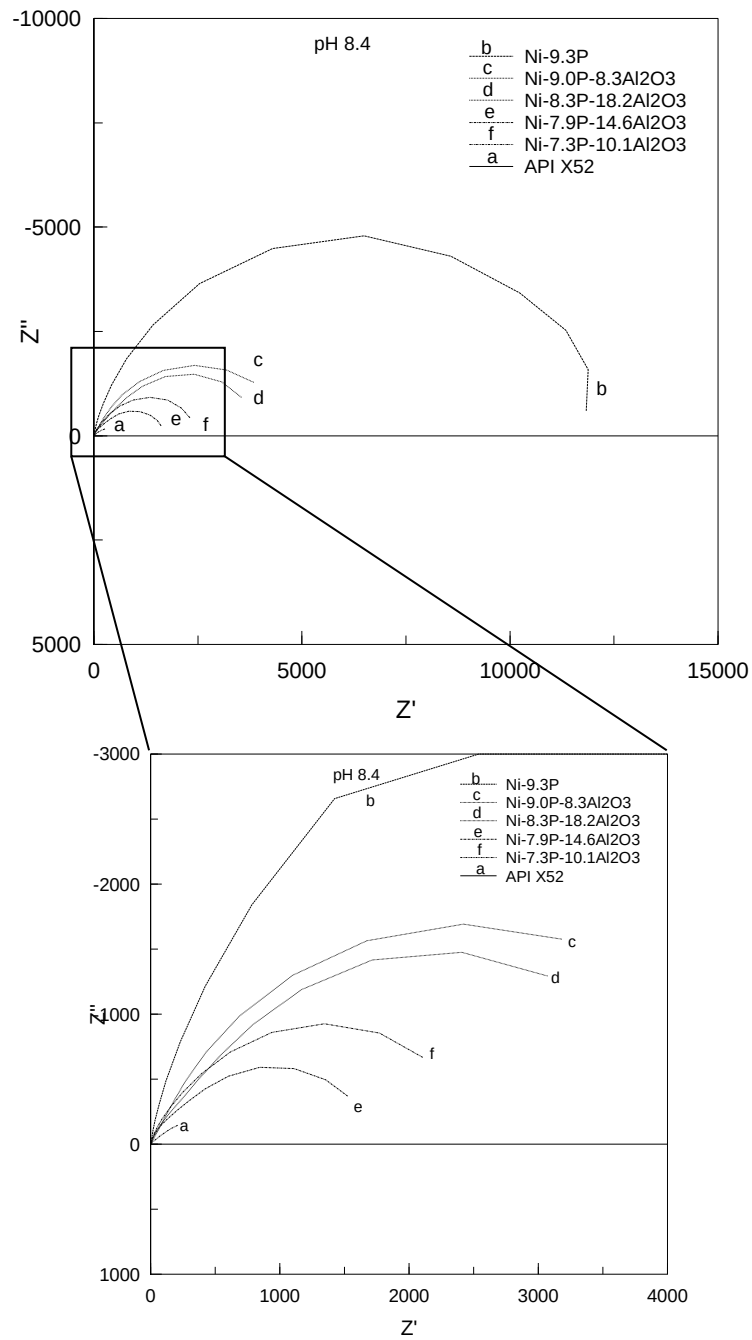
Shoeib y col [143] reportan también un incremento de la resistencia a la corrosión en una solución 3.5% NaCl para el sistema Ni-P-Si₃N₄ en comparación con depósitos Ni-P de igual espesor. Resultados similares han sido reportados empleando TiO₂, CeO₂, SiC y ND como partículas dispersas en la matriz de Ni-P [144]. De manera opuesta a tales resultados, y en acuerdo con lo encontrado en el presente estudio, Balaraju y col. [91] reportan que la presencia de partículas cerámicas codepositadas en depósitos Ni-P (SiC, TiO₂, CeO₂) en medios salinos de NaCl disminuye la pasivación natural de la película así como la resistencia a la corrosión. En el presente estudio se considera que la leve disminución de la resistencia a la corrosión de los depósitos compuestos Ni-P-Al₂O₃ respecto del binario Ni-9.3P, puede ser consecuencia de la característica parcialmente cristalina de las películas recién depositadas con alúmina; como se determinó por análisis de DRX convencional y haz rasante, así como estudios de microscopia electrónica de transmisión, los depósitos están conformados por zonas amorfas y zonas cristalinas (precipitados Ni₃P, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅), que debido al incremento de límites de grano son más susceptibles a la corrosión.

5.1.1 Diagramas Nyquist de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃, en su condición de recién depositados.

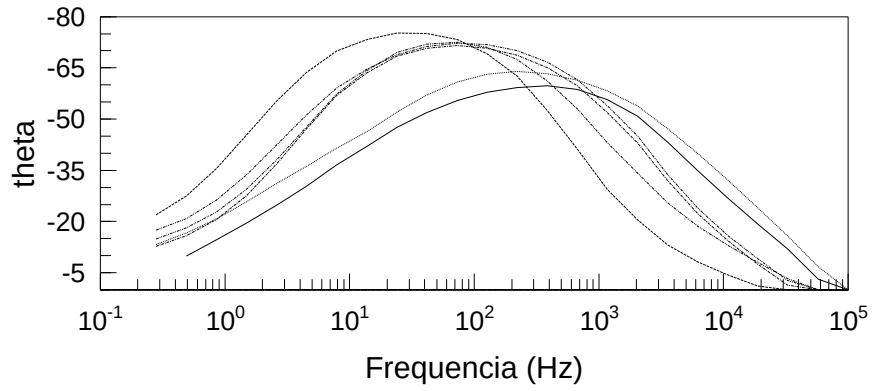
Los diagramas de Nyquist y Bode de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en la condición de recién depositados, en conjunto con los espectros de impedancia del sustrato base, obtenidos empleando soluciones de agua de mar ácida (pH 5.0) y alcalina (pH 8.4) a partir de la técnica de impedancia electroquímica se muestran en la figura 5.4a y 5.4b así mismo en la figura 5.4c se muestra el diagrama de Bode de los depósitos metálicos Ni-P a un pH de 5. Del análisis cualitativo de los espectros de impedancia se observa que en ambos medios todos los espectros consisten de un solo semicírculo con cierto grado de depresión con una sola constante de tiempo, comportamiento que es típico de un proceso controlado por activación. Sin embargo, a pesar de su tendencia similar, difieren en magnitud. La extrapolación de los diagramas en la región de baja frecuencia da como resultado la resistencia a la polarización, de tal forma que un incremento en el diámetro de los semicírculos es indicio de mayor resistencia a la corrosión electroquímica, ya que la densidad de corriente (i_0) y la resistencia a la polarización (R_p) guardan una relación inversamente proporcional, de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary [13,145]. Los espectros de

impedancia pueden ser simulados como un circuito eléctrico equivalente Randles (figura 5.5) con un elemento de fase constante, coincidiendo con lo reportado en la literatura por diversos autores en la evaluación electroquímica de los depósitos Ni-P y Ni-P-X [146,147]. El elemento de fase constante (CPE) se introduce para llevar a cabo un mejor ajuste de la información y poder evaluar los parámetros electroquímicos de resistencia de la solución (R_s), la capacitancia de la doble capa (CPE), y la resistencia a la transferencia de carga de los depósitos (R_{ct}) con mayor precisión [148].

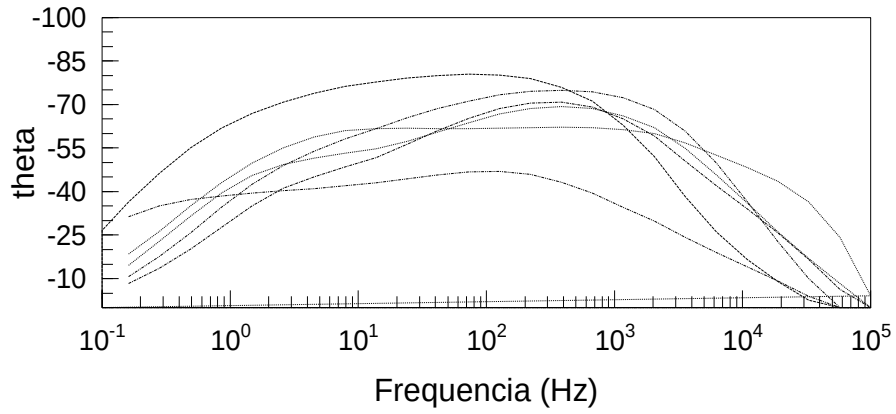




b)



c)



d)

Figura 5.5 Curvas de impedancia Nyquist de los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al₂O₃ a pH 5.0 (a) , pH 8.4 (b), (c) Diagrama de Bode a pH5.0 y (d) Diagrama de Bode a pH 8.4.

Específicamente para este circuito la impedancia del CPE está dada por la ecuación (5.5):

$$\frac{1}{Z_{(CPE)}} = Q \cdot (j\omega)^{-n} \quad (\text{Ec. 5.5})$$

En donde Z_{CPE} es la impedancia del elemento de fase constante, Q es un factor proporcional, ω es la frecuencia angular, y n es un factor adimensional que puede tomar valores entre 0 (resistencia ideal) y 1 (capacitor ideal).

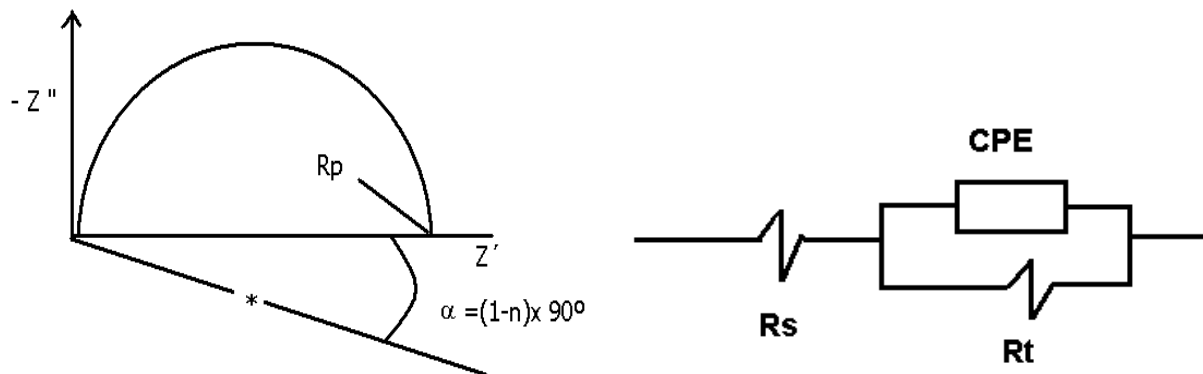


Figura 5.5 Circuito eléctrico equivalente Randles con un elemento de fase constante

Así mismo la capacitancia de la doble capa para este circuito se expresa de la siguiente manera:

$$C_{dl} = (Q.R_{ct}^{1-n}r)^{1/n} \quad (5.6)$$

Un parámetro importante en la discusión del comportamiento electroquímico es la resistencia a la transferencia de carga y/o resistencia a la polarización (R_{ct}/R_p), pues de manera clara indica la resistencia a la corrosión de los sistemas que son controlados por activación y que sufren corrosión por degradación debido al contacto con el medio acuoso, como es el presente. Los resultados obtenidos de la simulación de los espectros de impedancia de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al₂O₃, Ni-8.3P-18.2Al₂O₃, se muestran en la tabla 5.1; de manera complementaria se muestra el comportamiento de la R_p con respecto a la cantidad de alúmina presente en la figura 5.6. Se confirma que la presencia de los depósitos binarios Ni-P y/o ternarios Ni-P-Al₂O₃ mejoran significativamente las propiedades de resistencia a la corrosión de la superficie de acero base en ambos medios, debido principalmente a que actúan como una barrera que no permite la difusión de oxígeno hacia el sustrato, así como también por su naturaleza preferencialmente amorfa que se encuentra limitada de zonas de alta energía como son los límites de grano. Este efecto es más evidente en condiciones alcalinas.

Tabla 5.1 Parámetros electrolíticos EIS de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

Muestra	R_s (Ω)	R_p (Ω)	CPE (F)	n
pH 5.0				
Acero APIX52 sin recubrir	3.47	336	9,50E-04	0.587
Ni-9.3P	2.48	1109.1	1.91E-05	0.787
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	2.48	844.4	6.24E-05	0.682

Ni-8.3P- 18.2Al ₂ O ₃	2.48	737.47	8.28E-05	0.603
pH 8.4				
Acero APIX52 sin recubrir	3.5	754.97	2.40E-03	0.545
Ni-9.3P	2.48	12613	7.14E-05	0.744
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	2.48	4796.4	6.39E-05	0.723
Ni-8.3P- 18.2Al ₂ O ₃	2.48	1754.9	5.83E-05	0.701

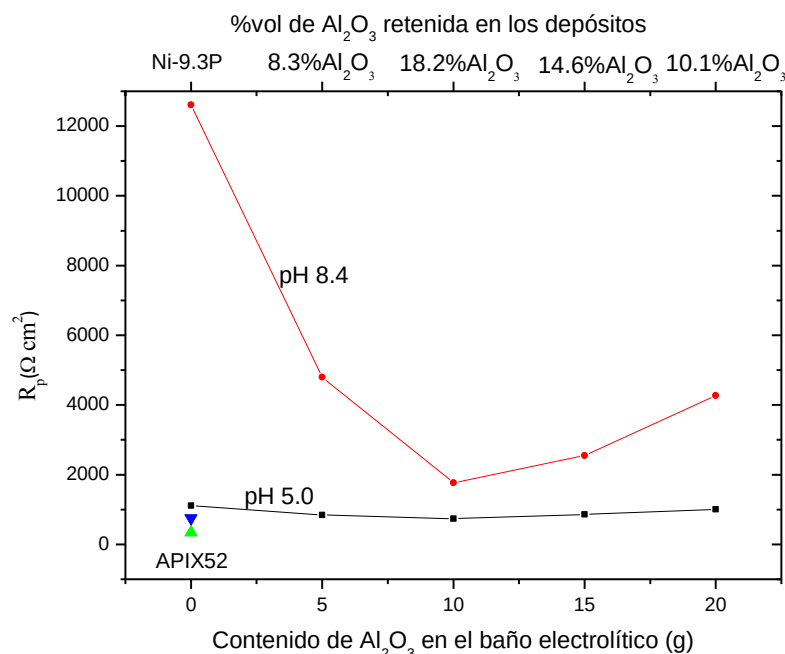


Figura 5.6 Valores de Rp Vs contenido de Al₂O₃ en el baño electrolítico

La significativa diferencia entre los valores de resistencia a la polarización de los depósitos binarios (1109.1 y 12613 Ω cm² en medio ácido y básico, respectivamente) con respecto a los del acero base (336 y 754.97 Ω cm²), implica una mejor propiedad anticorrosiva de la superficie niquelada. Para el caso de los depósitos ternarios la respuesta electroquímica está influenciada por la cantidad de cerámico retenido en el depósito. La presencia de partículas cerámicas genera la disminución en las propiedades anticorrosivas de los depósitos ternarios con respecto al binario Ni-9.3P a ambas condiciones de pH, efecto más pronunciado en condiciones alcalinas. Se observa que los valores menores de resistencia a la polarización son 737.47 Ωcm² a pH 5.0 y 1754.9 Ωcm² a pH 8.4, valores que corresponden a depósitos con 18.2 % vol de Al₂O₃, es decir a

depósitos con elevada cantidad de cerámico retenido. Este fenómeno se atribuye principalmente a la heterogeneidad de la superficie así como al incremento de precipitados cristalinos que induce presencia de partículas de alúmina, precipitados dispersos en la matriz amorfa que resultan en una mayor presencia de límites de grano que amplifican las zonas susceptibles a la corrosión [149].

La rugosidad de la superficie de los depósitos es un parámetro que afecta la distribución de la corriente en la superficie del electrodo. Por esto, es de ayuda usar el elemento CPE en los circuitos equivalentes. A partir de los datos EIS obtenidos y tomando en consideración que los capacitores ideales no existen y que la distribución de la corriente en la superficie del electrodo es función de la rugosidad, con los valores de CPE se calculó el parámetro n , el cual nos permite saber el grado de inhomogeneidad de la superficie de los depósitos, obteniendo valores para los depósitos binarios de 0.78 y 0.74 mientras que para los depósitos ternarios los valores de n en un rango de 0.6 y 0.7, lo cual nos indica que existe mayor estabilidad en los depósitos binarios por sus superficies más suaves y menor porosidad, mientras que la disminución del valor del parámetro n en los depósitos ternarios, indica que la presencia de partículas de alúmina genera en los depósitos superficies heterogéneas, de mayor rugosidad, con mayor grado de inestabilidad. Al respecto Ochoa y col [12] reportan que para valores de n cercanos o ligeramente mayores de 0.5, se tiene un grado elevado de inhomogeneidad y valores cercanos a 1, representan superficies suaves y estables. Otro parámetro que está influenciado por la inestabilidad del proceso corrosivo es la constante de tiempo, el cuál es un parámetro que nos da información del tiempo en el que se está llevando a cabo el proceso de carga y descarga en la interfase de la doble capa y el depósito, de tal manera que para el circuito empleado la constante de tiempo del CPE se calcula a partir de la ecuación 5.7. [150]

$$Q = \frac{\tau^n}{R_{ct}} \quad (5.7)$$

En donde: τ es la constante de tiempo en segundos.

La figura 5.7 resume los valores de la constante de tiempo calculados para los depósitos binarios y ternarios en ambos medios. Ahora bien puesto que la velocidad a la cual se degradan los materiales depende de la cantidad de corriente que fluya en el sistema, la constante de tiempo en un proceso de corrosión activo, representa el tiempo de carga y descarga de la doble capa es

mínimo con respecto a un proceso de corrosión pasivo. El gráfico nos muestra la tendencia de la constante de tiempo para los depósitos binarios y ternarios, en donde se observa que el tiempo necesario para el proceso de carga y descarga en la interfase electrificada entre la doble capa y el depósito es mayor en los depósitos binarios, obteniendo valores de 0.2 y 0.8 s en medio ácido y alcalino, respectivamente.

Los resultados muestran que el sistema de estudio es más estable en medios alcalinos. Con respecto a los depósitos ternarios se observa que el tiempo de carga y descarga de la interfase está en el rango de 0.1 y 0.2, en medio ácido y medio alcalino, es decir el tiempo que se requiere para transferir carga es menor, los resultados confirman la mayor inestabilidad que se genera en la superficie las partículas cerámicas en la superficie de los depósitos, debido a la formación de celdas o pilas galvánicas por la naturaleza disímil entre la matriz metálica y las partículas cerámicas. Podemos entonces concluir que, a pesar de la disminución de propiedades ante la corrosión por la presencia de partículas cerámicas de Al_2O_3 , estos depósitos presentan un incremento en la resistencia a la corrosión en ambos medios (ácido y alcalino) respecto al acero base. Así mismo, se concluye que este tipo de depósitos presenta menor reactividad química en medios alcalinos, resultados que coinciden con lo observado por Ping-Ho y Huang [83,151] quienes reportan la formación de óxidos en medios alcalinos lo que le confiere protección y estabilidad química a la superficie de los depósitos. Por su parte Mimanni [152] reporta la presencia de una película pasiva de NiO y/o Ni(OH)_2 sobre la superficie metálica de los depósitos, en un rango de pH de 7.2 a 12.

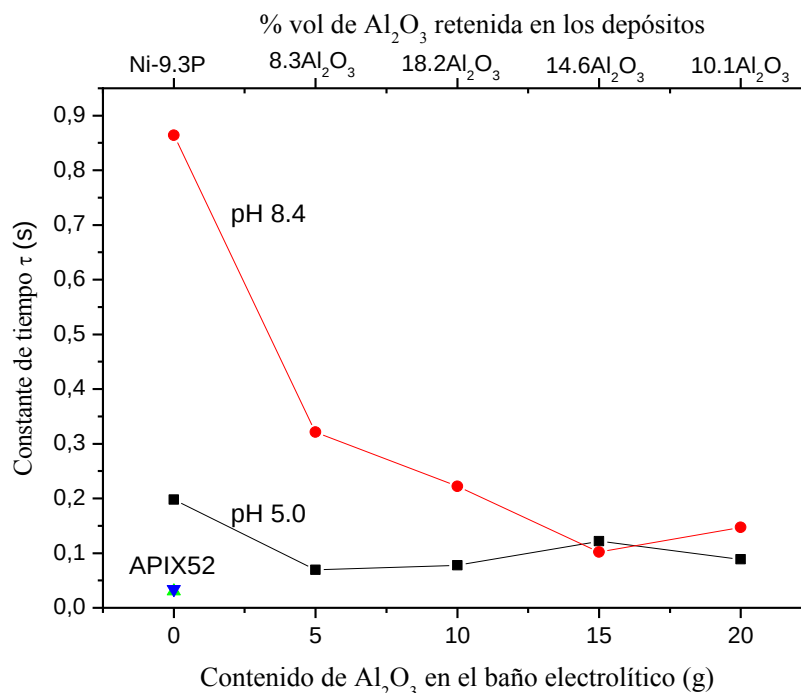


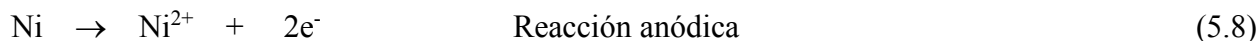
Figura 5.7 Constante de tiempo (τ) en función del contenido de alúmina en el baño electrolítico

5.1.2 Polarización potenciodinámica de los depósitos Ni-P, tratados térmicamente.

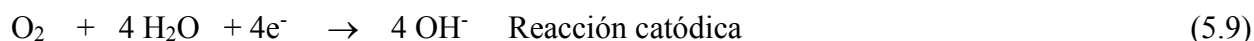
El comportamiento electroquímico de los depósitos Ni-P, tratados térmicamente a 100, 200, 300, 400 y 500 °C/1hr, fue evaluado a partir de la obtención de curvas de polarización catódicas y anódicas en agua de mar sintética a pH de 5.0 y 8.4, en un rango de barrido de potencial de +450mV a -450mV a una velocidad de 0.166 mV/s. Los resultados del análisis potenciodinámico se presenta en forma de curvas de polarización en las figuras 5.8a y 5.8b, en donde se muestran las curvas de polarización de los depósitos Ni-9.3P en ambas soluciones de pH 8.4 y 5.0 así como también se muestra la curva obtenida para el sustrato de acero base (API X-52). La figura 5.8a exhibe el efecto positivo de la presencia del recubrimiento binario Ni-9.3P en la superficie de sustratos de acero sometidos a una solución salina de pH 5.0, puesto que las curvas muestran un desplazamiento de E_{corr} a valores más positivos con respecto al valor de potencial del acero base que es de -640 mV, el cual es un valor de potencial de corrosión (E_{corr}) más activo y de mayor densidad de corriente anódica y catódica. Mientras que los sustratos con depósitos Ni-9.3P presentan un potencial de corrosión (E_{corr}) que alcanza a ser hasta 200 mV más positivo que el sustrato de acero. (-0.47387 V a pH 5.0 y -0.43706 V a pH 8.4), lo que se traduce en mejor

resistencia a la corrosión debido a la presencia del depósito Ni-9.3P. En conjunto se puede observar que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico aplicado en los sustratos recubiertos con el depósito Ni-9.3P, los valores de E_{corr} se incrementan y disminuye la densidad de corriente. Las curvas a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico exhiben en general un comportamiento similar ante la corrosión, la cinética de las reacciones anódicas y catódicas consiste en un proceso de activación, controlado por la disolución y el transporte de masa, así como por la reacción de reducción del oxígeno disuelto en la solución de agua de mar hacia la superficie metálica controla el fenómeno corrosivo así mismo no se observa indicios de pasivación en la región anódica. De tal manera que el proceso corrosivo se expresa en las ecuaciones (5.8) y (5.9) de la siguiente manera:

Las reacciones del proceso de corrosión son:



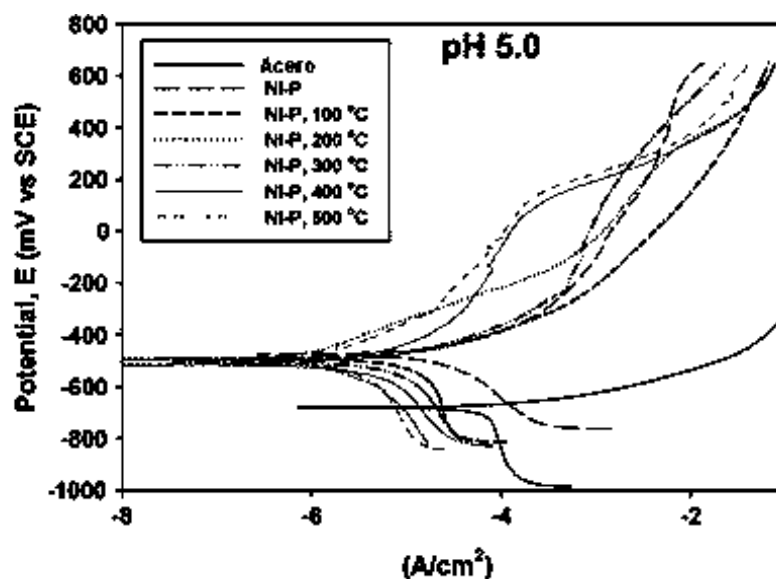
$$E^0 = -0.23\text{V}$$



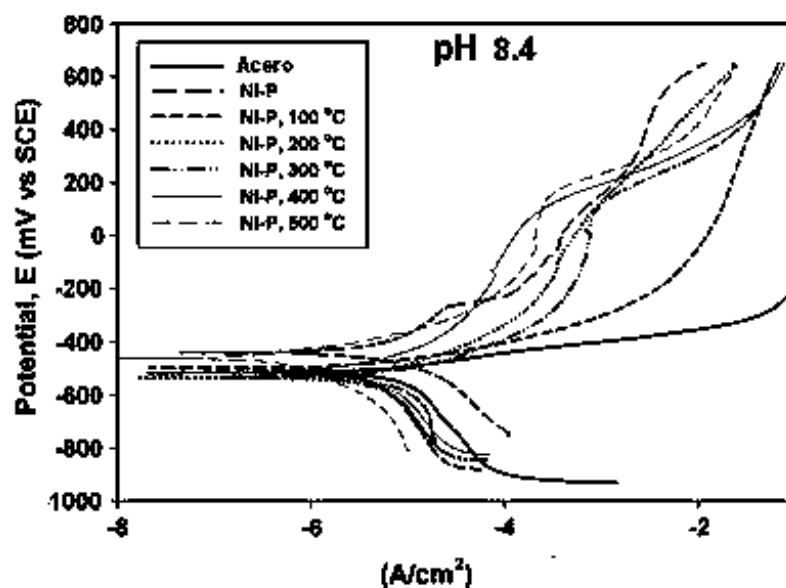
$$E^0 = 0.401\text{V} ; \text{FEM} = 0.631\text{ V}$$

Lo que hace posible el establecimiento de celdas de corrosión en la superficie metálica porque el proceso es espontáneo.

Se observa un incremento en el potencial de corrosión E_{corr} , en los depósitos tratados térmicamente en relación al depósito Ni-9.3P en la condición de recién depositado, obteniendo los valores de densidad de corriente anódica en más de un orden de magnitud menor en los sustratos tratados a 400 °C y 500 °C en comparación con los valores obtenidos en las muestras tratadas a menor temperatura. De acuerdo con los resultados de DRX, los depósitos a esa temperatura, consisten principalmente de fases cristalinas de Ni y Ni₃P y a pesar del incremento en la formación de micro-celdas electroquímicas activas entre los límites de grano y la matriz metálica del depósito, no se reduce la capacidad de protección a la corrosión de los depósitos Ni-9.3P debido a que, con el incremento en la temperatura, el aspecto superficial de los recubrimientos toma mayor uniformidad, lo cual se asocia al arreglo atómico generado y la disminución de la porosidad durante el proceso de cristalización.



a)



b)

Figura 5.8 Curvas potenciodinámicas de los depósitos Ni-P tratados térmicamente a pH de 5.0 (a) y 8.4 (b).

La figura 5.8b muestra las curvas obtenidas en una solución de pH 8.4, se observa que a estas condiciones la presencia del recubrimiento Ni-9.3P no genera un efecto significativo en el comportamiento electroquímico de la superficie de los sustratos recubiertos con respecto al acero

base. En este electrolito los valores obtenidos de E_{corr} , para el acero base y los sustratos recubiertos tratados térmicamente a diferentes temperaturas es de aproximadamente -500mV. El proceso presenta un comportamiento similar a las curvas del electrolito con pH de 5. Es decir, la cinética de la reacción anódica está controlada por transferencia de carga y la reducción del oxígeno.

Sin embargo, de acuerdo a los resultados obtenidos, se observa el efecto positivo del incremento de la temperatura en la resistencia a la corrosión de estos depósitos, puesto que la densidad de corriente del acero base es más elevada en un orden de magnitud con respecto a la obtenida en los sustratos tratados térmicamente a 500°C. Se puede concluir que el incremento en la temperatura en el tratamiento térmico disminuye la densidad de corriente de disolución en los depósitos. Resultados que son contrarios a lo que reporta Y. Gao [153] quien reporta una disminución del potencial de corrosión de -216mV a -416 V_{SCE} en medio ácido 0.5M H₂SO₄ en sustratos de acero recubiertos con Ni-P después de aplicar un TT a 400 °C/1hr. Así mismo, Mustafa Anik [3] reporta para depósitos Ni-P tratados térmicamente a 230°C/2h y 400°C/1h, que a la temperatura de 230 °C no se presenta ningún cambio en los potenciales de corrosión, mientras que a 400 °C, reporta una disminución del potencial de -0.45 V a -0.98 V, así como el incremento en la densidad de corriente de 0.9×10^{-4} A/cm² a 2.3×10^{-4} A/cm².

Debido a que, en las reacciones involucradas en los procesos de corrosión, existe un intercambio de electrones, la velocidad a la cual se lleva a cabo este intercambio, determina el grado de degradación del material, de tal manera que la constante de tiempo es un factor importante que determina con qué rapidez se lleva a cabo el proceso de corrosión, la figura 5.9 resume el comportamiento de la constante de tiempo del capacitor con respecto a la temperatura de tratamiento térmico aplicado en recubrimientos Ni-9.3P. Obteniendo el mayor tiempo de carga y descarga del capacitor para los depósitos tratados a las temperaturas de 400 y 500°C en ambas condiciones, que se encuentra en un rango de 0.3 a 0.4 s, mientras que los valores más pequeños se presentan a la temperatura de 300°C que oscilan entre 0.08 y 0.1 lo cual confirma la inestabilidad que se tiene en el sistema a esa temperatura de tratamiento por el proceso de cristalización de la película. Concluyendo entonces que la aplicación de tratamientos térmicos en los depósitos binarios Ni-P mejora considerablemente la resistencia a la corrosión, especialmente a elevadas temperaturas de tratamiento, debido a que por el arreglo atómico logrado por la

temperatura se logra incrementar el grado de densificación por la disminución de la porosidad, así como se logra la relevación de esfuerzos residuales presentes. Efecto que se ve con mayor intensidad en medios ácidos en ambos tipos de recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃. Este incremento en el valor de la constante de tiempo como una función de la temperatura de tratamiento térmico significa que el tiempo de carga y descarga de la interfase del capacitor se incrementa, lo cual está directamente relacionado con el proceso de transferencia del recubrimiento durante la disolución del recubrimiento. Es decir conforme se incrementa el valor de la constante de tiempo el proceso de disolución del recubrimientos se lleva a cabo más lento. Sin embargo, no solo se puede considerar este efecto positivo debido a la presencia de superficies mas homogéneas como consecuencia del tratamiento térmico aplicado, sino que también puede deberse a la presencia de fósforo en la matriz del recubrimiento como lo mencionan Balaraju [91] y Crobu [154] quienes reportan en los recubrimientos amorfos Ni-P que la disolución preferencialmente al inicio es de Ni, lo cual induce el enriquecimiento de P, generando una barrera rica en P la cual inhibe la subsecuente disolución del recubrimiento. En este contexto, diversos autores [86, 87,88 y 89] sugieren que la presencia de fósforo en los depósitos Ni-P induce la formación de una capa de hipofosfito en la superficie de los depósitos durante el proceso corrosivo, lo cual actúa como una barrera que protege y reduce la velocidad de disolución del Ni (figura 3.17); fenómeno que se conoce como pasivación química de la superficie de los depósitos Ni-P. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos se sugiere que el incremento en las propiedades de resistencia a la corrosión que se observa en los recubrimientos se debe al enriquecimiento de fósforo en la superficie de los recubrimientos durante el proceso corrosivo en el medio salino.

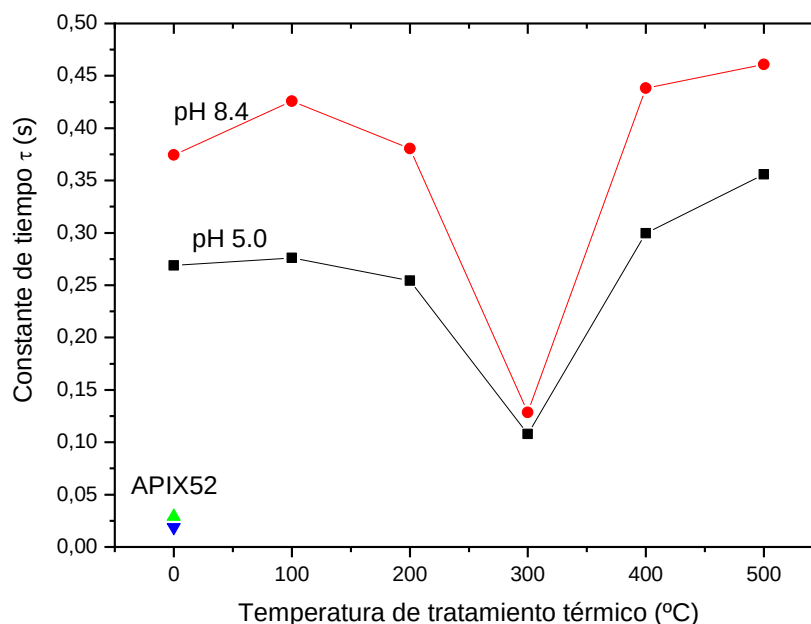


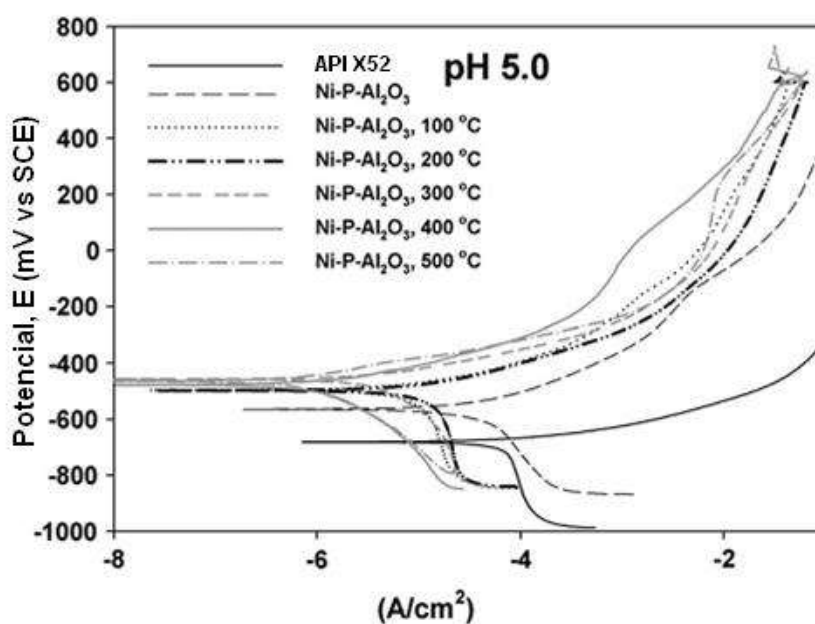
Figura 5.9 Comportamiento de la constante de tiempo en función de la temperatura de tratamiento térmico de los recubrimientos Ni-9.3P.

5.2 Corrosión en recubrimientos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente

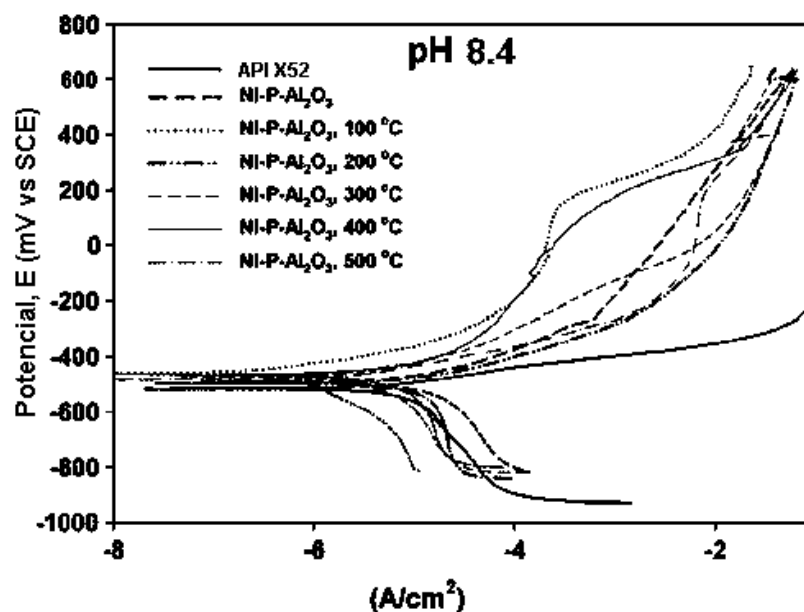
5.2.1 Polarización potenciodinámica de los depósitos Ni-P-Al₂O₃

Con el propósito de estudiar el efecto de los tratamientos térmicos realizados a diferentes temperaturas de 100, 200, 300, 400 y 500 °C/1hr, sobre los depósitos compósitos Ni-P-Al₂O₃, respecto al grado de corrosión sufrido en el medio salino, se realizaron curvas de polarización potenciodinámica en sustratos de acero API X-52 recubiertos con depósitos Ni-P-Al₂O₃ con adiciones de 5 y 10 g/L de partículas cerámicas en la solución electrolítica (8.3, 18.2 % vol. de partículas de Al₂O₃ en el depósito, respectivamente). El comportamiento electroquímico de los sustratos recubiertos con depósitos Ni-P-Al₂O₃ está en función de la temperatura de tratamiento térmico aplicado al igual que los sustratos recubiertos con depósitos binarios Ni-9.3P. Tal como se muestra en la figura 5.10 en donde se presenta las curvas de polarización obtenidas para los diferentes depósitos Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ a pH de 5.0 y 8.4 en un electrolito de agua de mar sintética. Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) se desplazan a valores más positivos conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico desde 100 hasta 500°C así mismo

los valores de densidad de corriente son menores y siguen el mismo patrón. En este caso la disolución de la superficie es también controlada por activación y presenta pendientes Tafel pequeñas. A las condiciones de pH 5 es más evidente el efecto en comparación con las curvas de polarización obtenidas a pH de 8.4, en donde todas las curvas presentaron valores de potencial de corrosión aproximadamente de -500mV vs SCE con una diferencia entre el valor de potencial más positivo y más negativo de 50mV. La forma de las curvas de polarización esencialmente no se ve afectada por la aplicación de tratamientos térmicos permaneciendo sin cambios la rama catódica y la anódica.



a)



b)

Figura 5.10 Curvas Tafel de los depósitos Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ en una solución de agua de mar a pH de:
a) 5.0 y b) 8.4.

Sin embargo los valores de densidad de corriente disminuyen en un orden de magnitud comparando los valores obtenidos en los sustratos recubiertos con depósitos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente a 500°C con los valores obtenidos en las curvas del acero base. La cinética de la reacción anódica es similar en todos los sustratos y consiste en un proceso de activación. La figura 5.11 muestra en resumen los valores de densidad de corriente (I_{corr}) de los depósitos Ni-9.3P y Ni-P-Al₂O₃ obtenidos a partir del análisis cuantitativo de las curvas potenciodinámicas en función de la temperatura de tratamiento térmico para los diferentes tipos de recubrimientos analizados en solución corrosiva de agua de mar sintética a pH de 5 y 8.4. El efecto del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión de los depósitos se observa claramente ya que la tendencia que siguen los valores de densidad de corriente es disminuir conforme la temperatura de tratamiento térmico se incrementa lo cual indica que el procesamiento térmico induce cambios estructurales en los recubrimientos que los hace más resistentes a la degradación en el medio corrosivo empleado lo que confirma los resultados obtenidos por la técnica de DRX, en donde se observó que la temperatura de tratamiento térmico, modifica la microestructura de los depósitos. Diferentes estudios reportan la disminución en las propiedades a la corrosión en los depósitos

compuestos Ni-P-X tratados térmicamente respecto del sustrato base. Por ejemplo, entre otras cosas, la literatura reporta que depósitos Ni-P-TiO₂ en un medio corrosivo 3,5% de NaCl, un decremento en el potencial de corrosión E_{corr} de -0.35V a -0.41V, debido principalmente al incremento de la formación de celdas activas/pasivas, por la presencia de precipitados de Ni, Ni₃P y TiO₂, las cuales aceleran el ataque agresivo del medio salino [86] Y.L Shi [155] reporta también la disminución de la resistencia a la corrosión en una solución 0.1 M de NaCl para el sistema Ni-P-CNTs tratado térmicamente a 400°C/1h, en comparación con depósitos Ni-P en su condición de recién depositado. Al respecto Barba P. [66] empleando un proceso de niquelado químico en una placa de aluminio de elevada pureza reporta una ligera disminución de la resistencia a la corrosión por la adición de partículas de SiC y alúmina. Reporta la obtención de una película amorfa con un espesor entre las 15 y 30µm, así como la disminución en la resistencia a la corrosión por la formación de micropilas galvánicas provocada por la presencia de las partículas. Sin embargo, en el presente estudio los recubrimientos obtenidos no coinciden con lo reportado en la literatura puesto que la resistencia a la corrosión de los depósitos compuestos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente con respecto a los depósitos amorfos es mayor especialmente a temperaturas de tratamiento térmico de 500°C, lo cual puede ser consecuencia de la homogeneización de los depósitos y la disminución en porosidad aunado a la precipitación de fases cristalinas. Sin embargo el efecto del tratamiento térmico sobre el comportamiento electroquímico de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ es más evidente en el análisis de las curvas de impedancia como se muestra a continuación.

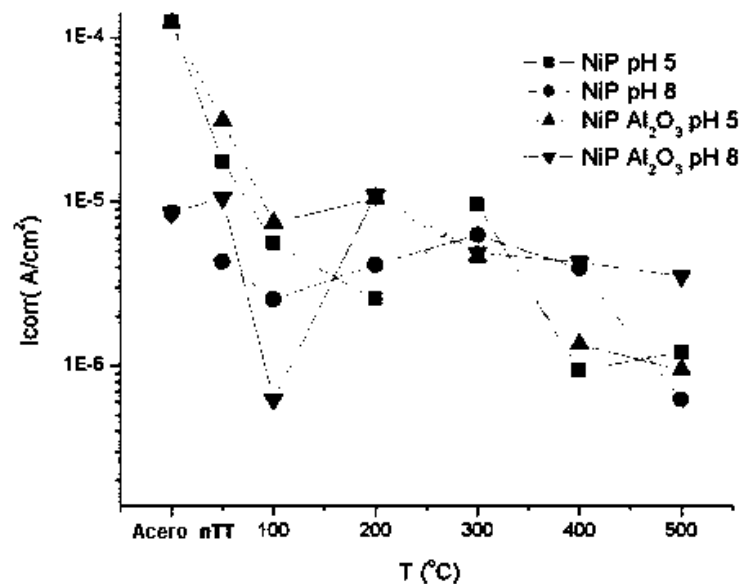
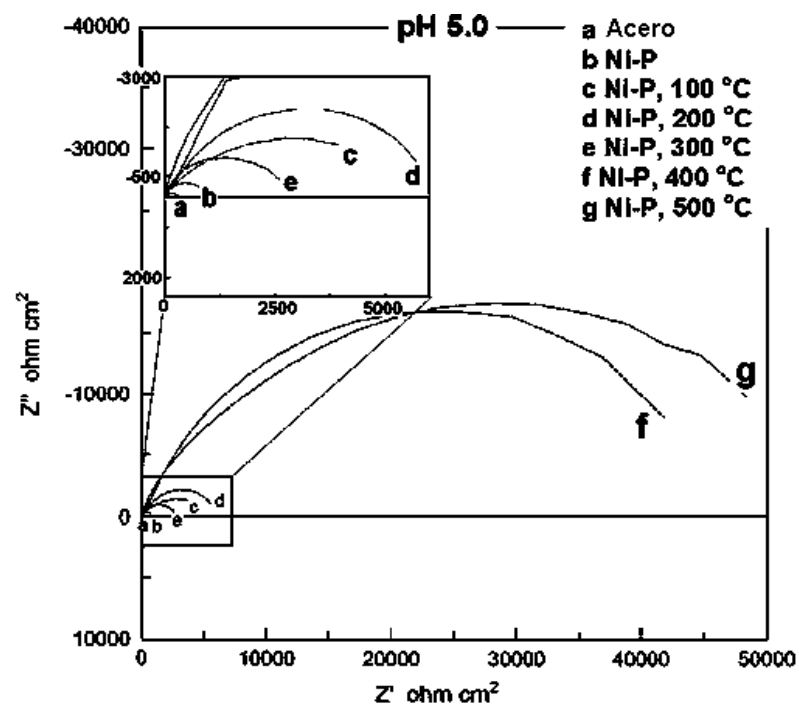


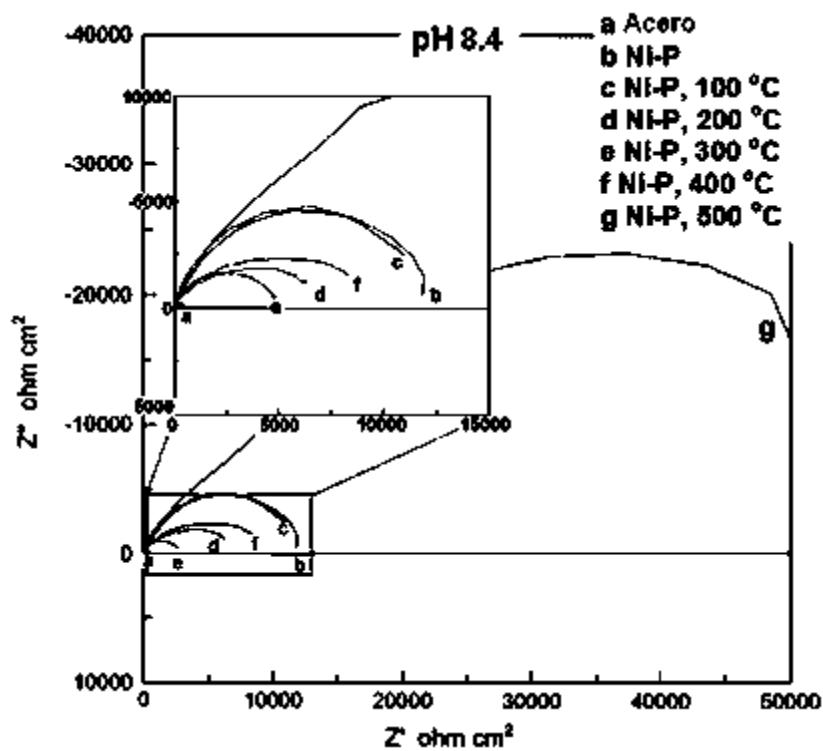
Figura 5.11 Densidad de corriente de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

5.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los depósitos Ni-9.3P

Tomando en consideración que la aplicación de tratamientos térmicos es un factor crítico que determina las propiedades electroquímicas de los depósitos; sustratos recubiertos con depósitos Ni-9.3P, tratados térmicamente a 100, 200, 300, 400 y 500 °C/1hr fueron analizados empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en un medio corrosivo de agua de mar sintética a pH de 5.0 y 8.4. La figura 5.12 muestra los diagramas Nyquist de los depósitos térmicamente tratados así como también los correspondientes al acero base y al depósito homólogo amorfo. Se observa que bajo condiciones acidas y alcalinas los diagramas Nyquist (figura 5.12a y 5.12b) muestran un comportamiento electroquímico similar, es decir consisten de un solo semicírculo en todo el intervalo de frecuencias que tiende a incrementar de diámetro en los sustratos que fueron sometidos a procesos térmicos (Figura 5.12b), lo cual se asocia a la respuesta eléctrica de la película en el medio corrosivo. Este comportamiento es típico de un proceso corrosivo que está controlado por activación [156].



a)



b)

Figura 5.12 Diagramas de Nyquist para los depósitos: Ni-9.3P (a y b)

Cabe señalar que el análisis cuantitativo de los espectros de impedancia se llevó a cabo tomando en consideración que solo se presenta una sola constante de tiempo. Diversos autores han reportado que la tendencia de las curvas EIS obtenidos de los recubrimientos Ni-P en contacto con soluciones acuosas consiste en una sola constante de tiempo [157, 159]. Coincidiendo con el comportamiento observado en este trabajo, de tal forma que la simulación de los diagramas EIS se llevo a cabo empleando un circuito Randles con un elemento de fase constante, con una combinación en paralelo entre la resistencia a la transferencia de carga y la capacitancia de la doble capa y en serie con la resistencia de la solución, el cual se muestra en la figura 5.4. Los parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación se muestran en la tabla 5.2. Se observa claramente la tendencia de disminución de la capacitancia de la doble capa CPE con respecto a la resistencia a la polarización R_p , características propias de un incremento en la resistencia a la corrosión. Éste comportamiento confirma que la presencia del depósito Ni-P con y sin tratamiento térmico provee de una mayor resistencia a la corrosión de los sustratos de acero API X-52 obteniendo incrementos en la resistencia a la polarización de hasta $11,000 \Omega \text{ cm}^2$ con respecto a la resistencia obtenida para el acero base. Dado que la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la velocidad a la cual un material se corroe [9]; se observa entonces que los depósitos Ni-P tratados térmicamente oponen mayor resistencia a la degradación. De igual manera estos resultados indican que este tipo de materiales presenta menor actividad química en medios alcalinos

Tabla 5.2 Parámetros electroquímicos de los depósitos Ni-9.3P con y sin TT.

Muestra	$R_s (\Omega)$	$R_p (\Omega)$	CPE (F/cm ²)	N
pH 5.0				
Acero sin recubrir	3.47	336	9.50E-04	0.587
Ni-9.3P	2.48	1109.1	1.91E-05	0.687
100	2.48	5810.7	5.38E-05	0.722
200	2.48	6156.4	3.11E-05	0.786
300	2.48	2818.3	3.53E-05	0.788
400	2.48	46436	4.60E-06	0.799
500	2.48	58155	3.98E-06	0.851
pH 8.4				

Acero sin recubrir	3.5	754.97	2.40E-03	0.545
Ni-9.3P	2.48	12613	7.14E-05	0.684
100	2.48	12222	2.93E-05	0.751
200	2.48	7779	2.26E-05	0.766
300	2.48	5063.6	2.01E-05	0.779
400	2.48	10477	1.14E-05	0.819
500	2.48	71000	5.44E-06	0.867

La aplicación de tratamientos térmicos tiene un efecto significativo en la resistencia a la corrosión de los depósitos Ni-P, obteniendo valores de resistencia a la polarización mayores con respecto al depósito sin tratamiento térmico. Fenómeno que puede ser atribuido a los cambios en la microestructura y al mayor grado de densificación que se logra en los depósitos Ni-P durante los procesos térmicos. El parámetro más importante a considerar para llevar a cabo la discusión de los resultados obtenidos, es el comportamiento de la resistencia a la polarización, es decir a la transferencia de carga con respecto a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico en ambos medios evaluados (pH 5.0 y 8.4). Los resultados obtenidos se resumen en el gráfico de la figura 5.13, es evidente que la R_p presenta una relación directa con la temperatura presentando un incremento drástico a temperaturas por arriba de los 300°C, coincidiendo con la temperatura a la cual comienza la cristalización de los depósitos de acuerdo a resultados obtenidos por DRX en donde los depósitos consisten de fases cristalinas Ni, Ni₃P y Ni₁₂P₅ así como de superficies más densas y homogéneas mejorando la respuesta de resistencia a la corrosión de los depósitos por lo tanto se obtienen los valores mayores de resistencia a la transferencia de carga de 46436 $\Omega \text{ cm}^2$ (400°C) y de 71 000 $\Omega \text{ cm}^2$ (500°C) en soluciones acidas y básicas respectivamente, logrando incrementar el valor de resistencia en la superficie del acero hasta 100 veces más. Tal como lo reporta Krolkowski [158] en los depósitos Ni-P en donde menciona que el comportamiento anódico es fuertemente influenciado por los cambios estructurales de la aleación meta estable Ni-P.

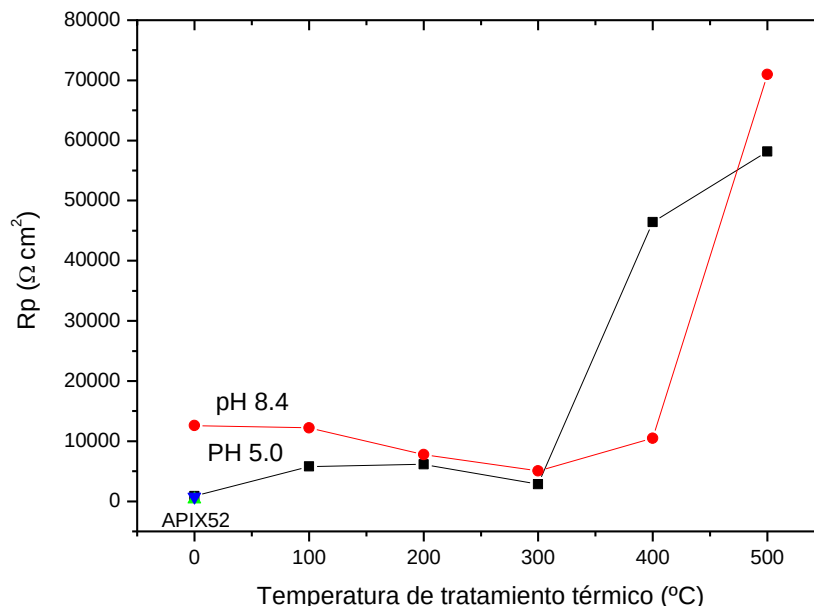


Figura 5.13 Comportamiento de la R_p en los depósitos Ni-P con respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

A pesar de que, a la temperatura de 400 y 500°C la microestructura cristalina de los depósitos consiste principalmente de precipitados de Ni y Ni_3P se observa un incremento en la resistencia a la corrosión, por lo tanto el incremento en la respuesta al medio corrosivo se atribuye principalmente a la generación de superficies más densas y homogéneas, de menor porosidad que se obtienen debido al arreglo atómico generado durante el proceso de cristalización como se puede observar en las imágenes obtenidas por microscopia de barrido (MEB) que se muestran en la figura 5.14, que pertenecen a depósitos Ni-P sin tratar y térmicamente tratados a 400 °C; así mismo este fenómeno se confirma con la disminución de los valores del parámetro n , el cual se relaciona con la rugosidad de la superficie de los depósitos. Obteniendo valores entre 0.6 y 0.7 para la superficie de los depósitos sin tratamiento térmico, mientras que para los tratados térmicamente el valor oscila entre 0.7 y 0.8 (figura 5.15). Dando indicio de que a elevadas temperaturas de tratamiento térmico se tienen superficies más suaves que darán mayor estabilidad al sistema. Resultados que coinciden con lo reportado por Huang et, al en depósitos Ni-P. [16] Así mismo, Habazaki [159] y Schenzel [160], reportan el incremento en la resistencia a la corrosión en depósitos Ni-P con contenidos de fósforo del 25% atómico después de que se lleva a cabo la cristalización debido a la formación de una película de Ni_3P sobre la matriz metálica amorfa. Tomando en consideración que el contenido de fósforo presente en los depósitos Ni-P es

aproximadamente del 15% atómico, cantidad suficiente para proteger y actuar como barrera al paso del electrolito y retardar la degradación de la matriz metálica por el enriquecimiento de fósforo en la superficie.

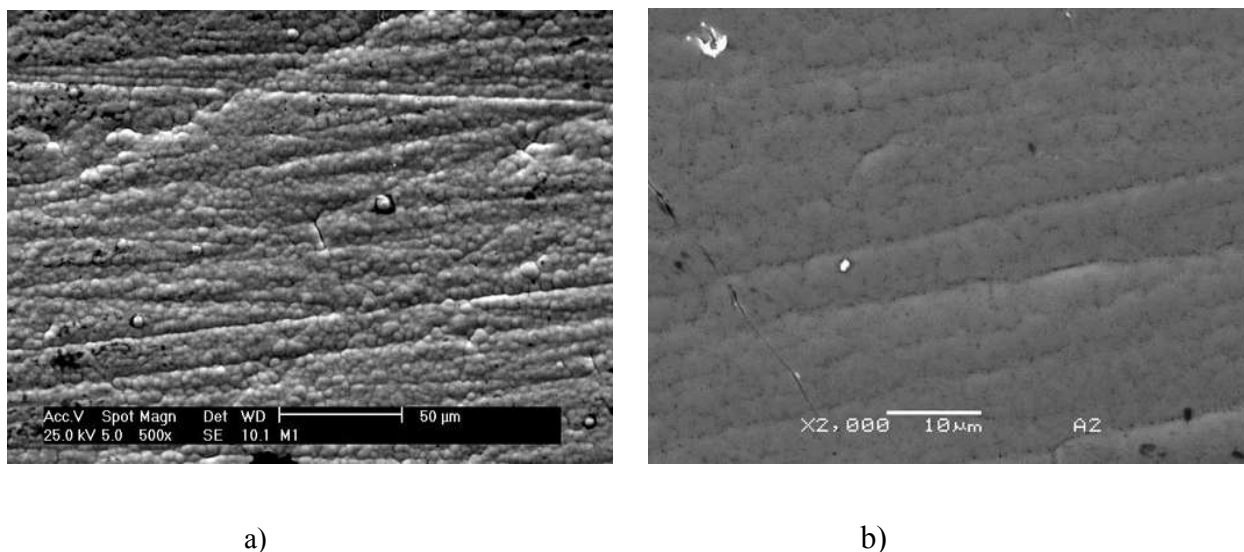


Figura 5.14 Imágenes SEM del depósito Ni-P a) sinTT y b) tratado térmicamente a 400°C

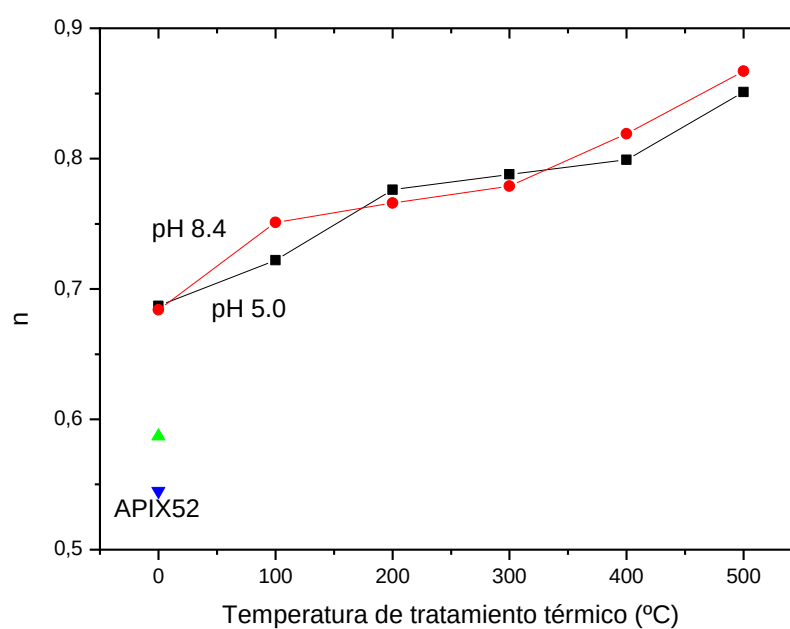
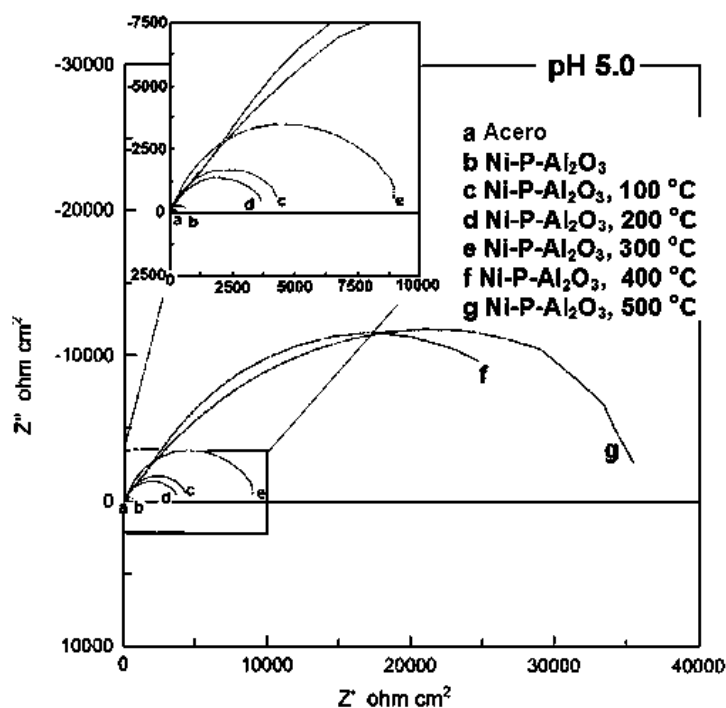


Figura 5.15 Comportamiento del parámetro n en función de la temperatura de Tratamiento térmico del depósito Ni-9.3P.

5.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica de los depósitos Ni-P-Al₂O₃.

La figura 5.16 muestra los diagramas Nyquist obtenidos para el depósito Ni-8.3P-18.2 Al₂O₃ a pH de 5.0 y 8.4. En general, estos diagramas presentan un comportamiento similar en las curvas obtenidas en los depósitos Ni-9.3P, es decir solo constan de un semicírculo deprimido en todo el rango de frecuencias; modelo que indica que es un proceso controlado por activación, en donde se observa claramente que la presencia de las partículas de alúmina mejoran la resistencia a la corrosión de la superficie del acero API X-52 en medio salino, en ambas condiciones de pH evaluadas. Los valores de resistencia a la polarización obtenidos para los depósitos sin tratamiento térmico con contenidos de alúmina retenida en la matriz de 8.3 % vol, fueron de 1109.1 $\Omega \text{ cm}^2$ y 4796.4 $\Omega \text{ cm}^2$ en medio ácido y alcalino, respectivamente. Mientras que si se incrementa la proporción de partículas a un 18.2% vol se obtienen valores de resistencia de 737.47 $\Omega \text{ cm}^2$ y de 4269.6 $\Omega \text{ cm}^2$ en medio ácido y alcalino respectivamente, resultados que indican un aumento en la resistencia a la degradación del material. El análisis cualitativo de los diagramas obtenidos en la evaluación de la respuesta a la corrosión de estos depósitos hace suponer que éste comportamiento electroquímico está en función de la cantidad de cerámico presente en los recubrimientos, así como también del tratamiento térmico aplicado.



a)

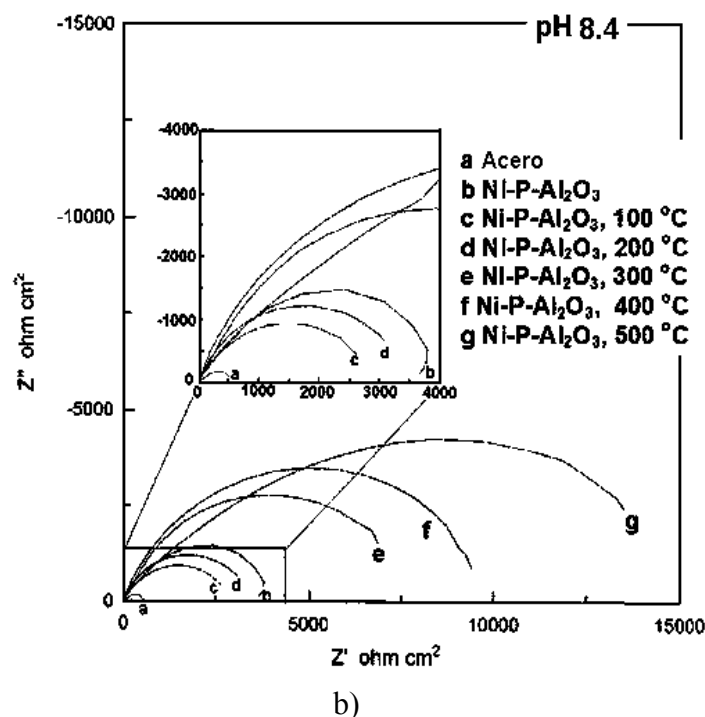


Figura 5.16 Diagramas Nyquist del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ a pH de: a) 5.0 y b) 8.4

Los parámetros electroquímicos de los depósitos Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P- 18.2 Al₂O₃ a diferentes condiciones de pH 5.0 y 8.4, mostrados en la tabla 5.3 fueron obtenidos simulando los espectros de impedancia en un circuito eléctrico equivalente Randles de una sola constante de tiempo. Se observa en general un efecto positivo en la habilidad anticorrosiva de la superficie del acero base con la presencia de los recubrimientos ternarios Ni-P-Al₂O₃ puesto que actúan como una barrera que no permite la difusión del oxígeno hacia el sustrato. No obstante, el incremento en la cantidad de partículas cerámicas retenidas en los depósitos, imprime un efecto negativo debido principalmente a la disminución de fósforo presente en la aleación lo que conlleva a mayor grado de cristalinidad que dota al sistema de superficies heterogéneas con mayor presencia de zonas susceptibles a la corrosión. De igual forma, los datos exhiben que la aplicación de tratamientos térmicos mejora significativamente los valores de resistencia a la polarización, disminuyendo la capacitancia de la doble capa. Es evidente de acuerdo a los resultados, que el sistema presenta menor actividad química en medios ácidos.

Tabla 5.3 Parámetros electroquímicos de los recubrimientos Ni-P-Al₂O₃ con y sin tratamiento térmico.

Muestra	Rs (Ω)	Rp (Ω)	CPE (F/cm ²)	N
pH 5.0				
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	2.48	1109.1	6.24E-05	0.682
100	2.48	4101.1	3.92E-05	0.691
200	2.48	4368	2.25E-05	0.695
300	2.48	7793.7	1.05E-05	0.766
400	2.48	11596	5.78E-06	0.769
500	2.48	57505	4.00E-06	0.832
Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	2.35	737.47	8.28E-05	0.700
100	2.35	4641.3	3.35E-05	0.739
200	2.35	3947.7	2.79E-05	0.771
300	2.35	9341.5	8.99E-06	0.774
400	2.35	34752	1.23E-05	0.797
500	2.35	38109	9.07E-06	0.821
pH 8.4				
Ni-9.0P-8.3Al ₂ O ₃	2.48	4796.4	6.39E-05	0.723
100	2.48	3619.8	2.80E-05	0.703
200	2.48	4719	1.90E-05	0.778
300	2.48	8294.2	1.05E-05	0.797
400	2.48	49196	4.32E-06	0.811
500	2.48	4053.6	4.98E-05	0.773
Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃	2.42	4269.6	5.83E-05	0.751
100	2.42	2967.4	3.76E-05	0.722
200	2.42	3532.9	2.48E-05	0.771
300	2.42	7940.7	3.06E-05	0.782
400	2.42	9971.6	1.35E-05	0.782
500	2.42	17327	9.75E-06	0.792

Los valores máximos de resistencia a la polarización obtenidos son 57505 y 38109 Ω/cm^2 en los depósitos Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P- 18.2Al₂O₃ en medio ácido y de 49196 y 17317 Ωcm^2 en medio básico, y corresponden a los sustratos tratados térmicamente a 400 y 500°C. Fenómeno que principalmente se atribuye a que los tratamientos térmicos inducen la generación de fases cristalinas y mayor arreglo atómico que eleva el grado de densificación de los depósitos generando superficies más homogéneas, lo que les confiere mayor protección ante el medio corrosivo.

La presencia de partículas cerámicas de alúmina incrementa la rugosidad de la superficie, modificando la manera en la que se distribuye la corriente en la superficie del electrodo de trabajo durante el proceso corrosivo, por tanto es de gran importancia determinar el parámetro n que nos relaciona la rugosidad de la superficie y la distribución de la carga. La tabla 5.3 muestra los valores obtenidos del parámetro n , de los depósitos Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃. Valores que oscilan en un rango de 0.7 y 0.8 para el depósito Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y de 0.6 y 0.7 para el depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃. La disminución en este parámetro en el recubrimiento con mayor cantidad de partículas cerámicas retenida nos indica la presencia de una superficie heterogénea de mayor rugosidad que genera mayor grado de inestabilidad al sistema que disminuye la resistencia a la degradación del recubrimiento en el medio corrosivo.

La aplicación de tratamientos térmicos a temperaturas arriba de los 300°C no solo genera cambios microestructurales en los recubrimientos autocatalíticos, como se ha observado en análisis por difracción de rayos X, sino también permite el arreglo atómico de ésta, que desencadena la obtención de superficies más suaves (Fig. 5.17) de mayor estabilidad al sistema, lo cual se ve reflejado en la disminución del parámetro n conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico, que infiere una mejor distribución del flujo de corriente en la superficie y el incremento notable en la resistencia a la degradación del recubrimiento.

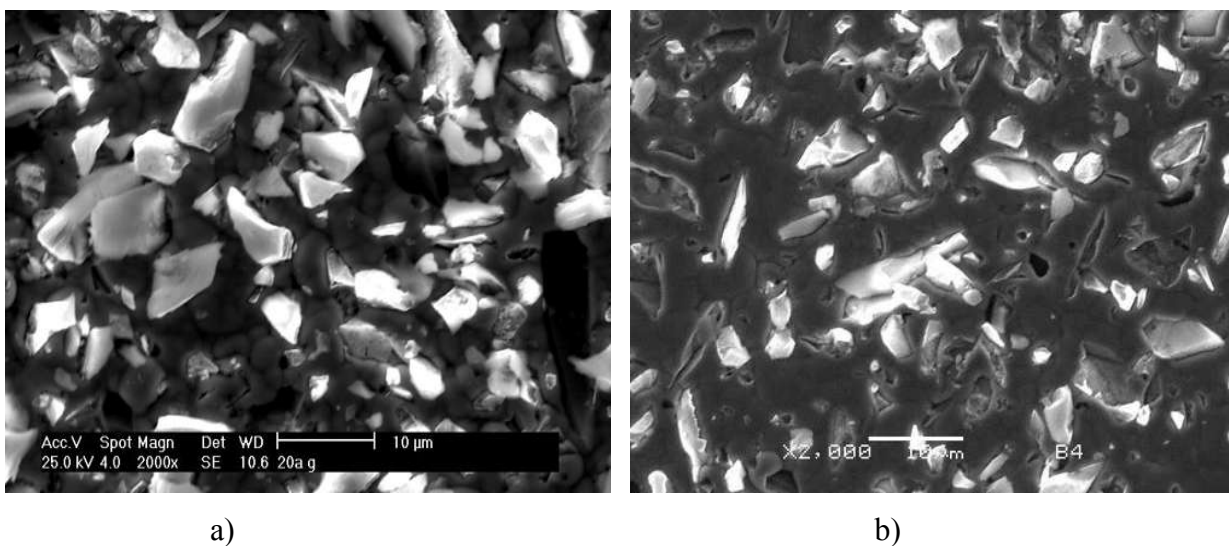


Figura 5.17 Imágenes SEM del depósito Ni-9P-8.3% Al₂O₃ a) STT y b) a 400°C

Así mismo las curvas obtenidas para los depósitos Ni-9P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.2P- 18.3Al₂O₃ en medios ácidos y alcalinos que relacionan el tiempo de carga y descarga del capacitor, con respecto a la temperatura de tratamiento térmico (figura 5.18), confirman que el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, eleva significativamente la estabilidad de la superficie obteniendo valores máximos de 0.58 segundos en depósitos tratados térmicamente a 500°C en medios ácidos y de 0.5 en medios alcalinos, así mismo, se confirma el efecto negativo del incremento en la cantidad de las partículas de alúmina, obteniendo tiempos en un rango de 0.1 a 0.58 segundos en depósitos con 8.3% vol de alúmina mientras que en depósitos con 18.2 % vol de cerámico, se obtienen tiempos de 0.2 a 0.4 seg en condiciones ácidas, lo que representa que el proceso corrosivo se llevará a cabo más rápidamente ya que se incrementa el flujo de electrones en el sistema

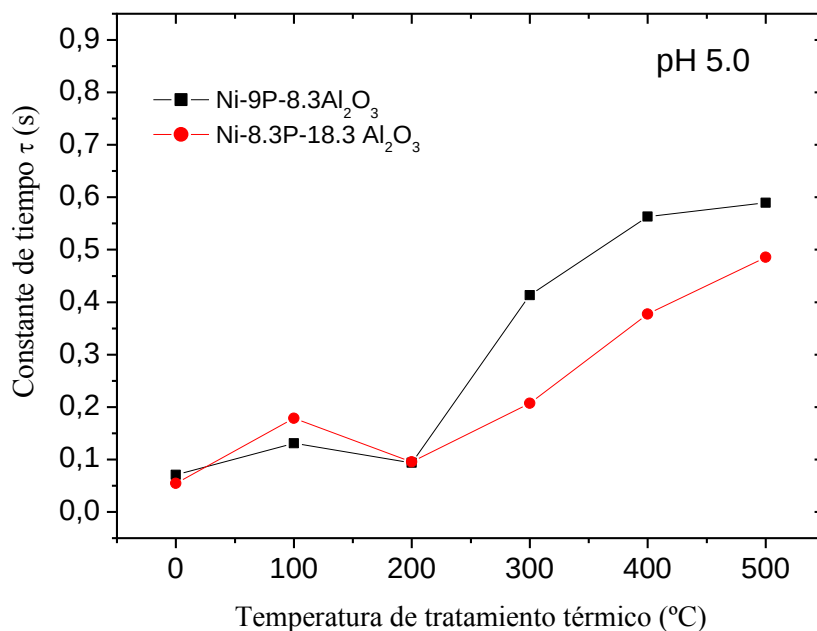


Figura 5.18 Constante de tiempo del capacitor con respecto a la T en medio ácido (pH 5.0)

El gráfico de la figura 5.19 nos muestra la tendencia de la constante de tiempo para los depósitos Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ en condiciones alcalinas, en donde se observa que el tiempo necesario para el proceso de carga y descarga en la interfase electrificada es mayor en los depósitos de menor contenido de alúmina, así como también en los de mayor temperatura de tratamiento térmico aplicado (500°C) obteniendo valores de 0.1 y 0.5 segundos, en depósitos con 8.3% Al₂O₃ y de 0.15 a 0.45 segundos en depósitos con 18.2 % vol de Al₂O₃. Resultados que confirman que el tiempo que se requiere para transferir carga es menor conforme se incrementa la cantidad de cerámico en los depósitos debido a la mayor inestabilidad que genera en la superficie y a la formación de celdas o pilas galvánicas por la naturaleza disímil entre la matriz metálica y las partículas cerámicas. Sin embargo, sigue siendo mayor el tiempo conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico puesto que la disolución del recubrimiento disminuye considerablemente puesto que se induce el enriquecimiento de P en la superficie del recubrimiento, por lo tanto, este proceso genera la formación de una barrera rica en P la cual inhibe la subsecuente disolución del recubrimiento.

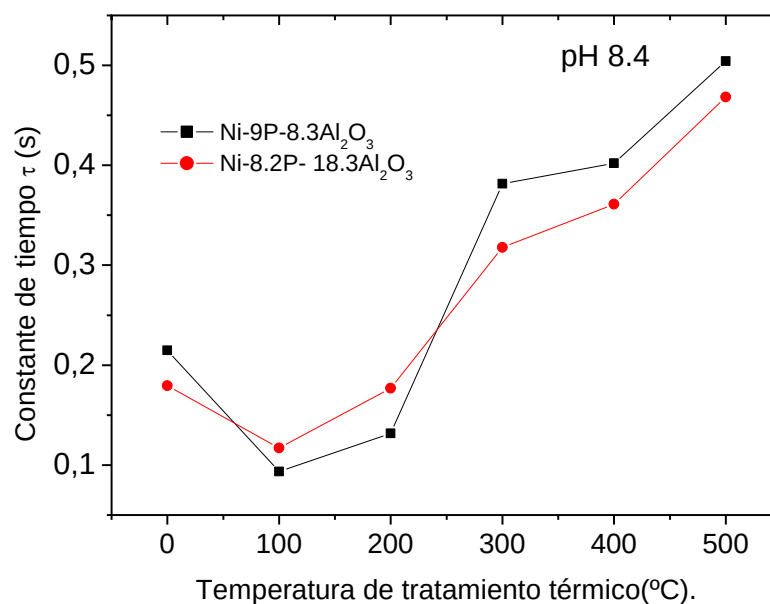


Figura 5.19 Constante de tiempo K_t del capacitor con respecto a la T en medio alcalino

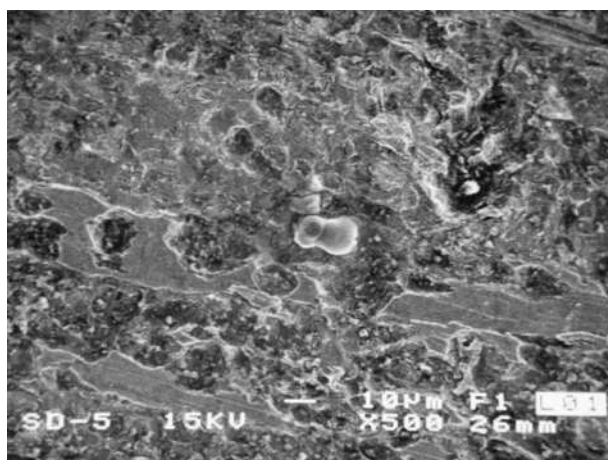
En conclusión, a pesar de la leve disminución de propiedades ante la corrosión por la presencia de partículas cerámicas de Al_2O_3 , estos depósitos presentan un incremento en la resistencia a la corrosión en ambos medios (ácido y alcalino) respecto al acero base. Así mismo, se concluye que este tipo de depósitos presenta menor reactividad química cuando se le aplican tratamientos térmicos a 400 y 500°C debido a la formación de superficies más densas y homogéneas que actúan como barreras y no permiten el paso del oxígeno a la superficie del acero.

5.3 Caracterización de las probetas sometidas a corrosión con y sin tratamiento térmico.

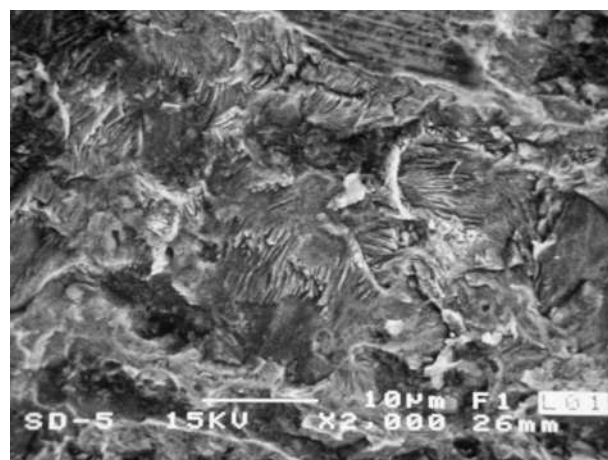
5.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Una vez obtenidas las curvas de polarización, las muestras se extrajeron de la célula electroquímica y se analizaron mediante técnicas de Microscopia electrónica de barrido (MEB). La figura 5.20 muestra el estado de la superficie del acero base API X-52 después de los ensayos de corrosión en agua de mar a pH de 5.0 y 8.4. Se observan superficies severamente dañadas con la presencia de picaduras de geometría semiesférica, así como la presencia de límites de grano revelados por ataque químico, lo que manifiesta el daño sufrido por el material metálico

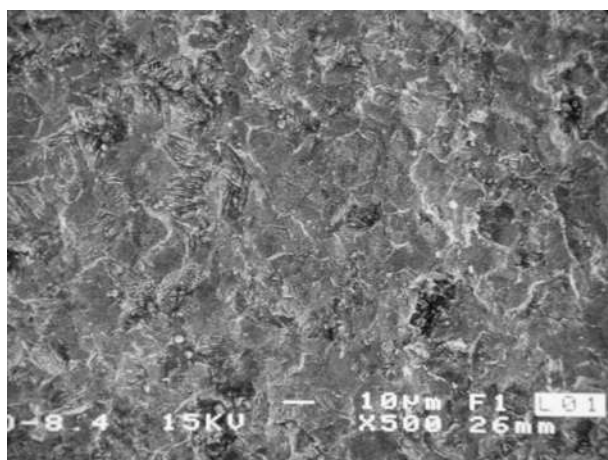
principalmente por corrosión por picadura y corrosión intergranular. A bajas magnificaciones (figuras. 5.20a y 5.20c) se observa que el acero expuesto al medio corrosivo en condiciones alcalinas presenta una superficie menos áspera respecto del acero sometido en condiciones ácidas. Este último (figura 5.20a) presenta un mayor número de picaduras, aún cuando, a mayores magnificaciones se aprecia como también a condiciones de pH 8.4 se forman picaduras severas principalmente en la superficie de los granos.



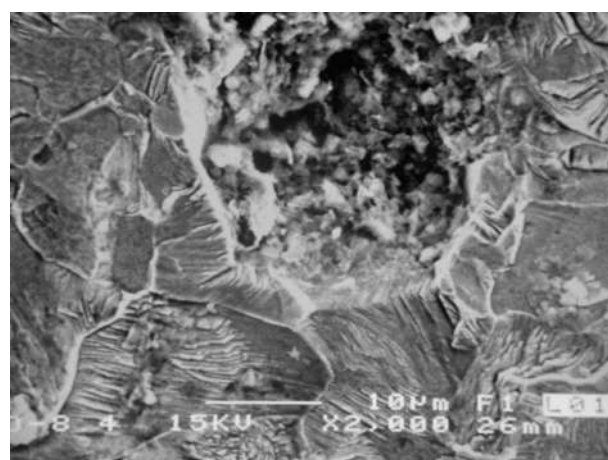
a)



b)



c)

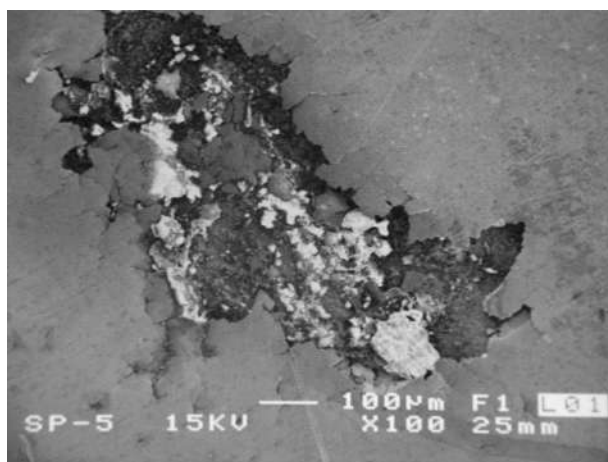


d)

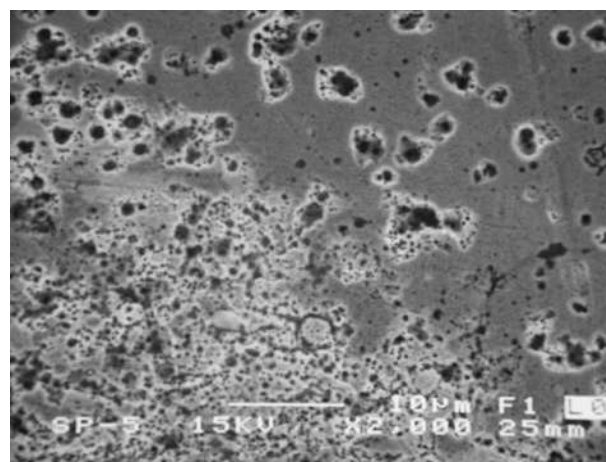
Figura 5.20 Superficie del acero API X-52 después de las pruebas electroquímicas: a y b) pH 5.0; c) y d) pH 8.4.

De igual manera, los sustratos de acero con depósito Ni-9.3P presentan zonas dañadas, particularmente la superficie de las probetas expuestas al medio corrosivo en condiciones ácidas (Figuras 5.21a y 5.21b), confirmando de esta manera las lecturas obtenidas de las curvas de polarización.

Se observa principalmente el tipo de corrosión en modo por picadura para ambos medios, ácidos o básicos. En el caso del recubrimiento en medio ácido, hubo zonas del metalizado que registraron erosión química a gran escala; como se observa en la figura 5.21b, la densidad de picaduras por unidad de área es considerable pero debido al carácter multicapa del depósito aplicado, se considera que las picaduras formadas no siempre penetran a la profundidad del acero base. Las figuras 5.21c y 5.21d muestran diferentes zonas atacadas de las probetas en medio básico; no toda la superficie de los depósitos es dañada debido a que este tipo de corrosión es preferencial, por lo que se manifiesta de manera localizada. Se aprecia un menor grado de corrosión y tamaño de picaduras, confirmando nuevamente su menor grado de actividad química como se determinó por los estudios de polarización practicados.



a)



b)

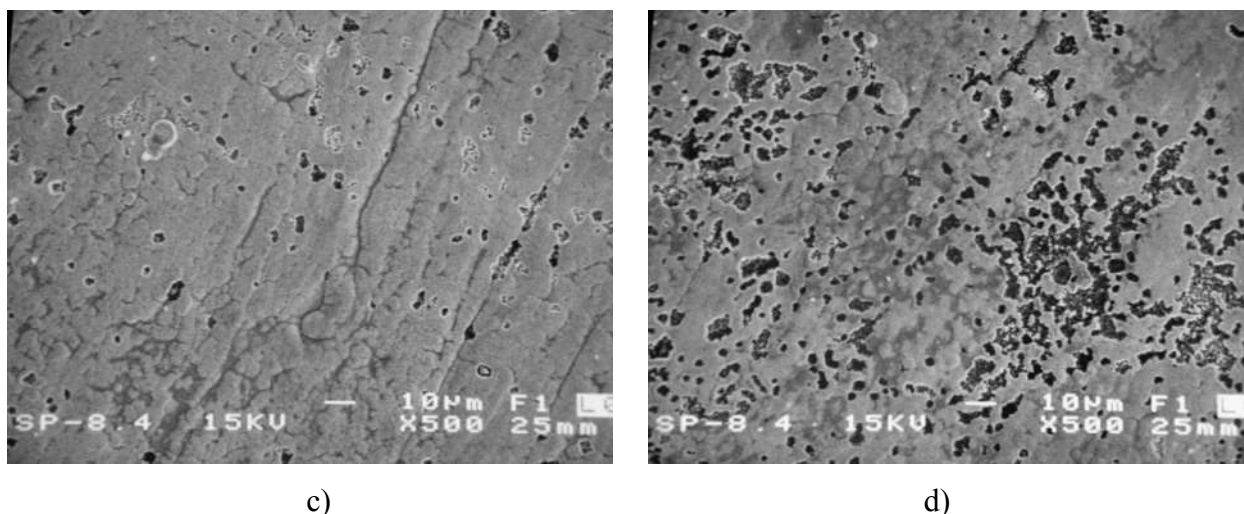
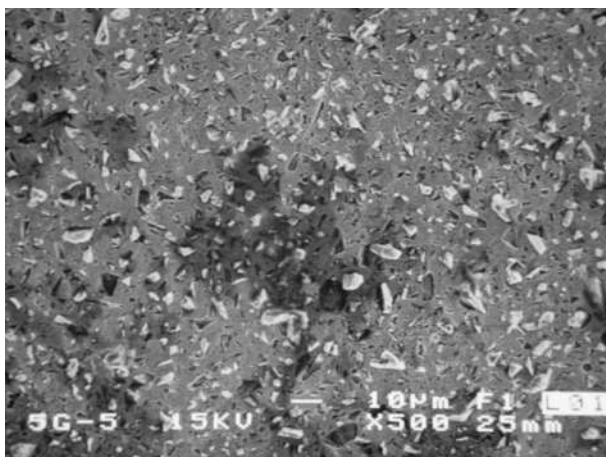
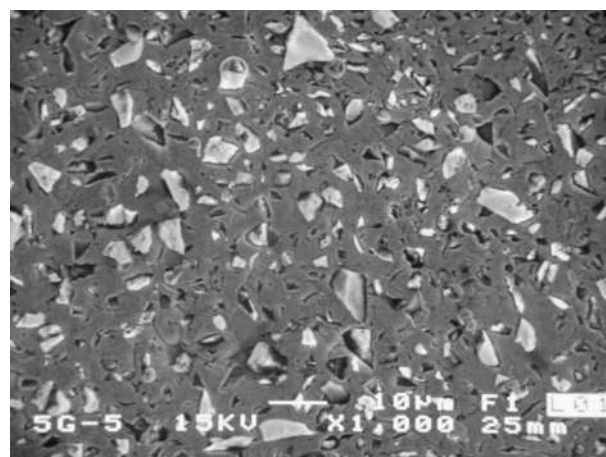


Figura 5. 21 Superficie de los depósitos Ni-9.3P después del ensayo electroquímico: a y b) pH 5.0; c) y d) pH 8.4.

La figura 5.22 muestra imágenes de las superficies corroídas de depósitos Ni-P-Al₂O₃ con un contenido de partículas cerámicas de 8.3% vol. Se observan algunas picaduras pequeñas en la matriz metálica, pero también se observan picaduras en la interfase de adhesión del cerámico y la matriz. Esto último puede deberse a falta de unión coherente metal-cerámico, originando pequeñas cavidades que funcionan como centros corrosivos; es factible también que esta corrosión se deba a la corrosión preferencial de los precipitados cristalinos formados y promovidos en la superficie del cerámico adicionado. Respecto a las picaduras presentes lejos de las partículas cerámicas, se aprecia que hubo cierto grado de desprendimiento del cerámico o falta de espesor metálico de origen, para que algunas de las partículas añadidas al baño electrolítico quedarán completamente fijas en el depósito; esto originó pequeñas deflexiones en la matriz metálica que también pueden funcionar como iniciadores preferenciales de la corrosión por picadura. A pesar de mostrar un mayor grado de corrosión que los depósitos binarios Ni-9.3P, los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃ mostraron aparentemente picaduras esféricas pero de menor tamaño. Es posible que la presencia de las partículas cerámicas homogéneamente distribuidas en la matriz de níquel actúe como barrera en la propagación de grietas y picaduras.



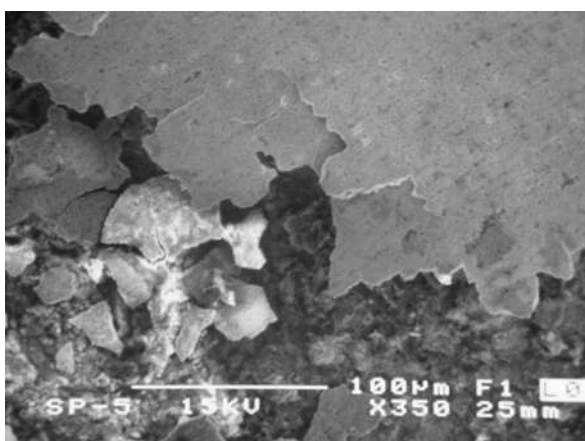
a) 500x



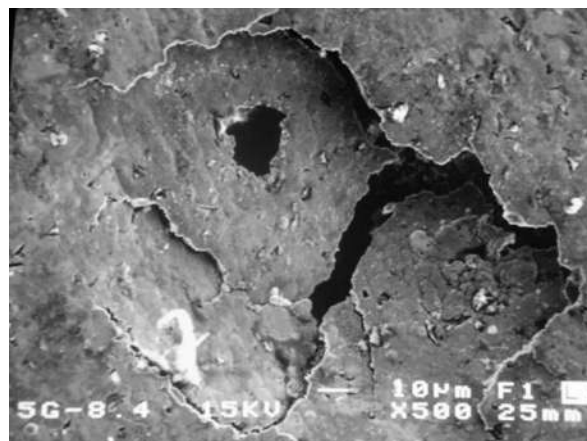
b) 1000x

Figura 5.22 Superficie de los depósitos Ni-9.0P-8.3 Al₂O₃ después del ensayo electroquímico a pH 5.0 a diferentes magnificaciones.

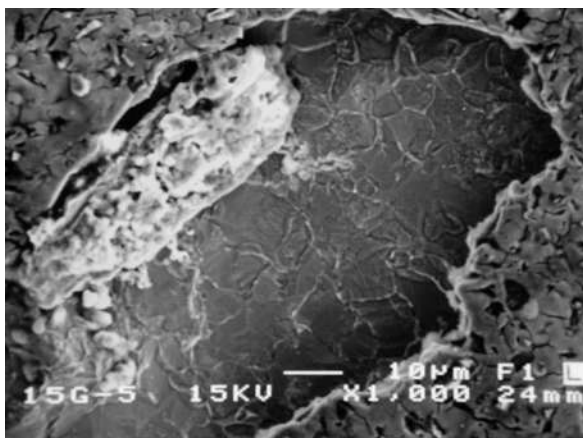
La figura 5.23 muestra imágenes de la superficie del depósito Ni-P-Al₂O₃ con 14.6 % vol. de partículas cerámicas examinado en ambos medios (pH 5.0 y 8.4). Las picaduras encontradas confirman que a condiciones de pH 8.4 la morfología es más esférica y su propagación es menor que las encontradas en la superficie de probetas examinadas a pH 5.0. Debido a que la corrosión es por picado, siendo este un tipo de corrosión localizada, se encontraron zonas libres de corrosión localizada.



a)



b)



c)



d)

Figura 5.23 Superficies dañadas y grietas manifestadas en muestras corroídas. a) Ni-9.3P a pH 5.0. b),c) y d) Ni-P-Al₂O₃ con 18.3, 10.1 y 8.3 %vol. de partículas de alúmina a pH 8.4 y 5 respectivamente.

Las causas más comunes de formación de estas celdas locales pueden incluir impurezas en el metal, presencia de compuestos intermetálicos, grietas locales, heterogeneidades del medio, diferencias en la concentración, composición o velocidad, y desgaste o rotura de la capa protectora por efecto de tensiones o abrasiones. En el presente estudio, tal y como se observó por microscopía electrónica de transmisión, los depósitos están conformados de una matriz de níquel y algunos precipitados cristalinos de fases Ni-P; esto los convierte en zonas susceptibles para el proceso de corrosión y por eso algunas zonas son más afectadas. Según Mondolfo [161] la morfología de una picadura individual está controlada por la naturaleza e intensidad del ataque. En disolución de cloruros la boca de la picadura es circular y su morfología es semiesférica, característica encontrada en las grietas formadas en los depósitos Ni-P así como en los sustratos sin recubrimiento. Por su parte Kaesche [162], propone un modelo para la aparición de picaduras inducidas por cloruros en recubrimientos base níquel, en el cual señala que el anión cloruro se adsorbe sobre la superficie en puntos de alta energía y comienza a penetrar la película, haciendo de ésta una zona activa que funciona como punto de nucleación del proceso de corrosión. Para el sistema más sencillo Ni-P se tiene que la diferencia del área anódica (picadura) con respecto al área catódica (níquel) acelera el proceso de corrosión sobre el sustrato de acero como se indica en el esquema de la Figura 5.24, además debido a que los óxidos de níquel son altamente solubles en el medio corrosivo (NaCl ; pH 5-8) puede formar NiCl₂ y no pueden proteger de manera efectiva las partes no corroídas haciendo que aparezca corrosión uniforme sobre el níquel y que la picadura crezca radialmente.

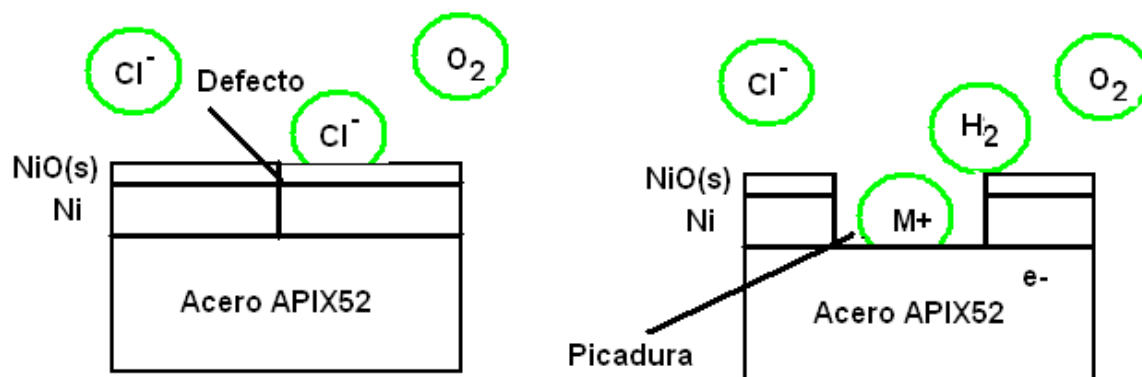


Figura 5.24 Esquema del mecanismo de corrosión uniforme y picado en sistemas Niquelados: a) adsorción de aniones; b) formación de especies solubles de Ni y oxidación del sustrato.

Para observar el efecto causado por la exposición al medio corrosivo salino, en la superficie de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ después de ser tratados térmicamente, las muestras se extrajeron de la celda electroquímica y se analizaron mediante MEB. La figura 5.25 muestra el estado de la superficie del depósito Ni-9,3P tratado térmicamente a diferentes temperaturas se observa que después de los ensayos de corrosión en agua de mar a un pH de 5, la presencia de daño superficial principalmente por picadura, especialmente a condiciones de tratamiento térmico de mayor temperatura.

En general, en las imágenes se puede observar que el daño superficial es principalmente por picado preferencialmente a condiciones básicas. A pesar de que las curvas de polarización para estos depósitos no presenta pasivación, es común la presencia de picaduras en la presencia de aniones reactivos de alta difusividad tales como el Cl⁻, el daño superficial por picadura es considerado un proceso de naturaleza autocatalítica, ya que una vez que la perforación comienza a crecer, obtiene las condiciones necesarias para seguir creciendo. Se considera un daño superficial localizado debido a que el medio inmediato a la picadura tiende a agotar los reactantes catódicos como el oxígeno, incrementando la cantidad de cationes metálicos y del anión cloro, el cual electro emigra a la perforación, manteniendo la carga neutral por balance de cargas asociadas a la concentración del catión.

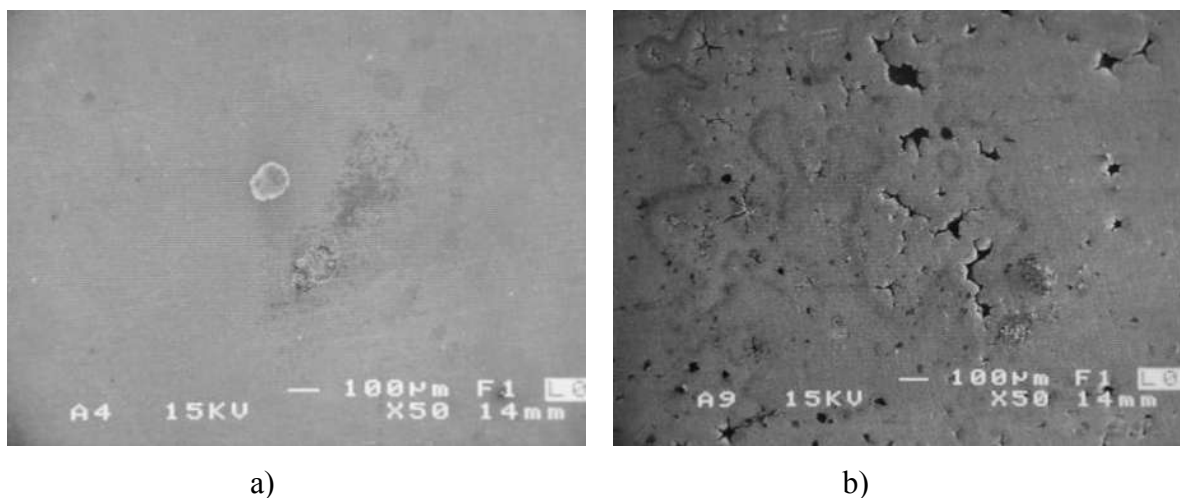


Figura 5.25 a) Recubrimiento Ni-9.3P/100°C, b) Recubrimiento Ni-9.3P 500°C.

La figura 5.26 muestra la imagen de la superficie corroída del depósito Ni-P-Al₂O₃ con un contenido de partículas co-depositadas de 18.3% vol. Claramente se observa que el espesor del recubrimiento ha sido disminuido por la degradación de la matriz metálica durante el proceso corrosivo a elevados potenciales que forzarán al recubrimiento a degradarse, no siendo el caso de las partículas cerámicas de alúmina las cuales quedan intactas embebidas en una matriz metálica de menor espesor, que en algunos casos la falta de unión coherente metal- cerámico no es suficiente para retenerlas y se desprenden, originando pequeñas cavidades que funcionan como centros corrosivos; es factible también que esta corrosión se deba a la corrosión preferencial de los precipitados cristalinos formados y promovidos durante el tratamiento térmico de los depósitos.

Se observa también cierto grado de desprendimiento del cerámico esto originó el incremento de la porosidad en la matriz metálica que también pueden funcionar como iniciadores preferenciales de la corrosión por picadura. Sin embargo debido a que la corrosión se da en toda la superficie del sustrato por las condiciones severas a las que es expuesta durante las técnicas electroquímicas de corrosión, es difícil observar si el tipo de corrosión que presenta este tipo de recubrimientos es por picado, siendo este un tipo de corrosión localizada.

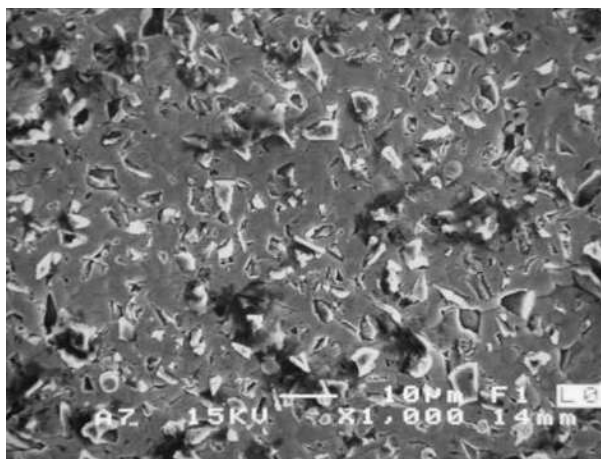
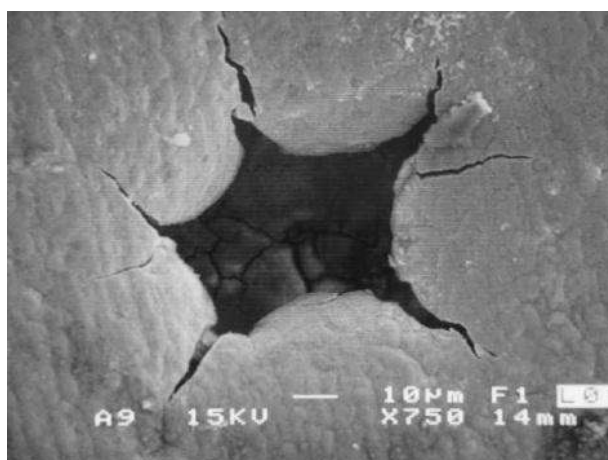
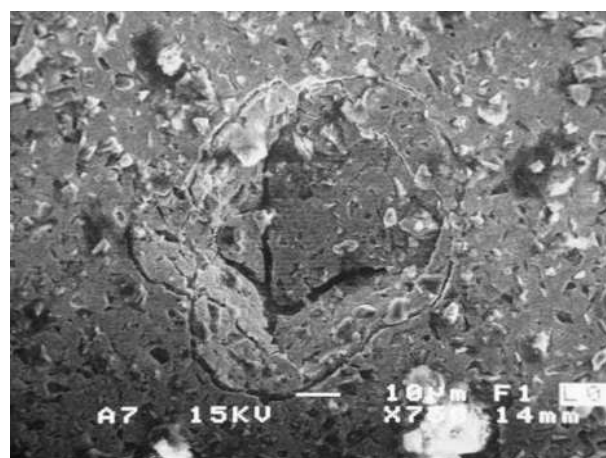


Figura 5.26 Superficie dañada de los depósitos Ni-P-Al₂O₃ con 18.3 % vol. de partículas cerámicas a pH 8.4.

Los resultados obtenidos en las curvas de polarización para los depósitos compósitos Ni-P-Al₂O₃ muestran que estos depósitos presentan mayor actividad química, es decir un mayor grado de corrosión que los depósitos binarios Ni-9.3P, sin embargo las picaduras encontradas muestran menor tamaño debido esencialmente a la presencia de las partículas cerámicas homogéneamente distribuidas en la matriz de níquel las cuales actúan como barrera en la propagación de grietas y picaduras, como se observa en la figura 5.27.



a)



b)

Figura 5.27 Grietas manifestadas en muestras corroídas. a) Ni-9.3P a pH 5.0. b) Ni-8.3P-18.3Al₂O₃ a pH 8.4.

En conclusión, se observa que el tipo de corrosión que se presenta es la corrosión por picadura, forma más común de corrosión en los metales. Esta forma de corrosión se caracteriza por un intenso ataque localizado en grietas expuestas a agentes corrosivos como los compuestos clorados. Una vez producida la picadura e iniciado su avance, la continuidad del ataque localizado puede explicarse por la combinación de la protección catódica en los bordes de la picadura, el mantenimiento de un ambiente ácido en el interior de la picadura y por la deposición de los productos insolubles de corrosión sobre ella. [1,3,163]. En el presente estudio, tal y como se observó por DRX, los depósitos están conformados de una matriz de níquel y precipitados cristalinos de fases Ni-P; esto los convierte en zonas susceptibles para el proceso de corrosión y por eso algunas zonas son más afectadas. Sin embargo debido a que las caracterizaciones por MEB fueron sobre sustratos evaluados por polarización Tafel, en cuyas pruebas se aplica un sobrepotencial alto que fuerza las reacciones electroquímicas, aceleradamente y rápidamente, sin darle tiempo normal a las reacciones en una condición natural a circuito abierto. Por esto, es importante mencionar que el mecanismo de corrosión que se presenta puede modificarse a condiciones normales y no es muy representativo del proceso natural de la corrosión. Más sin embargo pueden considerarse como un modelo predecible de mecanismo de corrosión que seguirán los recubrimientos en tiempos normales, pero a menor velocidad.

5.3.2 Difracción de RX

Una vez realizadas las pruebas electroquímicas, las probetas resultantes fueron analizadas empleando la técnica de difracción de rayos X con objeto de identificar fases presentes en la superficie de los sustratos como producto del proceso de corrosión. La figura 5.28 muestra el perfil característico del acero base libre de recubrimiento después de ser sometido al medio corrosivo; se aprecian las tres principales señales del sustrato metálico en sus planos (110), (200) y (211), pero no se detecta la presencia de algún producto de corrosión.

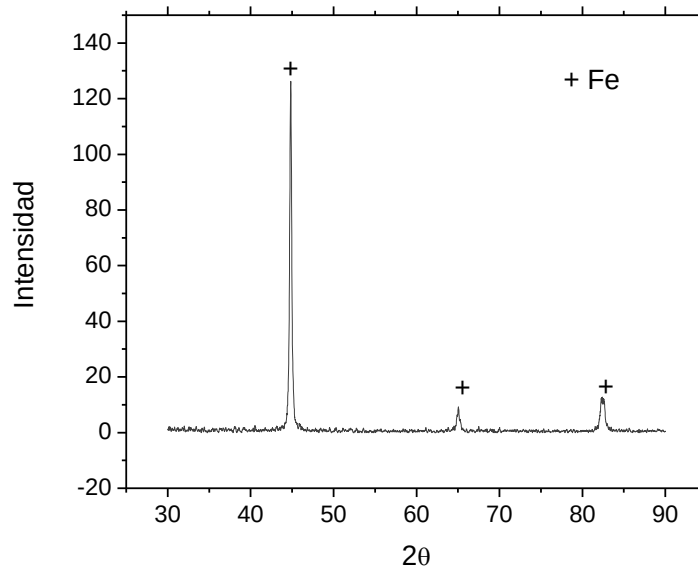


Figura 5.28 Difractograma XRD de acero API X-52 sometido al proceso de corrosión.

La evaluación por la técnica de rayos X de la superficie de los sustratos con depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ se llevó a cabo antes y después de ser expuestos al medio corrosivo. La figura 5.29 exhibe los difractogramas correspondientes a los sustratos con depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ (8.3 y 18.2% vol de Al₂O₃) antes y después de las pruebas electroquímicas; en general se observa la presencia de una banda ancha alrededor de los 45° que corresponde a la zona de Ni (111), la cual está asociada a la condición amorfa de estos depósitos.

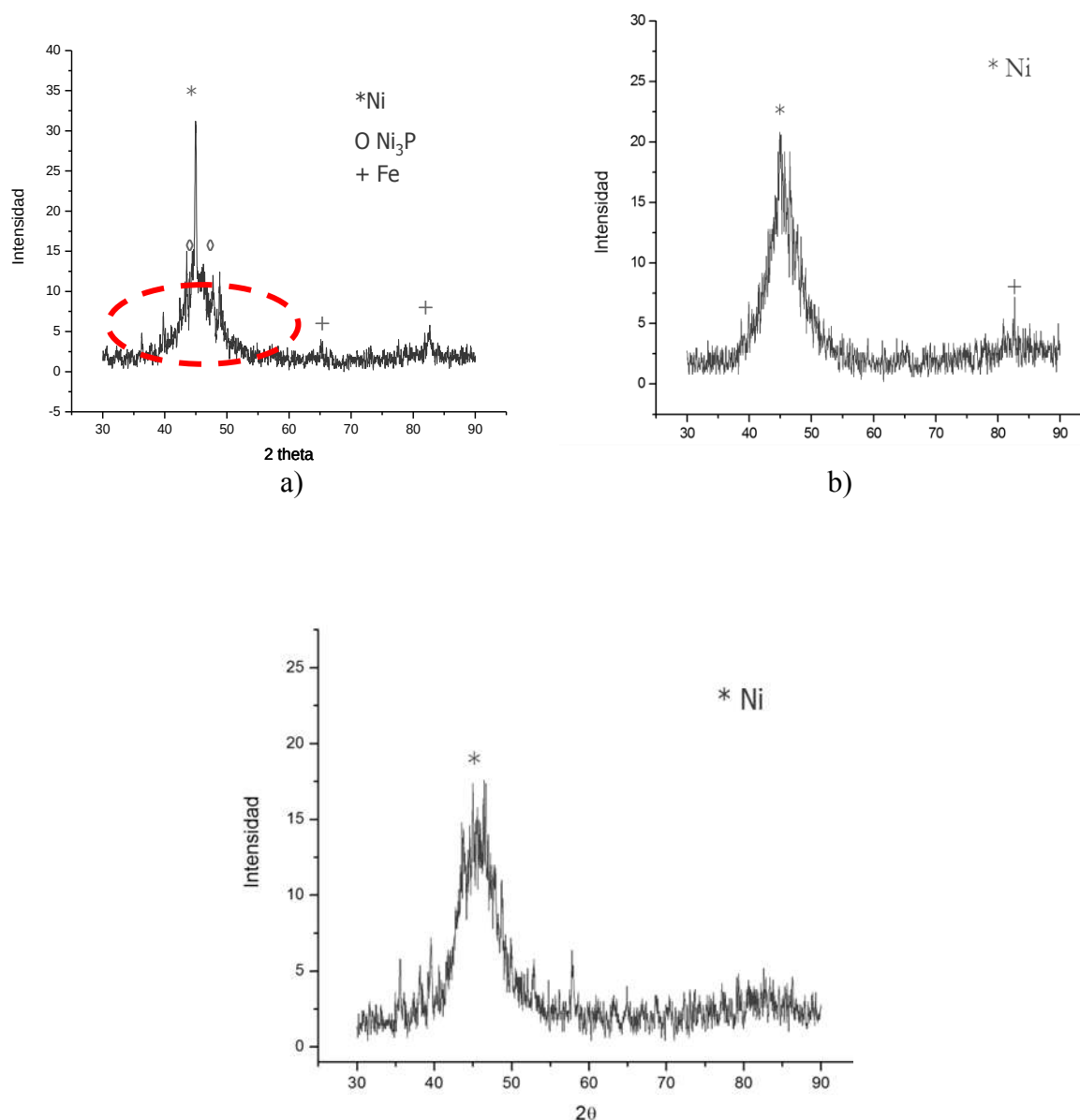


Figura 5.29 DRX de los depósitos Ni-9.3P (a) y Ni-P-Al₂O₃ (b) 8.3% vol (pH 5.0) y c) 18.2%vol (pH 8.4) antes de ser sometidos al medio corrosivo.

Sin embargo por esta técnica convencional de rayos X no se logró identificar la presencia de fases correspondientes a productos de corrosión tales como óxidos y/o hidróxidos puesto que normalmente este tipo de compuestos son solubles en agua. Sin embargo de manera general, la figura 5.30 muestra los difractogramas de los sustratos después de ser expuestos al medio corrosivo en condiciones ácidas y alcalinas, exhiben la presencia de picos más delgados y de

mayor intensidad en las reflexiones características del sustrato (hierro), fenómeno que se atribuye a que durante el proceso de corrosión se lleva a cabo la disolución y daño superficial de los depósitos Ni-P por lo que su espesor disminuye, incrementando así la intensidad de las señales características del sustrato.

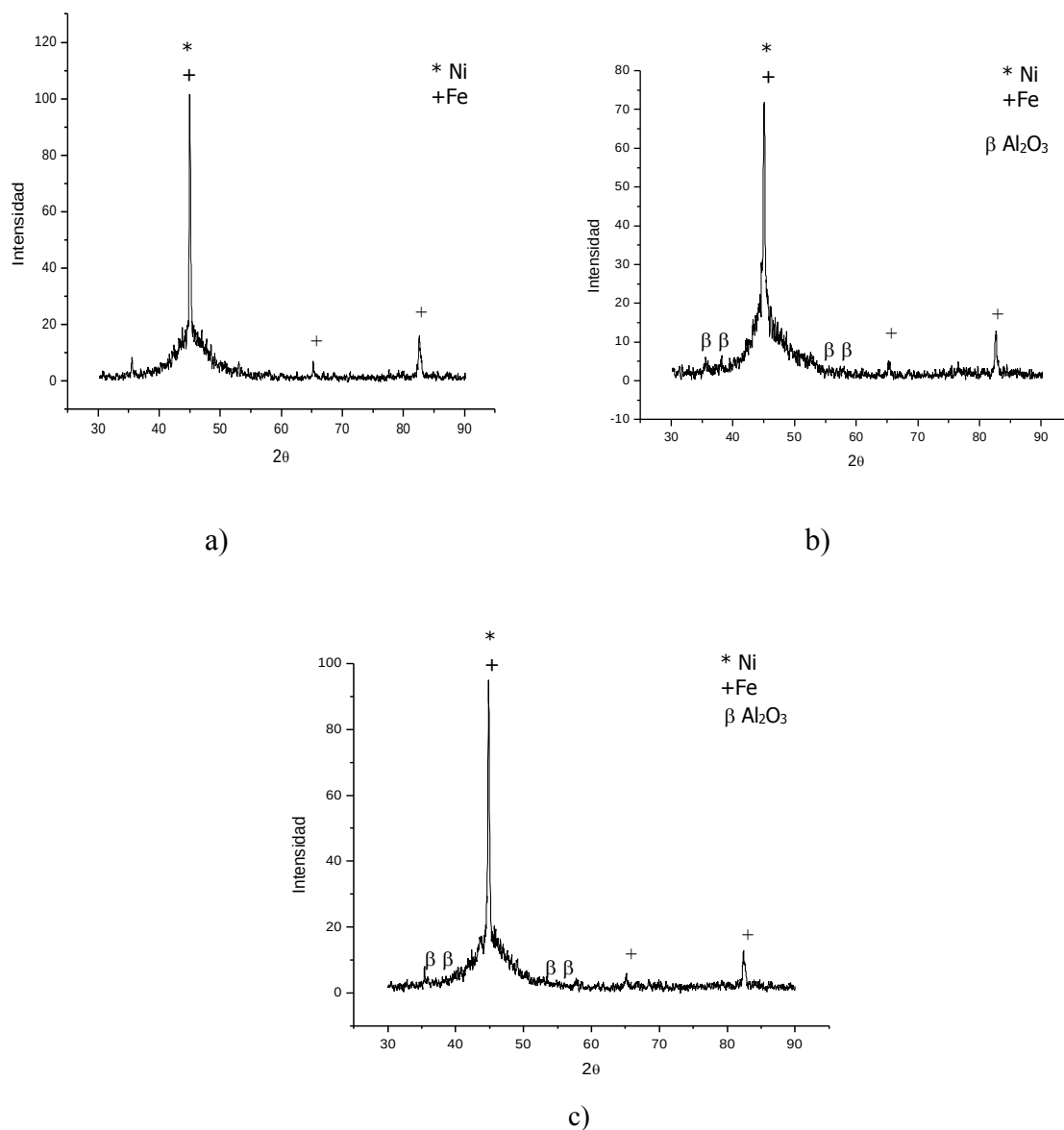


Figura 5.30 DRX de los depósitos Ni-9.3P (a) y Ni-P-Al₂O₃ (b) 8.3% vol (pH 5.0) y c) 18.3%vol (pH 8.4) después de ser sometidos al medio corrosivo.

CAPÍTULO VI COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE LOS DEPÓSITOS Ni-P Y Ni-P-Al₂O₃

6.1 Rugosidad y coeficiente de fricción

En el desarrollo de materiales modernos es común combinar materiales de diferentes propiedades para incrementar su funcionalidad. Es por ello que la aplicación de recubrimientos metálicos es cada vez más frecuente, debido al incremento de las propiedades tribológicas y mecánicas de los materiales empleados sobre todo para la fabricación de materiales resistentes al desgaste tales como herramientas de corte, componentes ingenieriles, etc., ya que permiten mejorar sus propiedades de resistencia al corte, así como disminuir la fricción del material, reduciendo la cantidad de lubricante o refrigerante empleado en condiciones severas de desgaste.

Disminuir la cantidad de agentes lubricantes representa disminuir el impacto ambiental y el efecto sobre la salud que provocan estos compuestos químicos [164]. Además el uso de recubrimientos permite controlar la fricción, en aplicaciones, tales como frenos o conectores de seguridad, así como también permite disminuir la adherencia de la superficie y evitar la aplicación de agentes anti-adhesivos así como también diseñar componentes de peso reducido, entre otras ventajas.

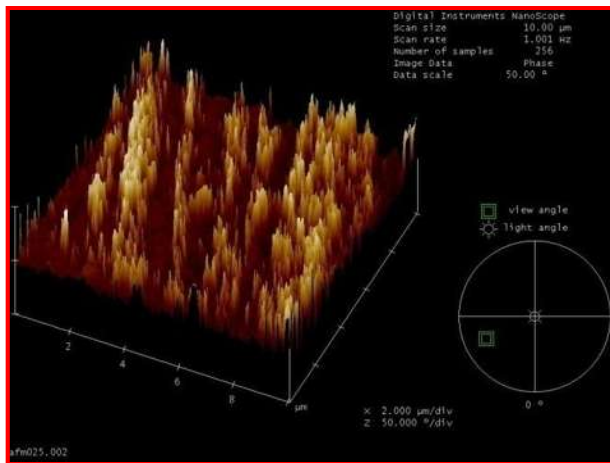
La topografía superficial de los depósitos Ni-P fue evaluada por imágenes de microscopia de fuerza atómica. La figura 6.1 muestra imágenes tridimensionales AFM de 10μm² de superficie del acero base O1, del depósito Ni-9.3P y del depósito Ni-7.3P-10.1Al₂O₃. En general, las imágenes muestran un incremento en la rugosidad de los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃ respecto de los binarios Ni-P debido a la presencia de partículas cerámicas irregulares que sobresalen de la superficie. La figura 6.1a muestra la morfología superficial del sustrato base; se observan los canales y rugosidad final resultantes del pulido con papel de carburo de silicio, previo a la etapa de metalizado. Una vez practicado el depósito Ni-9.3P (figura 6.1b), se obtiene que la depositación a nivel atómico en qué consiste el proceso de recubrimiento autocatalítico cubre de manera uniforme la superficie. Esta imagen confirma el aspecto nodular de los depósitos; la textura de los nódulos es suave aún cuando la estructura del bulto es tipo coliflor. Se espera que este tipo de acabado superficial influya en las propiedades del material cuando sea sometido a

desgaste, pues el hecho de presentar crestas y valles redondeados disminuye el área de contacto al roce, proveyendo así un fenómeno lubricante natural.

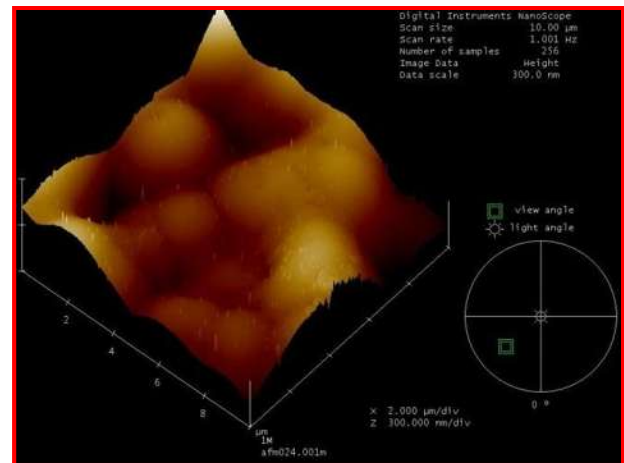
Como se observa en la figura 6.1c, al adicionar las partículas de alúmina, aún cuando se obtienen depósitos continuos aumenta la rugosidad de la superficie debido a la incrustación de las partículas cerámicas en la matriz metálica de los recubrimientos autocatalíticos. La rugosidad de los recubrimientos se expresa en función de los coeficientes de rugosidad R_a obtenidos de las imágenes AFM. La Tabla 6.1 muestra los valores de coeficientes de rugosidad promedio para diferentes muestras con y sin adición de partículas. Es claro que la re-metalización de sustratos origina texturas cada vez más suaves conforme aumenta el número de metalizaciones. Observando que la rugosidad $R_a=56.9\text{nm}$ disminuye a $R_a=20.3\text{nm}$ cuando se pasa de un proceso de una sola metalización a un procedimiento de cuatro metalizaciones. Esto se debe al alto grado de conformación entre metalizados, que a su vez, son formados, capa por capa a nivel atómico. En el caso de los depósitos con adición de partículas cerámicas, su rugosidad se incrementa a $R_a=90.2\text{nm}$, es decir 58.5% mayor por la adición de 5gr $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ al baño electrolítico, mientras que se observa un aumento a $R_a=119.8\text{nm}$, es decir 110.5% mayor, cuando se adicionan 20g $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{L}$ a la solución precursora.

Tabla 6.1 Coeficientes de rugosidad determinados por AFM.

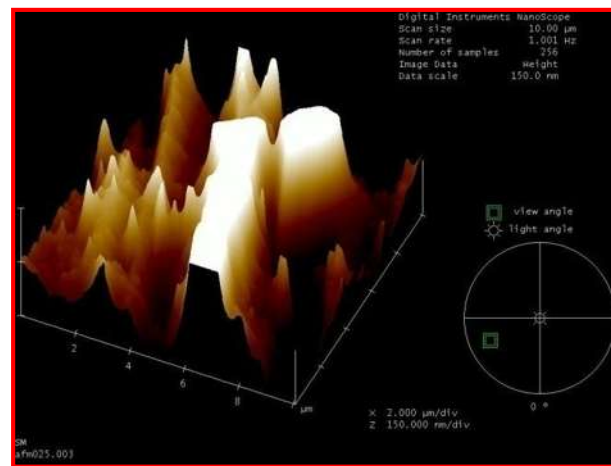
Muestras/etapas de metalizado	R_a (nm)
Acero O1	68
Ni-9.3P/1	56.9
Ni-9.3P/4	20.3
Ni-9.0P-8.2 Al_2O_3	90.2
Ni-8.3P-18.2 Al_2O_3	120.5
Ni-7.9P-14.6 Al_2O_3	118.3
Ni-7.3P-10.1 Al_2O_3	119.8



a)



b)



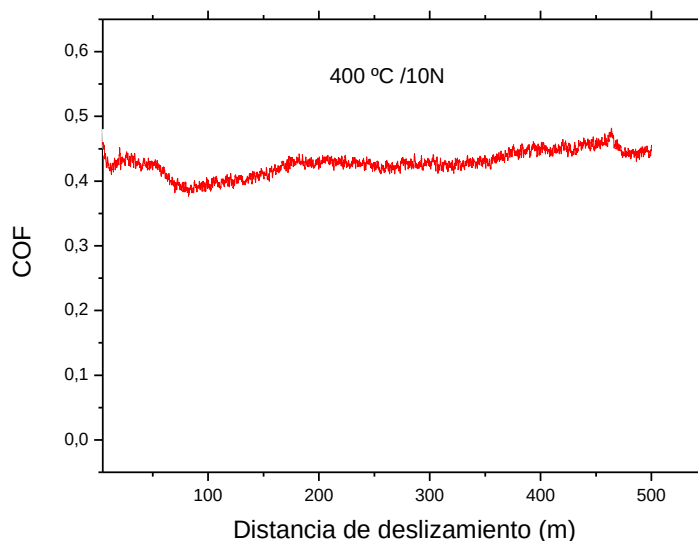
c)

Figura 6.1 Imágenes AFM de sustratos de acero O1 (a); Ni-9.3P (b) y (c) Ni-7.3P-10.1 Al₂O₃

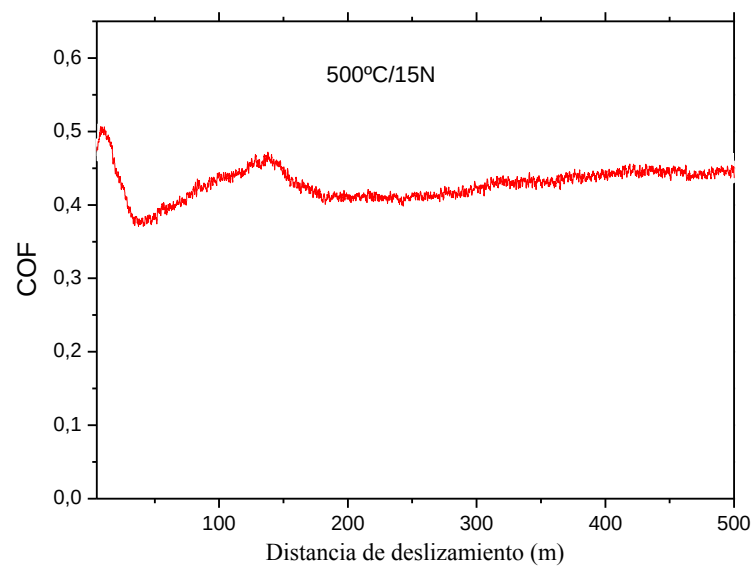
La modificación superficial del acero O1 por la presencia del recubrimiento metálico Ni-9.3P se ve reflejada en la evolución del coeficiente de fricción (μ) como se muestra en la figura 6.2, en donde se muestra el desarrollo del coeficiente de fricción en función de la distancia de desplazamiento a la mínima y máxima carga aplicada a 5 y 15 N. Es evidente que este tipo de depósitos soporta la aplicación de cargas debido a su dureza, especialmente cuando es tratado a 400°C, temperatura a la cual estos recubrimientos logran obtener su máximo valor de dureza. Adicionalmente la evolución del coeficiente de fricción en todos los casos exhibe un comportamiento similar caracterizado inicialmente por un rápido incremento hasta alcanzar un estado estacionario a mayores distancias de deslizamiento (aproximadamente a una distancia de deslizamiento de 200 m) Esta variación del coeficiente de fricción en el inicio de un proceso de

desgaste suele ser denominado rodaje (“running” o “break-in”) y puede atribuirse a: (a) cambios de composición química en la superficie (mayormente formación de óxidos) debidos a los procesos de fricción; (b) efectos debidos al aumento de la temperatura local en la zona de contacto; y/o (c) rotura mecánica de una película superficial de óxido o cambios en la geometría de la superficie de contacto [165]. Obteniendo valores del COF en el rango de 0,3 hasta 0,45, valores que coinciden con reportes de la literatura para depósitos duros base Ni-P [7,166].

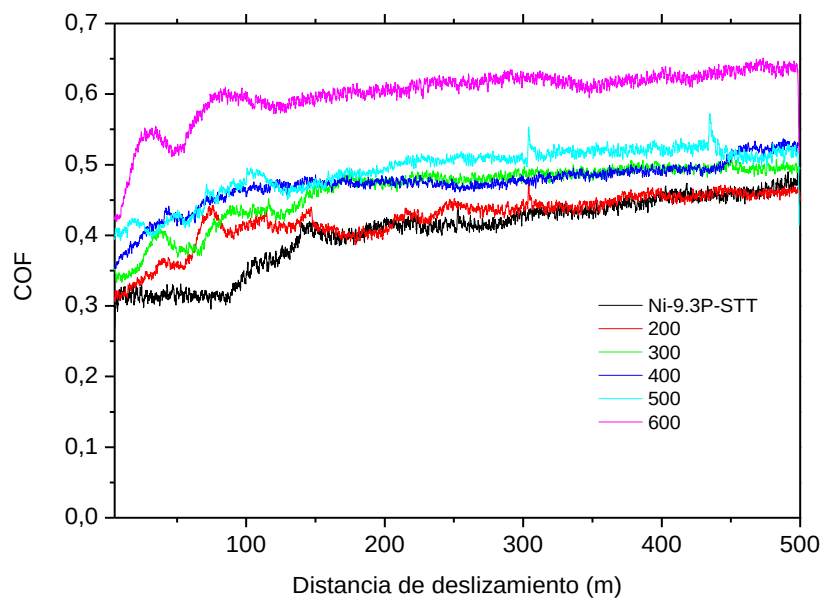
La temperatura de tratamiento térmico es un factor importante, puesto que conforme se incrementa la temperatura de tratamiento térmico el valor de COF disminuye, lo cual se asocia con la mayor uniformidad que presentan los depósitos por el arreglo atómico generado y la disminución de la porosidad durante el proceso de cristalización (Figura 6.2b). Éste comportamiento se repite en los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃ que aunque la superficie incrementa en rugosidad, el COF no se modifica puesto que ahora el contacto es cerámico-cerámico, protegiendo en mayor proporción a la superficie.



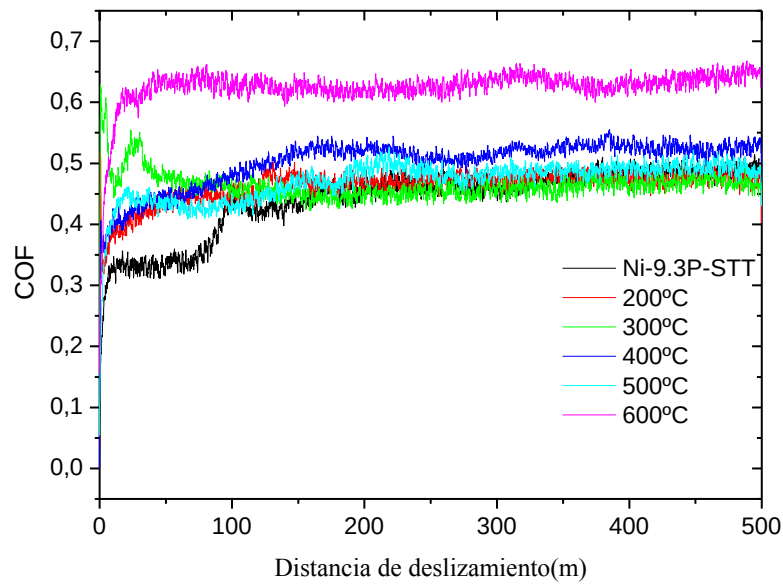
a)



b)



c)



d)

Figura 6.2 Evolución del coeficiente de fricción del depósito Ni-9.3P en función de la distancia de desplazamiento a cargas de 10 y 15 N (a,b) y a diferentes temperaturas de tratamiento térmico a 15N (c, d)

El desarrollo del coeficiente de fricción se lleva a cabo simultáneamente con el desgaste de la superficie, por lo cual puede revelar claramente las características del proceso de desgaste. Los valores promedio del coeficiente de fricción sin lubricación (μ) de recubrimientos Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 a una misma carga de 5N se muestra en la figura 6.3. Se observa que a 400°C se obtienen los valores de coeficiente de fricción más pequeños en comparación con los valores obtenidos a menor temperatura y a 500°C, ya que éste parámetro depende del pre-tratamiento dado al recubrimiento [167]. En general, la figura 6.3 muestra la evolución del COF de los depósitos binarios y ternarios Ni-P y Ni-P- Al_2O_3 en función de la temperatura de tratamiento térmico a una carga de 5N a una distancia total de 500 m de desplazamiento. Es evidente que las variaciones en el coeficiente de fricción están en función de los cambios micro-estructurales de los recubrimientos como función de la temperatura y de la cantidad de cerámico retenido en la matriz metálica de los depósitos en donde el mecanismo de desgaste para el sistema binario y para el ternario difieren puesto que existe una variación en los valores de COF, debido a que la calidad y topografía de la superficie es distinta, sin embargo en general el comportamiento del COF a las

diferentes cargas evaluadas presentan el mismo comportamiento como el que se muestra en la figura 6.3, es decir el COF disminuye progresivamente con el incremento en la temperatura de tratamiento térmico obteniendo el valor más bajo a los 400°C en un rango de 0.40, 0.44 y 0.45 para todos los depósitos evaluados Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ respectivamente. Sin embargo existe una transición en el mecanismo de desgaste de ligero a severo en los depósitos tratados térmicamente a temperaturas por arriba de los 500°C en donde se observa un incremento significativo en el COF atribuyendo este cambio abrupto a que a esta temperatura de tratamiento térmico se lleva a cabo el sobre envejecido de los depósitos, disminuyendo la dureza de éstos haciéndolos más vulnerables al desgaste abrasivo, generando la formación de debris e incrementando el área de contacto real entre el par tribológico (depósito/contraparte de alúmina) así como también la generación de esfuerzos en la superficie de los depósitos, lo que ocasiona mayor deterioro superficial. [168]

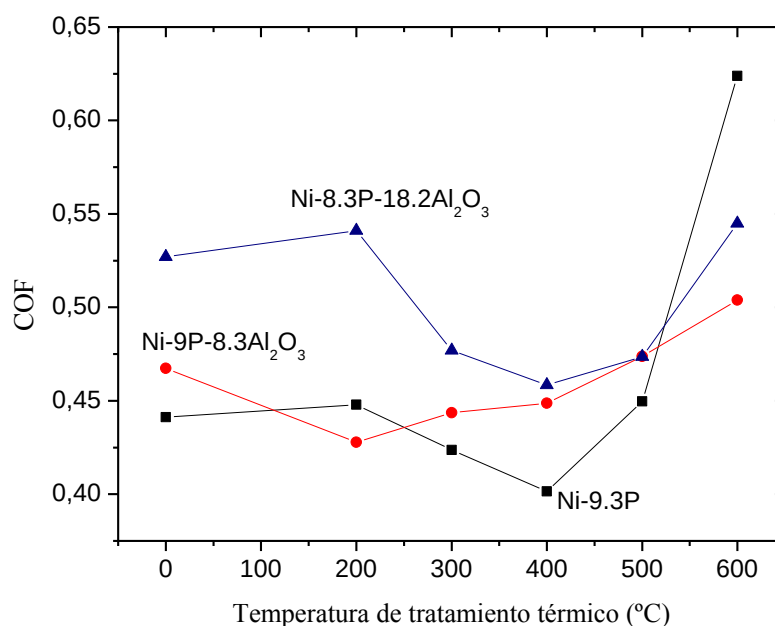


Figura 6.3 Evolución de COF con respecto a la distancia de deslizamiento de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ a una carga de 5N.

La fricción y el desgaste en pares de materiales en contacto deslizante dependen de la calidad de la superficie. La rugosidad de la superficie es el parámetro utilizado para describir la calidad de la superficie. De acuerdo a los resultados obtenidos por microscopia de fuerza atómica la presencia de las partículas de alúmina en la matriz metálica Ni-P modifica las propiedades superficiales de los depósitos Ni-P binarios y ternarios (Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃) incrementando la

rugosidad de $R_a=56.9$ nm a 90.2 y 120.5 nm respectivamente. Por lo tanto como era de esperarse conforme se incrementa la rugosidad de la superficie de los depósitos, el valor del COF incrementa, tal como se muestra en la tabla 6.2 en donde se muestran los valores promedios de los COF de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ a las diferentes cargas aplicadas de 5, 10 y 15 N. Los resultados obtenidos muestran que conforme se incrementa la carga aplicada los valores de coeficiente de fricción ligeramente disminuyen obteniendo valores en un rango de 0,3 a 0,6 así mismo se observa que el incremento de la fracción de partículas cerámicas de alúmina incrementa el valor del COF, lo cual se puede atribuir a que la mayor presencia de partículas cerámicas de alúmina, incrementa la rugosidad de la superficie del depósito es mayor así mismo existe un contacto directo entre el pin de alúmina y las partículas cerámicas presentes en la matriz metálica lo cual modifica la fricción y el contacto es más severo generando un incremento en los valores del coeficiente de fricción.

Idealmente, los materiales con valores de COF bajos presentan un mejor desempeño al desgaste por deslizamiento, por lo tanto se puede sugerir que la presencia de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ disminuye el área de contacto al roce, proveyendo así un fenómeno lubricante natural (estructura tipo coliflor) que influye positivamente en las propiedades del material cuando es sometido a desgaste. Las variaciones en los valores del coeficiente de fricción entre los depósitos binarios y ternarios revelan que los mecanismos de desgaste son distintos. Por lo cual, se concluye que el coeficiente de fricción es un factor importante que afecta directamente el desempeño de resistencia al desgaste por deslizamiento de los depósitos debido a que el contacto entre las superficies se puede llevar a cabo en diferentes formas generando un mecanismo de desgaste específico para cada material. Así mismo se observa que las propiedades tribológicas de la superficie determinan el comportamiento de la superficie bajo condiciones de desgaste.

Tabla 6.2 Coeficientes de fricción de los depósitos binarios y ternarios a diferentes cargas de 5, 10 y 15N

Carga	T (°C)	Ni-9.3P	Ni-9P- 8.2 Al ₂ O ₃	Ni-8.3P-18.2Al ₂ O ₃
5N	STT	0,44	0,52	0,46
	200	0,4	0,54	0,42
	300	0,46	0,47	0,42
	400	0,5	0,48	0,4
	500	0,46	0,44	0,37
	600	0,62	0,43	0,39
10N	STT	0,4	0,46	0,47
	200	0,39	0,47	0,46
	300	0,39	0,45	0,45
	400	0,47	0,44	0,42
	500	0,44	0,38	0,44
	600	0,55	0,43	0,5
15N	STT	0,36	0,39	0,45
	200	0,33	0,42	0,47
	300	0,38	0,46	0,47
	400	0,39	0,47	0,47
	500	0,42	0,47	0,47
	600	0,49	0,49	0,5

6.2 Desgaste de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

El hecho de que los recubrimientos autocatalíticos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ presentan elevada dureza y espesor uniforme los hace ser excelentes candidatos para diversas aplicaciones en donde se requiere elevada resistencia al desgaste. Sin embargo la dureza solo es uno de los criterios de los que depende la resistencia al desgaste; diversos factores están estrechamente ligados a esta propiedad tales como; la correlación del módulo elástico, morfología, microestructura entre las fases presentes, así como las propiedades tribológicas de los depósitos [169,170].

Diversos autores basándose en las teorías clásicas de desgaste [171,172] han comparado la dureza con la resistencia al desgaste de diferentes recubrimientos del tipo Ni-P y Ni-P-X. Empleando diversas técnicas experimentales tales como Índice de Taber, pin on disc, ball on flat, etc., han reportado en la mayoría de los casos el incremento de la dureza con la aplicación de tratamientos térmicos y el uso de partículas codepositadas, específicamente en depósitos que emplean partículas cerámicas como material de refuerzo, ya que en conjunto logran una elevada dureza, derivando en el incremento de la resistencia al desgaste. Sin embargo, cuando se emplean recubrimientos metálicos en condiciones tribológicas se requiere que cubran con dos aspectos que son: reducción de fricción y resistencia al desgaste, no obstante el control de la respuesta tribológica en recubrimientos es muy difícil de predecir porque la fricción y el desgaste en un sistema de recubrimientos están influenciados por muchos parámetros. Es decir un sistema tribológico de recubrimientos está conformado por dos cuerpos (en los cuales ambos o uno de ellos tiene un recubrimientos superficial) en contacto bajo diversas condiciones de carga, frecuencia, velocidad, temperatura, humedad, atmosfera, etc. lo que hace que la relación entre la respuesta tribológica y los parámetros sea muy complicada. Aunado a ello existen además diversas técnicas para evaluar el desempeño tribológico de los recubrimientos metálicos haciendo muy complejo predecir su comportamiento al desgaste de los diferentes materiales a analizar no siendo recomendable realizar una comparación directa. Esta dificultad ha hecho que algunos autores propongan el empleo de otro parámetro para describir la resistencia al desgaste de recubrimientos metálicos en función de la dureza y del modulo elástico (H/E) [173, 174]. En donde para dos superficies en contacto la carga máxima que soporta la superficie sin deformación plástica es proporcional a H^2/E y/o a H^3/E^2 , combinando estas ecuaciones se puede observar que la combinación de elevada dureza y bajo modulo elástico se traduce en buena resistencia a la deformación plástica. Oberle [175] al respecto puntualiza que una buena forma de medir la resistencia al desgaste abrasivo de una superficie es la cantidad de deformación plástica que una superficie pueda soportar. La tabla 6.3 muestra los valores de la relación H/E del acero O1 y del recubrimiento Ni-9.3P antes y después de ser tratado térmicamente, el incremento en los valores de la relación H/E es un indicativo de la mejoría en la respuesta al desgaste abrasivo de estos recubrimientos. En otras palabras el incremento en el valor de la relación H/E se traduce en una buena resistencia al desgaste lo cual se ve reflejado en los valores del coeficiente de desgaste K .

Tabla 6.3 Valores de dureza y modulo elástico del recubrimiento Ni-9.3P

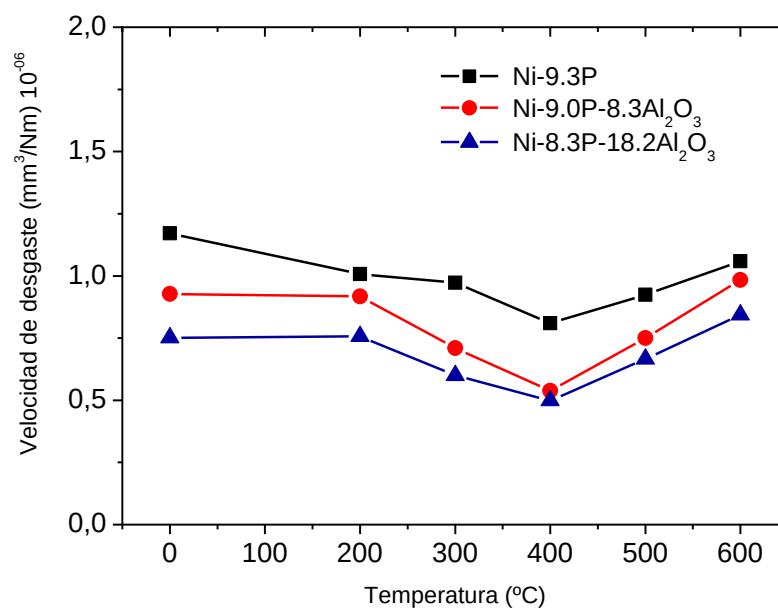
Muestra	H GPa	E (GPa)	H/E
Acero O1	2.45	207	0.01138
Ni-9.3 (STT)	4.35	160	0.02178
Ni-9.3 (TT)	9.03	160	0.0564

El incremento en la resistencia al desgaste de los depósitos Ni-9.3P, Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2 Al₂O₃, a diferentes cargas empleadas (5, 10 y 15 N) se confirma también empleando el coeficiente de desgaste K (calculado a partir de la ecuación de Archard) en función de la temperatura de tratamiento térmico mostrado en la figura 6.4.

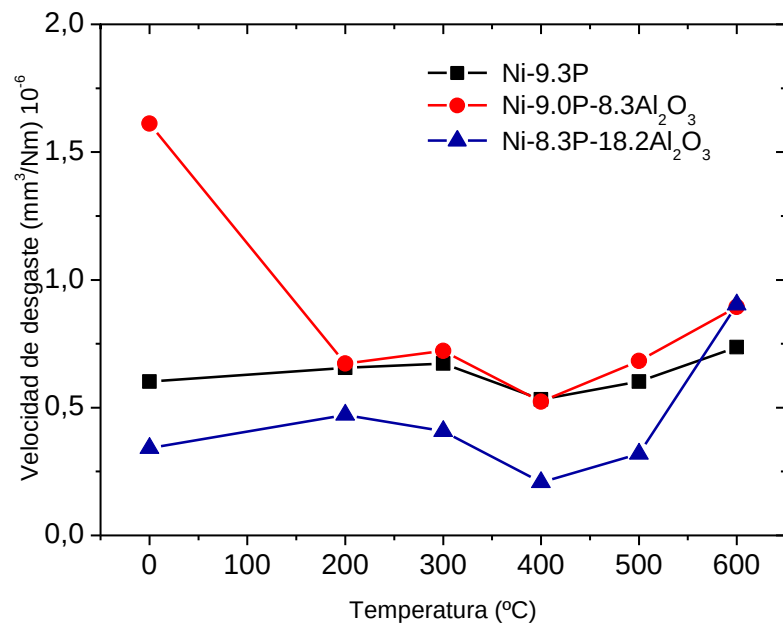
Tomando como referencia que a las mismas condiciones el acero base tiene una velocidad de desgaste de $4.2807 \times 10^{-05} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ a la mayor carga aplicada de 15N, se observa que los recubrimientos binarios y ternarios reducen la velocidad de desgaste de una a dos órdenes de magnitud en su condición de tratados o no-tratados térmicamente. Como era de esperarse la velocidad de desgaste *K* disminuyó conforme se incrementó la temperatura de tratamiento térmico, parámetro que está relacionado con la dureza de la película depositada debido a que el tratamiento térmico a que son expuestas las películas induce la precipitación de fosfuros de níquel duros del tipo Ni₃P; así mismo, se observa que a mayor temperatura, se generan superficies más densas y homogéneas de menor porosidad, producto del arreglo atómico generado durante el proceso de cristalización y densificación de la matriz que proveen de superficies más resistentes al desgaste.

El incremento repentino que se observa a temperaturas por arriba de los 500°C se asocia exclusivamente a cambios en las propiedades mecánicas y microestructurales de los recubrimientos en función de la temperatura así como al coeficiente de fricción. Adicionalmente, los valores de coeficiente de desgaste obtenidos muestran la relación existente entre las partículas cerámicas de alúmina presentes sobre la resistencia al desgaste de los depósitos a diferentes cargas aplicadas.

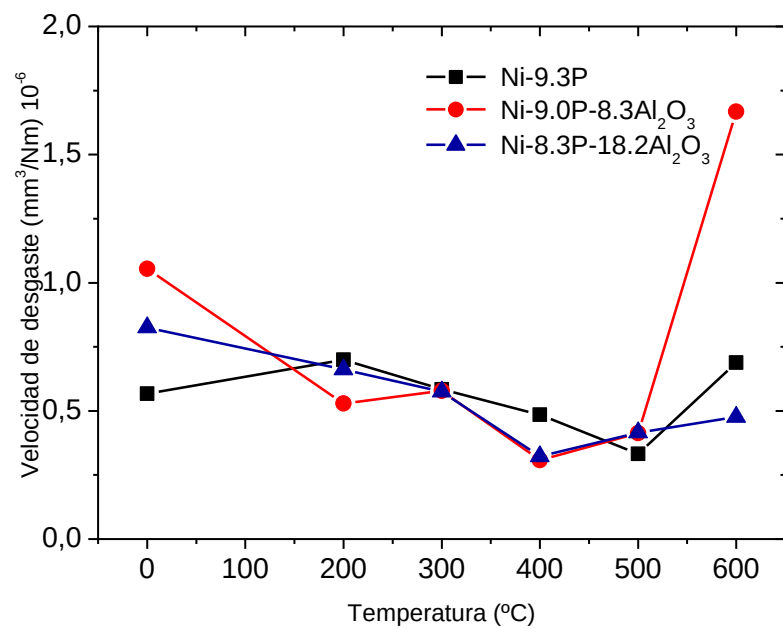
En general las curvas obtenidas muestran que no existe un efecto significativo en los valores de coeficiente de desgaste con respecto al incremento de carga aplicada, sin embargo el incremento del contenido de partículas cerámicas en la matriz metálica tienden a disminuir los valores de coeficiente de desgaste es decir disminuye la velocidad de desgaste de los depósitos, efecto que se observa con mayor intensidad a la temperatura de 400 °C, temperatura a la cual los depósitos obtienen la mayor dureza como se reporto en el capítulo de caracterización. Se ha confirmado que la intensidad del desgaste disminuye de un alto nivel a un bajo nivel al disminuir la rugosidad de la superficie y la dureza del material, debido a la transición en el mecanismo de desgaste de uno predominantemente de microcorte a uno predominantemente de microsurcamiento. Tal como lo reporta Hiratzuka [176] en donde comenta que el factor de desgaste es directamente proporcional al valor del coeficiente de fricción y a la temperatura de tratamiento térmico, sin embargo contrario a lo reportado, en este trabajo, los depósitos ternarios de mayor rugosidad presentan los valores de coeficiente de fricción más bajos, debido principalmente a la presencia de partículas cerámicas de elevada dureza las cuales actúan como barrera a la deformación así como también disminuyen el área real de contacto entre el par de deslizamiento.



a)



b)

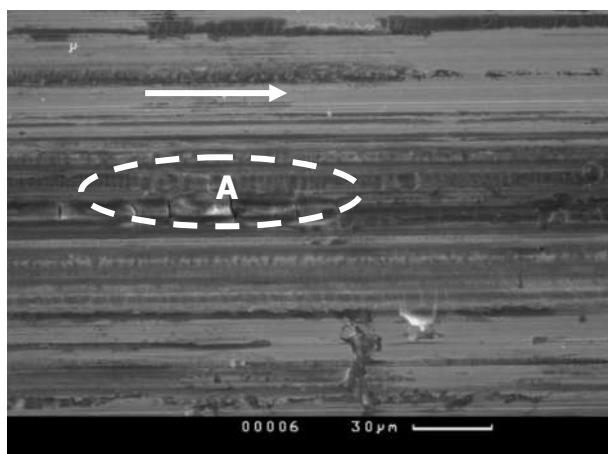


c)

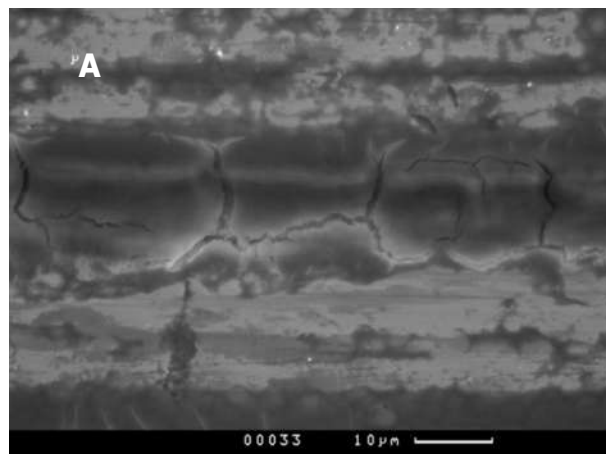
Figura 6.4 Comportamiento del coeficiente velocidad de desgaste, K , de depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ respecto a la temperatura de tratamiento térmico a diferentes cargas a) 5N, b) 10N, c) 15N

6.3 Mecanismo de desgaste de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃

La micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la superficie dañada del sustrato de acero O1 por desgaste adhesivo debido al contacto por deslizamiento (500m) del acero O1 y la contraparte de bolas de α -alúmina sin ninguna lubricación ensayado a una carga de 5N a velocidad de 0.08 m/s, se muestra en la figura 6.5a. La morfología que presenta la huella de desgaste evidencia una superficie severamente rayada y agrietada, que de acuerdo al análisis EDX (figura 6.5c) realizado en la zona agrietada (zona A) se observa que está constituida principalmente de una capa compacta y frágil de óxido de hierro, que se genera como consecuencia de la aglomeración y compactación de partículas de desgaste (debris) generadas durante el ensayo por la deformación plástica y fractura de las asperezas de las superficies durante el contacto, las cuales se adhieren a la superficie formando aglomeraciones de debris desprendido a lo largo de toda la huella con un espesor de 20 μ m aproximadamente, como se observa en la imagen 6.5b.



a)



b)

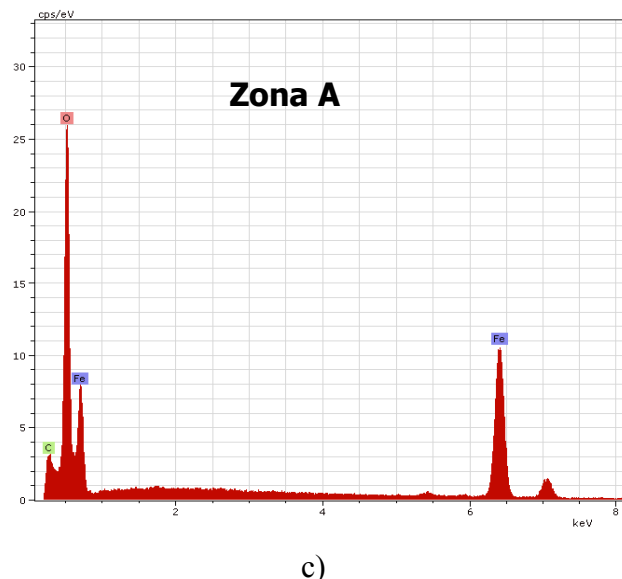
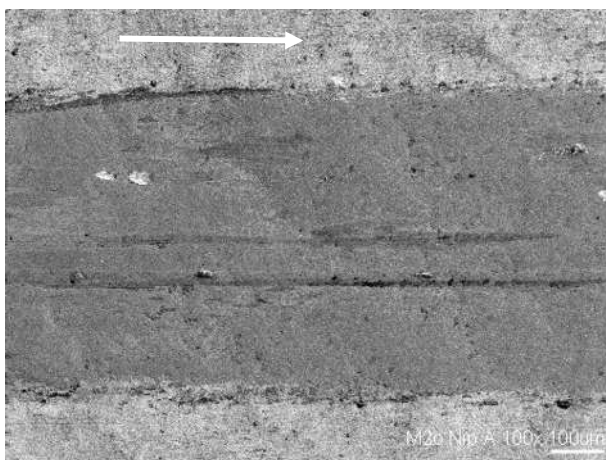


Figura 6.5 Huella de desgaste del sustrato de acero O1 (a-b) y análisis EDX de la región A (c).

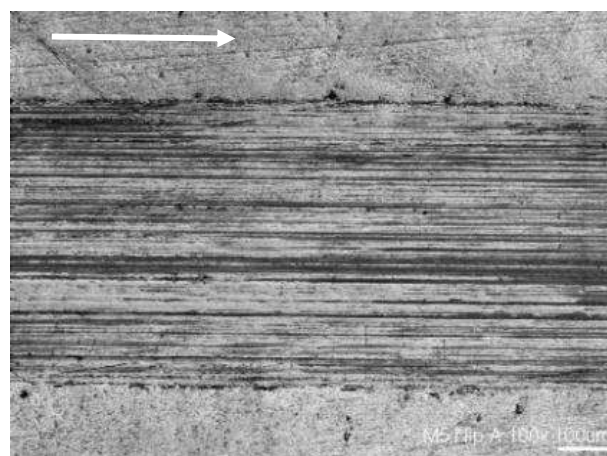
En contraste la micrografía MEB del depósito binario Ni-9.3P obtenida a las mismas condiciones de ensayo que la superficie del acero O1, mostrada en la figura 6.6a exhibe una superficie más suave y homogénea con la presencia de surcos que se forman durante el deslizamiento del par tribológico disímil en dureza, lo que hace suponer pérdida de material por abrasión que genera el pulido y la deformación plástica de la superficie de los depósitos, no obstante la superficie no es excesivamente rallada indicando un mecanismo de desgaste abrasivo moderado que se genera por el flujo plástico de la superficie más suave. Es importante mencionar, que a estas condiciones de procesamiento térmico, la microestructura del depósito Ni-9.3P no ha alcanzado su máxima dureza puesto que es preferencialmente amorfa.

La formación de partículas de desgaste durante el ensayo, puede producir desgaste abrasivo de tres cuerpos generado por un mecanismo de arado. Esto se evidencia en la micrografía de la figura 6.6b correspondiente a la huella de desgaste del recubrimiento Ni-9.3P a una carga de 15N, donde las regiones más claras corresponden a un desgaste de la superficie por abrasión o arado de las partículas, que causa deformación plástica y remoción de material produciendo surcos en la superficie. La presencia de rayas en el camino de desgaste es característica de la generación de partículas de desgaste (*debris*) durante el contacto entre superficies, generando un contacto de abrasión de dos cuerpos que resulta en un contacto más severo para la superficie metálica [177,178], debido a esto se obtiene la formación de surcos más definidos y anchos que

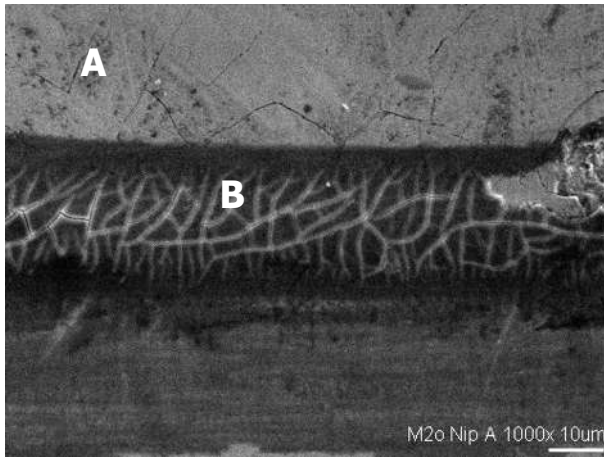
corresponden a mayor deterioro superficial generado por desgaste abrasivo. Este mecanismo de desgaste es similar en todos los depósitos Ni-P. En general el daño superficial para este tipo de depósitos es por abrasión. Sin embargo, también se hace presente el desgaste triboquímico que se genera por la acción de la fricción entre el par tribológico y el incremento “in situ” de la temperatura superficial que modifica la cinética de reacción de algunos óxidos. El análisis más detallado de los surcos generados por abrasión (figura 6.6c) exhiben la presencia de una zona de diferente contraste que presenta múltiples grietas, lo que hace suponer la presencia de una capa triboquímica que se forma durante el deslizamiento; los análisis EDX realizados en esta zona (figura 6.6c-d) confirman con la presencia de Al, Ni y O que durante el deslizamiento de las superficies en contacto se genera transferencia de material de la contraparte de alúmina que se supone se mezcla con el debris del recubrimiento Ni-3P generado durante el deslizamiento, formando una capa en la zona de contacto, lo que modifica la interacción entre los dos cuerpos. El debris o partículas de desecho de la matriz metálica reaccionan con el ambiente, oxidándose y por la acción de la contraparte se compacta, formando una delgada capa en la región de contacto, que protege al recubrimiento de sufrir un desgaste severo. [179,180]



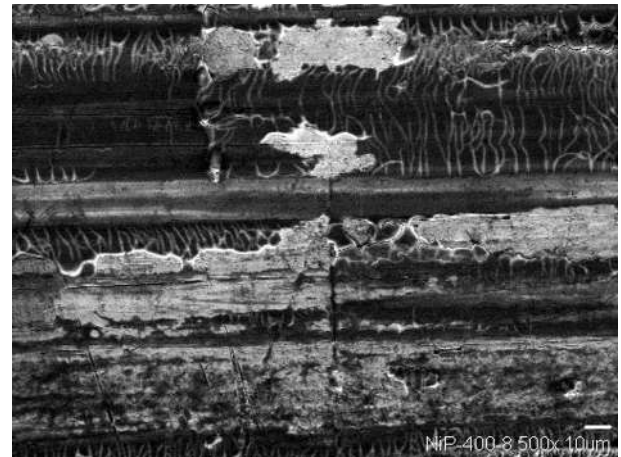
a)



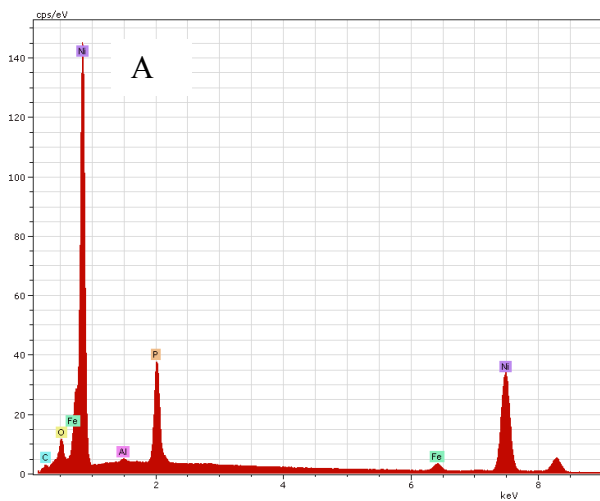
b)



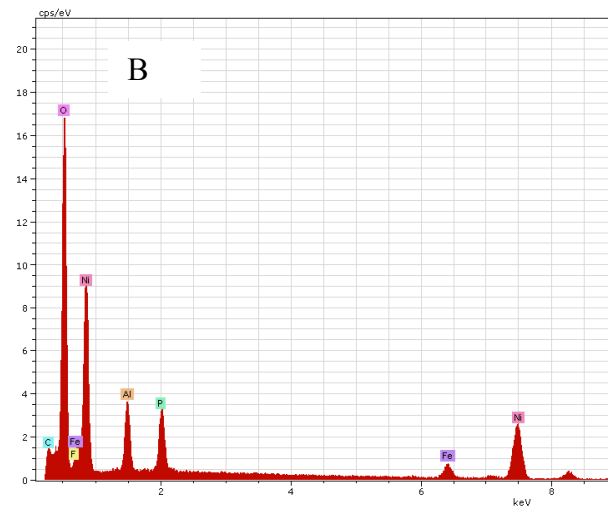
c)



d)



e)



f)

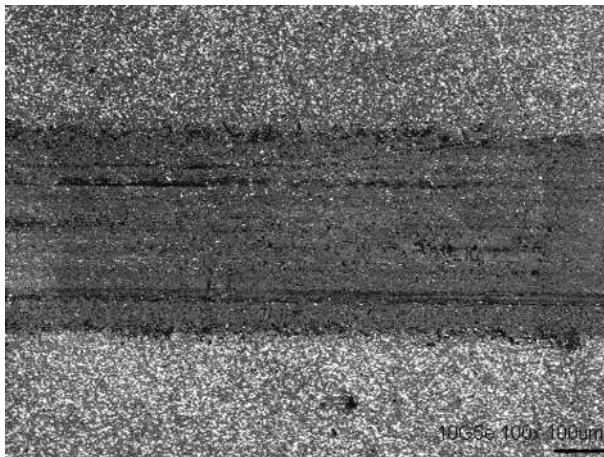
Figura 6.6 Huella de desgaste del depósito Ni-9.3P a : (a y c) 5N, (b y d) 15N y (e y f) análisis EDX de las zonas A y B de la figura (c)

La presencia de las partículas de alúmina y la aplicación de tratamientos térmicos eleva en gran proporción la dureza superficial de los depósitos ternarios Ni-P-Al₂O₃. Lo que incrementa la resistencia de la película a ser desgastada y disminuye por lo tanto la pérdida de material especialmente en películas tratadas térmicamente a 400 °C. La figura 6.7 muestra zonas desgastadas del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ empleando cargas de 5 y 15N, a una distancia de deslizamiento de 500 m, en general se observan superficies de elevada resistencia al desgaste bajo las condiciones empleadas, así mismo se observa la presencia de surcos abrasivos de tamaño similar al de las partículas cerámicas empleadas por lo que se sugiere que durante el deslizamiento de la contraparte se lleva a cabo el desprendimiento de partículas cerámicas que

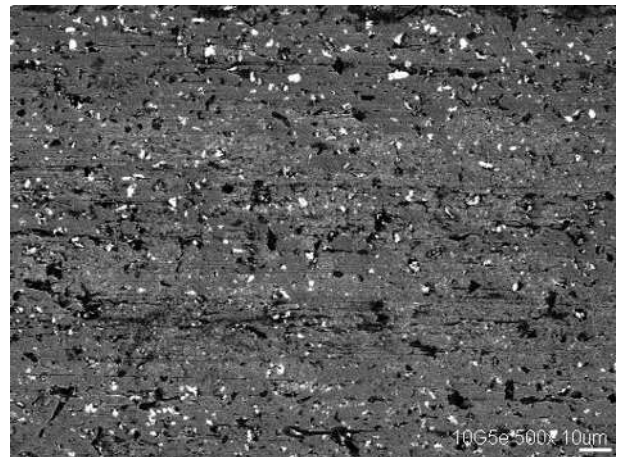
actúan como partículas abrasivas en el área de contacto o en la contraparte de alúmina generando la formación de surcos o rayaduras en la superficie de los depósitos [181].

El desgaste oxidativo se caracteriza por una superficie desgastada y la presencia de una película de óxido sobre la superficie. Debido a que el área de contacto es menor en el par deslizante por el incremento en la rugosidad de la superficie, la cantidad de óxido formado es menor en comparación con los depósitos Ni-9.3P, presentándose solo en la periferia de los surcamientos formados por abrasión.

La presencia de las partículas cerámicas no afecta la formación del óxido tal como lo reporta Aslayan [182], por lo tanto el mecanismo de desgaste que predomina en los depósitos ternarios es el desgaste abrasivo, lo que es afín a lo reportado por Shrestha [183] y Y.Y.Liu [184] quienes mencionan que los mecanismos más comunes en este tipo de depósitos son: desgaste abrasivo y desgaste por adhesión por la diferencia de dureza entre la contraparte de alúmina y los depósitos.



a)



b)

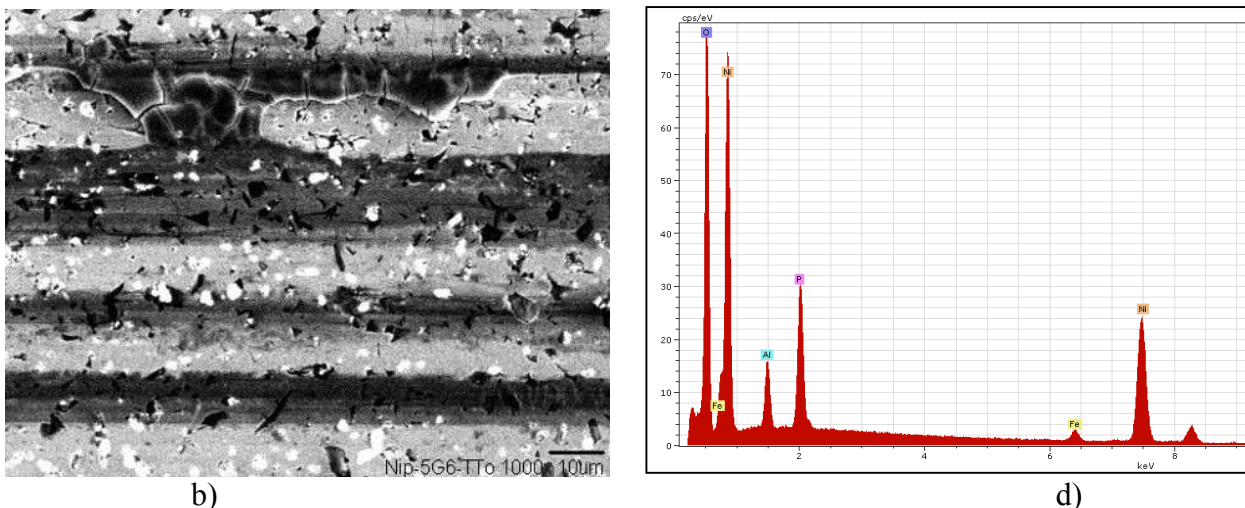


Figura 6.7 Huella de desgaste del depósito Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ a: (a-b) 15N y (c) detalles de la figura 6a y d) EDX de la fig 6c

Las figuras 6.8a y 6.8b muestran las huellas de desgaste generadas en sustratos recubiertos con depósitos Ni-9.3P y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ tratado térmicamente a 400°C, es evidente que el mecanismo que predomina es por abrasión causada por las asperezas del pin de alúmina. Algunas grietas paralelas se observan en la periferia de los surcos, perpendiculares a la dirección de deslizamiento.

La presencia de grietas ha sido reportada por diversos autores en depósitos tratados térmicamente [185] debido a la aplicación de carga y el movimiento de deslizamiento. Ahora bien, el incremento en la dureza superficial logra la disminución del área de contacto real y del índice de desgaste, sin embargo, también se disminuye la ductilidad y se incrementa la concentración de esfuerzos. Las grietas generadas en materiales cristalinos son características de un material de baja ductilidad sin embargo a pesar de que se ha reportado que la falla de un recubrimiento frágil se debe por la propagación de las grietas en la matriz metálica, en los recubrimientos evaluados no se observa el desprendimiento ni delaminación de material a lo largo de los surcos de abrasión en la imagen del depósito binario Ni-9.3P, confirmando la excelente adhesión de los recubrimientos con el sustrato de acero.

En el caso de los recubrimientos ternarios de acuerdo a las micrografías se encuentran en la región elástica cuando se aplica carga durante el proceso de desgaste puesto que no se encontró la

formación de grietas, sin embargo se observa el desprendimiento de partículas cerámicas que incrementan la acción abrasiva en los depósitos (figura 6.8b).

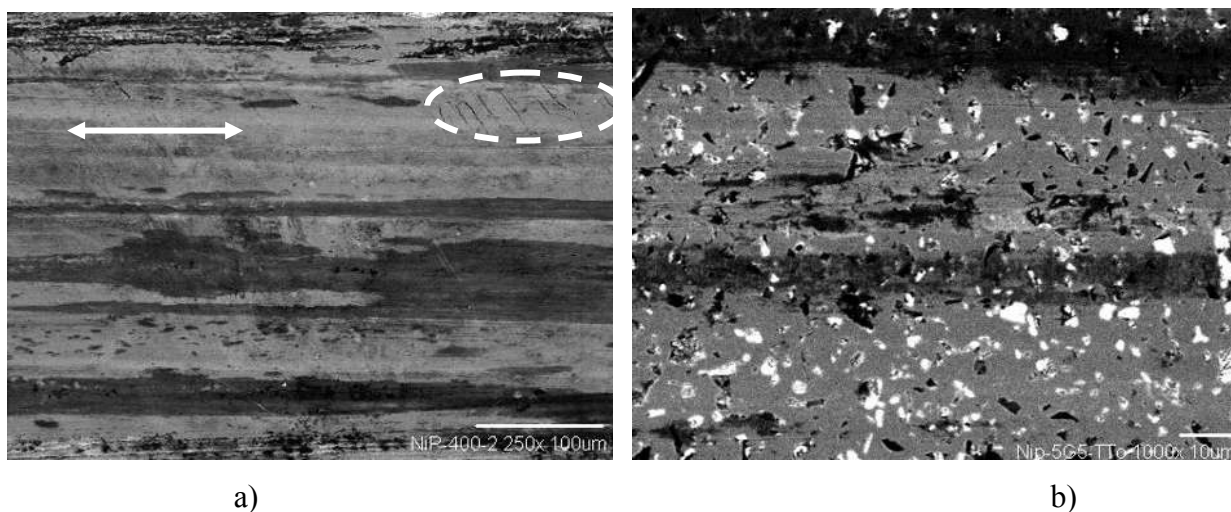
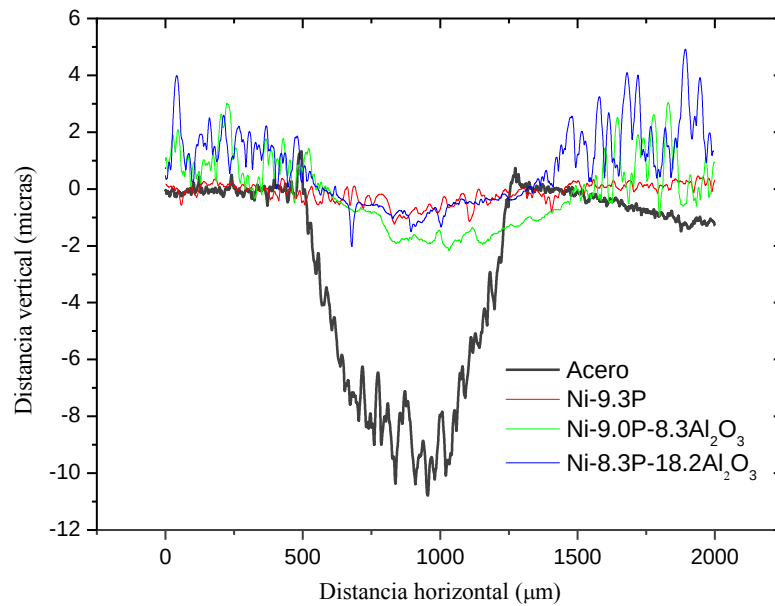


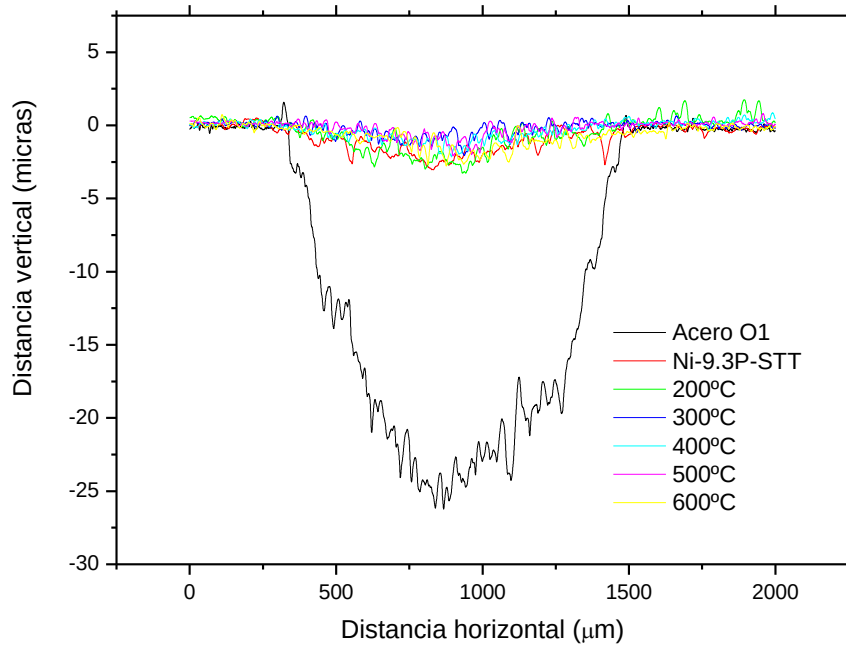
Figura 6.8 Superficie desgastada de los depósitos Ni-9.3P (a) y Ni-9.0P-8.3Al₂O₃ (b)

Finalmente, el desgaste generado en la superficie de los depósitos fue caracterizado por la profundidad de las huellas de desgaste generadas en la superficie de los sustratos, la figura 6.9a y 6.9b muestran la comparación de la profundidad de las huellas de desgaste obtenidas a una distancia de deslizamiento de 500 m aplicando cargas de 5 y 10N en sustratos de acero O1 y en sustratos recubiertos con los diferentes depósitos evaluados en su condición preferencialmente amorfa (sin tratamiento térmico). Primeramente se observa que en general el ancho de los surcos generados por abrasión es aproximadamente 1000μm. Es evidente el deterioro en la superficie de los sustratos de acero sin recubrir, mostrando surcos hasta de 10 μm de profundidad aplicando una carga de 5N y de hasta 25 μm cuando la carga se incrementa a 15N. En contraste, la profundidad de las huellas de desgaste de los sustratos recubiertos con depósitos binarios o ternarios Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ es menor a 2μm de profundidad. Los perfiles obtenidos correspondientes a los depósitos ternarios muestran en la periferia una línea ruidosa debido a que la rugosidad de los depósitos es mayor por la presencia de las partículas irregulares de alúmina en la matriz metálica de los depósitos, sin embargo ambos depósitos presentan perfiles de la huella de desgaste similares, los cuales muestran que durante el deslizamiento de la superficie y la contraparte de alúmina existe desprendimiento y fragmentación de partículas cerámicas

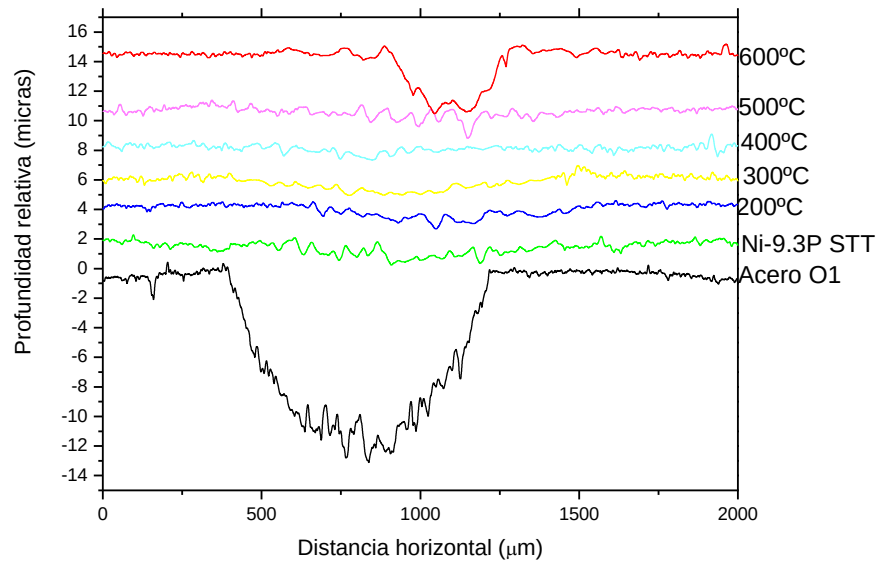
generando desgaste abrasivo en la superficie tal como se observó en el análisis de los sustratos por microscopia electrónica de barrido. Así mismo la irregularidad de la superficie de los surcos indica que ocurrió adhesión entre el pin y la superficie de los sustratos formando una capa que modifica el comportamiento al desgaste de los recubrimientos como se menciona con anterioridad. Complementariamente, la figura 6.9c exhibe la relación existente entre la resistencia al desgaste y la temperatura de tratamiento térmico.



a)



b)



c)

Figura. 6.9 (a y b) perfiles observados de la huella de desgaste de los diferentes depósitos a 5 y 15N; c) perfiles del depósito Ni-9.3P a diferente temperatura de tratamiento

En conformidad con los resultados obtenidos de dureza y coeficiente de fricción, el incremento progresivo de ésta propiedad alcanza su máximo a una temperatura de 400°C en donde se obtiene la menor profundidad de la huella de desgaste para los diferentes tipos de depósitos. Sin embargo,

para los sustratos tratados térmicamente por encima de esta temperatura el desgaste es más severo debido al reblandecimiento de los depósitos por el sobre envejecido de la matriz Ni-P, que genera el crecimiento de fosfuros y por lo tanto las huellas de desgaste incrementan su profundidad hasta 4 μ m.

CONCLUSIONES

A continuación se enlistan las conclusiones del trabajo siguiendo el mismo orden de la discusión de los resultados experimentales.

-Se logró la depositación uniforme y homogénea de películas binarias Ni-9.3%P y películas ternarias Ni-P-Al₂O₃ sobre sustratos de acero O1 y API X-52, empleando una técnica de depositación autocatalítica. Alimentando diferentes cantidades de alúmina en el orden de 5, 10, 15 y 20 g/L en la solución electrolítica, se logró obtener depósitos con una concentración de Al₂O₃ de 8.3, 18.2, 14.6 y 10.1 % volumen, con contenidos de fósforo de 9.0, 8.3, 7.9 y 7.3% peso respectivamente.

-La concentración crítica de partículas de alúmina en el baño electrolítico es de 10g/L; después de esta cantidad, disminuyen las partículas retenidas debido a que la distancia entre partículas en solución disminuye, lo que favorece la agrupación o formación de aglomerados de partículas.

-La estructura que presenta este tipo de depósitos en la condición de recién depositados es una mezcla preferentemente amorfa; este perfil amorfo no se ve alterado por el contenido de cerámicos dispersos en los depósitos. Después de la aplicación de un tratamiento térmico de 400°C/1hr se observó la formación de fases cristalinas de Ni y Ni₃P.

-La presencia de partículas irregulares de alúmina embebidas en la matriz metálica incrementan la rugosidad superficial. La rugosidad de los depósitos Ni-P de R_a=56.9 nm incrementa hasta en un 58.5% y 110.5% la rugosidad de la superficie en los depósitos con 8.3 y 18.2 % volumen, respectivamente.

-El espesor de los depósitos Ni-P oscila en un rango de 6-7 μm para una sola etapa de metalizado y de 24-25μm para aquellos con cuatro etapas de metalizado. La adición de partículas aumenta hasta 28μm el espesor máximo para depósitos con 18.2 %vol de cerámicos.

-La adhesión de los depósitos fue estimada bajo la norma VDI 3198 de forma cualitativa, resultando en películas con un alto grado de adhesión e integración al sustrato; no se observó desprendimiento y/o agrietamiento del recubrimiento antes y después de ser tratados térmicamente.

-Estudios de microscopia electrónica de transmisión (MET) y rayos X de haz rasante revelaron el carácter semicristalino de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ en la condición de recién depositados, identificando la presencia de la fase Ni₃P en los depósitos Ni-P, mientras que en los depósitos Ni-P-Al₂O₃ se identificó además la presencia de las fases cristalinas Ni₅P₂, Ni₁₂P₅ y Ni hexagonal. Se encontró que las partículas cerámicas acortan el tiempo de inducción para la cristalización y por lo tanto el grado de amorfización de los recubrimientos. Esto se debe a que la aleación metaestable no requiere formar sus propios núcleos, pues las partículas de alúmina proporcionan su superficie como nucleante reduciendo la barrera de energía necesaria para el proceso.

-Estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) condujeron a estimar las transformaciones en estado sólido en función de la temperatura. Los termogramas exhiben dos transformaciones exotérmicas; la primera en el intervalo de temperatura de 180-220°C, que de acuerdo a la literatura se asocia con la precipitación de fosfuros de níquel ricos en fósforo; mientras que el segundo pico exotérmico se presenta en un intervalo de temperaturas de 320- 350°C, que de acuerdo a análisis de DRX, se asocia a la aparición de fases cristalinas termodinámicamente estables de Ni y Ni₃P.

-Se incrementó la dureza del acero grado herramienta 01 desde 245 HV hasta un valor máximo de 1663 HV, para sustratos metalizados con recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ con y sin tratamiento térmico, por efecto de la precipitación de compuestos duros como Ni₃P y Ni₁₂P₅ en la matriz de níquel cristalino. Los recubrimientos más duros se obtuvieron a 400 °C en tiempos cortos de procesamiento de 1 hora.

-Las fases Ni₃P y Ni₁₂P₅ formadas durante el tratamiento térmico actúan como endurecedores de la película. Sin embargo, a medida que estos precipitados crecen, son responsables directos de la disminución de la microdureza cuando aumenta la temperatura de tratamiento por arriba de los 400 °C por un efecto de sobre envejecido.

-Del análisis de las curvas de polarización de los experimentos de corrosión efectuados en agua de mar sintética se desprende que los valores de potencial de corrosión E_{corr} del acero base son más negativos con respecto a los obtenidos en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente, en medios ácidos y alcalinos. De manera general, se observó menor reactividad química en medios ácidos a pesar de que no se presenta el fenómeno de pasivación. En orden descendente, la resistencia a la corrosión se presentó en el orden Ni-9.3P, Ni-P-Al₂O₃, base API X-52, donde el contenido de alúmina disminuye la resistencia a la corrosión de los depósitos ternarios. La disminución en la resistencia a la corrosión se debe principalmente al incremento en la formación de celdas activas/pasivas por la presencia de precipitados de Ni, Ni₃P y Al₂O₃, las cuales aceleran el ataque agresivo del medio salino

-La respuesta electroquímica de los depósitos Ni-P-Al₂O₃ está influenciada por la presencia de las partículas cerámicas y depende de la cantidad de cerámico retenido en el depósito, provocando la disminución en las propiedades de resistencia a la corrosión, comportamiento que se atribuye principalmente a la heterogeneidad de la superficie, así como al incremento de precipitados cristalinos por la presencia de partículas de alúmina (Ni₃P, Ni₅P₂, Ni₁₂P₅), distribuidos en la matriz amorfa que implican una mayor presencia de límites de grano que amplifican las zonas susceptibles a la corrosión.

-Los resultados obtenidos de la simulación de los espectros de impedancia a potencial abierto confirman que la presencia del depósito Ni-P binario y/o ternario Ni-P-Al₂O₃ mejoran significativamente, las propiedades de resistencia a la corrosión en la superficie del acero base, los cuales actúan como una barrera que no permite la difusión del oxígeno hacia el sustrato, así como también por su naturaleza preferencialmente amorfa que se encuentra limitada de zonas de alta energía como lo son los límites de grano. Así mismo, se observó que la aplicación de tratamientos térmicos en los depósitos binarios Ni-P mejora considerablemente la resistencia a la corrosión, especialmente a elevadas temperaturas de tratamiento, debido al arreglo atómico logrado por la temperatura que incrementa el grado de densificación, disminuyendo la porosidad, así también se logra la relevación de esfuerzos residuales presentes. Efecto que se ve con mayor intensidad en medios alcalinos.

-En general, los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ cristalinos presentan menor reactividad química que en condición amorfa, fenómeno que se confirma en el incremento del valor de la resistencia a la transferencia de carga (Rct) en los sustratos recubiertos tratados térmicamente a temperaturas por arriba de los 400°C, así como el potencial de corrosión más noble y el valor más pequeño de densidad de corriente (i_{corr}). Esto se debe principalmente a que a esa temperatura se tienen superficies más densas y homogéneas que actúan como barreras y no permiten el paso del oxígeno a la superficie del acero.

-De acuerdo a las imágenes obtenidas por MEB se observa que el tipo de corrosión que se presenta es el modo de corrosión por picadura la cual representa la forma más común de corrosión en los metales. Esta forma de corrosión se caracteriza por un intenso ataque localizado en grietas expuestas a agentes corrosivos como los compuestos clorados. Sin embargo, no se identificaron productos de corrosión por medio de la técnica DRX.

-La presencia de películas binarias y ternarias, Ni-P y Ni-P-Al₂O₃, con y sin tratamiento térmico reduce la velocidad de desgaste de una a dos órdenes de magnitud del acero base; esta condición es favorecida a temperatura de tratamiento térmico de 400°C debido a la precipitación de fosfuros de níquel del tipo Ni₃P que incrementan la dureza superficial de los depósitos.

-Se obtuvieron valores de coeficientes de fricción (COF) en un rango de 0.40, 0.44 y 0.45 para todos los depósitos evaluados Ni-9.3P, Ni-9P-8.3Al₂O₃ y Ni-8.3P-18.2Al₂O₃ respectivamente. Se observó que los valores de COF disminuyen ligeramente con la temperatura de tratamiento térmico, obteniendo el valor de COF menor a los 400°C, lo cual se asocia con la mayor uniformidad que presentan los depósitos por el arreglo atómico generado y la disminución de la porosidad durante el proceso de cristalización. Sin embargo estos valores se incrementan después de los 500 °C en donde existe una transición en el mecanismo de desgaste de ligero a severo debido al sobreenviejado de los depósitos.

-Se determinó a partir de las huellas de desgaste que el mecanismo de desgaste que predomina en los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ es del tipo abrasivo.

TRABAJOS FUTUROS

La investigación realizada en la presente Tesis Doctoral ha permitido desarrollar recubrimientos de níquel del tipo Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ por el proceso de depositación autocatalítica, sobre sustratos de acero O1 y API X-52, así como también evaluar el efecto de los recubrimientos sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste en función de la microestructura y propiedades de los materiales obtenidos.

Sin embargo, el propio desarrollo de este trabajo ha planteado nuevas líneas de investigación en las que continuar trabajando. Así, entre los posibles estudios futuros, pueden tener especial interés:

1. Ampliar el estudio de resistencia a la corrosión, empleando técnicas de espectroscopia de impedancia química (EIS), así como también de ruido electroquímico para determinar y confirmar el mecanismo de corrosión en los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃.
2. Reducir el tamaño de las partículas cerámicas de alúmina empleadas, a escala nanométrico para incrementar las propiedades de resistencia al desgaste y corrosión con respecto al tamaño de partícula (5 μm) empleado en esta investigación.
3. El empleo de partículas de grafito ha sido ampliamente utilizado debido a sus propiedades de lubricación natural. Por lo que sería una opción el empleo de dichas partículas en los recubrimientos obtenidos para lograr un incremento en las propiedades de resistencia al desgaste.

ANEXO A

TÉCNICAS PARA LA MEDICIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

El estudio electroquímico de la corrosión para la determinación de la velocidad de corrosión de un material en un medio electrolítico se realiza mediante el análisis de curvas de polarización anódica y catódica obtenidas mediante extrapolación de Tafel. En forma experimental requiere de la medición de los potenciales aplicados (E) contra las corrientes obtenidas (I) para analizar posteriormente las graficas de las curvas de polarización. Las graficas son representadas por el logaritmo de la densidad de corriente ($\log i$) vs el potencial del electrodo (E).

El método de extrapolación de Tafel se basa en la relación lineal existente entre el sobre potencial (η) y la densidad de corriente (i). Este método extrapola la región lineal (zona tafeliana) encontrada en las zonas anódicas y catódicas, hasta un valor de sobrepotencial igual a (E), obteniéndose los valores de las constantes de Tafel anódicas y catódicas (β_a y β_c) respectivamente. Posteriormente se realiza la intersección con el eje correspondiente a la densidad de corriente, obteniendo en ese punto de intersección el valor de la corriente de corrosión (i_{corr}) tal y como se muestra en la figura A1.

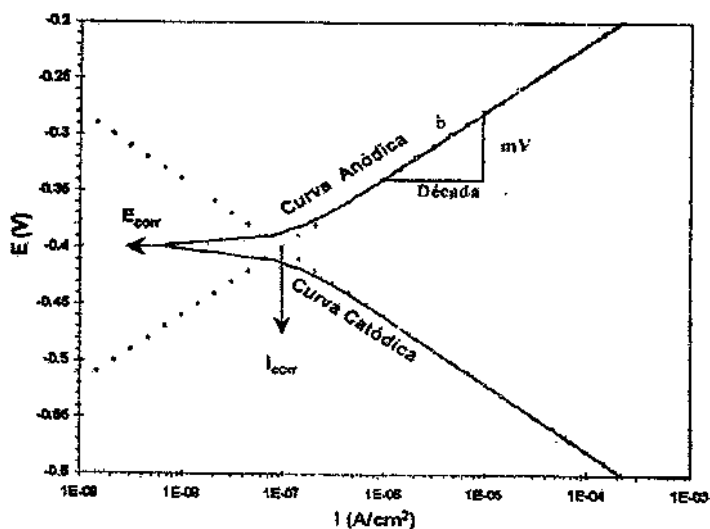


Figura A1 Método de extrapolación de Tafel.

A.1 Curvas características de pruebas de potenciodinámicas de corrosión.

La figura A2 ilustra las curvas características que podemos encontrar en la región anódica, en los ensayos electroquímicos. Las posibilidades que se pueden encontrar son las siguientes:

- 1) Disolución anódica: Cuando el metal se disuelve completamente sin formar capas pasivas
- 2) Cuando el metal forma una capa pasiva. Si esta capa se rompe se pueden formar picaduras a potenciales superiores.
- 3) Cuando el metal presenta un pico activo-pasivo y posteriormente forma una capa pasiva. Si esta capa se rompe se pueden formar picaduras a potenciales superiores.
- 4) cuando el metal no forma capa pasiva sino más bien una capa semi-pasiva que permite la velocidad de disolución a una cierta velocidad.

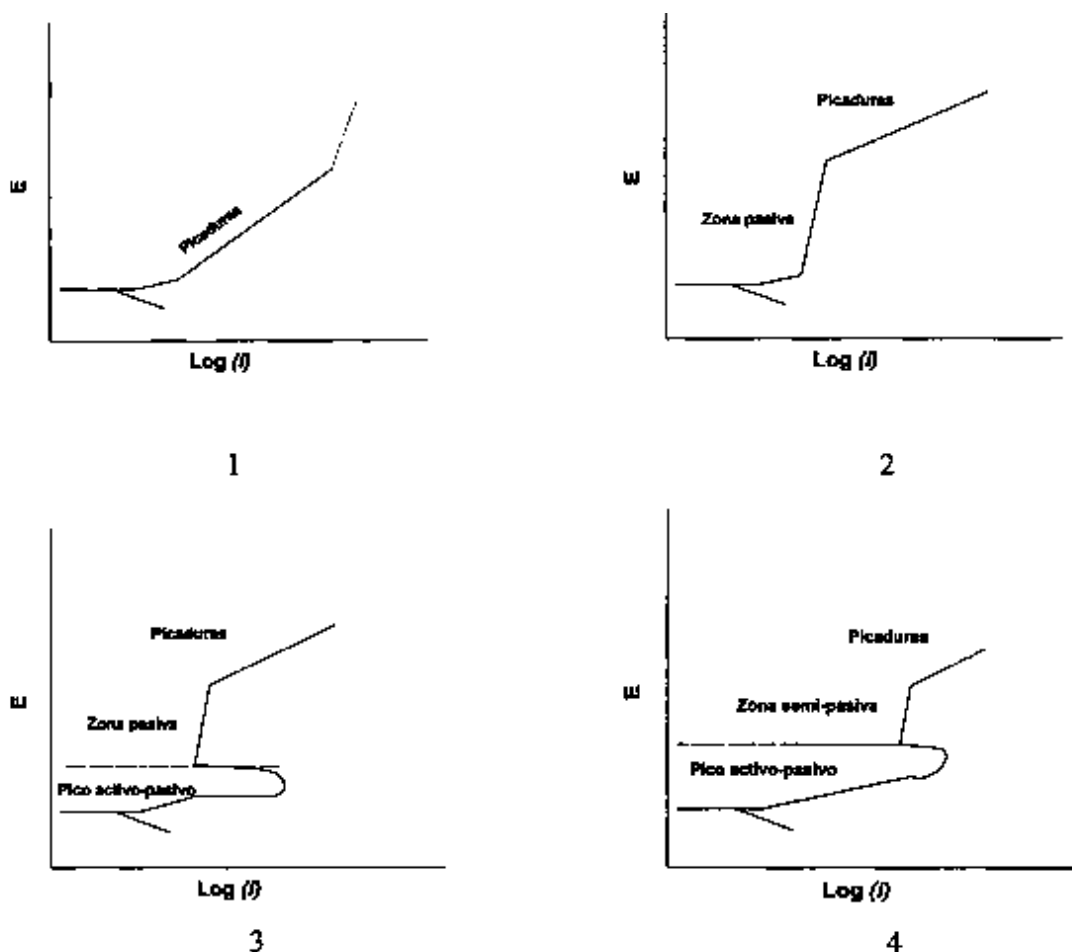


Figura A2 Curvas características de los posibles casos en la región anódica

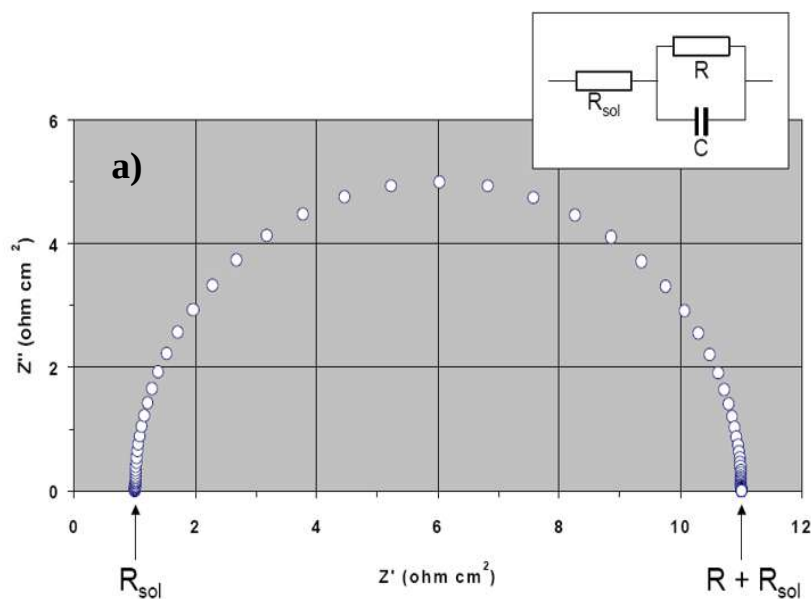
A.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA), en la cual se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias, por lo que la relación entre el potencial aplicado y la corriente resultante se conoce como Impedancia (Z), la cual es similar a una relación resistencia-corriente-potencial de un circuito CD.

A.2.1 Presentación de datos

Los datos obtenidos en los ensayos EIS, son reportados generalmente de dos formas:

- Diagrama de Nyquist, también es conocido como gráfico en plano complejo y corresponde a graficar Z'' Vs Z' . (Fig 2a)
- Diagrama de Bode, es la representación de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:



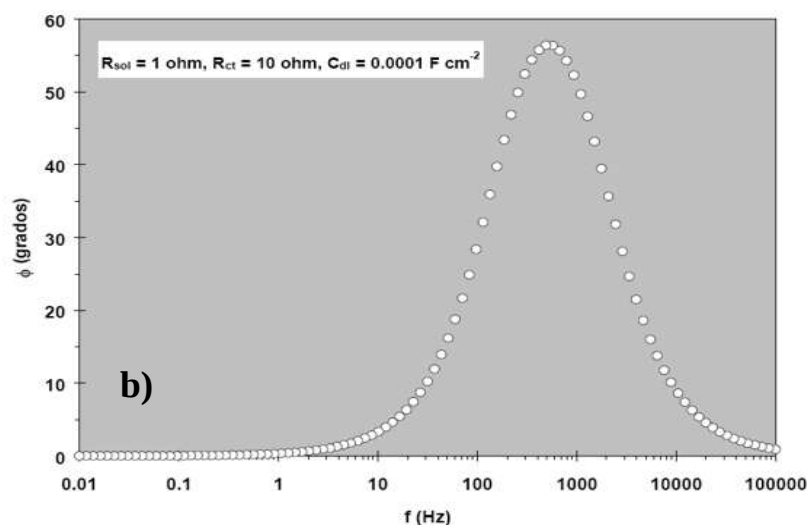


Figura A.3 Diagramas de Nyquist (a), diagramas de Bode en función de $|Z|$ (b).[186]

A.2.2 Análisis de resultados

El análisis de la información generada por la técnica EIS depende como en la mayoría de las técnicas electroquímicas, del tipo de información que se requiera; dos tipos de análisis pueden considerarse:

- Inspección de los gráficos en donde se analiza el diámetro del semicírculo y el ángulo de depresión presentado, esta forma de evaluación se utiliza, preferencialmente, cuando la velocidad de corrosión es el parámetro de interés, sin embargo no es el más recomendado para cuando se requiere de un estudio más profundo.
- Ajuste de los datos obtenidos, a la respuesta de simulación de circuitos equivalentes (combinación de elementos pasivos eléctricos (resistencias, capacitancias, inductores, etc) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión). En donde parámetros tales como la resistencia a la transferencia de carga, la capacitancia de la doble capa quedan explícitos.

REFERENCIAS

-
- [1] RIEDEL W. Electroless Nickel Plating, ASM International Finishing Publications, 1991.
- [2] Metals Handbook Vol. 5 Surface cleaning, finishing, and coating, 9a ed. ASM 1994.
- [3] MALLORY G.O, HADJU J.B. Electroless Plating Fundamentals and Applications. ASM and American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [4] OHNO I, O WAKABASHAYHI AND S. HARUYAMA. Electrochemistry of electroless plating. Journal of Material Science. Engineering. 146 A, 29-33, 1991.
- [5] OHNO I, HARUYAMA S. Measurement of the instantaneous rate of electroless plating by electro chemical method. Surface Technology 13: 1-15, 1981.
- [6] OHNO I, WAKABAYASHI O, HARUYAMA S. Anodic oxidation of reductants in electroless plating. Journal of Electrochemistry Society, 132: 2323-2330, 1985.
- [7] DENG H. AND MOLLER P. Effect of the Substrate Surface Morphology on the Porosity of Electroless Nickel Coatings, Trans. Inst. Metal Finish., 71, 142-148, 1993.
- [8] NASF Microplating Inc. www.microplating.com
- [9] Technocrom international, specifications of nickel and chromium hard. 1990.
- [10] BARKER D. Electroless Deposition of Metals, Trans. Inst. Metal Finishing, 7, 121. 1993.
- [11] GAWNE D. T. AND MA U. Structure And Wear of Electroless Nickel Coatings , Mater. Science and Technology 3, 228-238, 1987.
- [12] GEMMLER A., ZBOLCH T., GUT H., AND KELLER W. Mechanism of Electroless Nickel Deposition and Its Utilization in Expert Systems, Proc. 77th AESF Annual Tech. Conf., Boston, MA, 595-608, 1990.
- [13] FIELDS W AND ZICKEARFF J.R., Electroless, Publication of ASM committee on EN-plating, 1984.
- [14] S. Q. JIANG, C. W. KAN, C. W. M. YUEN, W. K. WONG, Electroless nickel plating of polyester fiber, Journal of Applied Polymer Science 108 (4), 2630–2637, 2008.
- [15] M. MENNINGEN, Metallic wear resistant coatings for carbon fibre epoxy composite rolls, Surface and Coatings Technology 71, 208-214, 1995.
- [16] S. B. SHARMA, R. C. AGARWALA, V. AGARWALA Characterization of carbon fabric coated with Ni-P and Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃ by electroless technique, Journal of materials science 37, 5247 – 5254, 2002.

-
- [17] JING-FA Progress in design of new amorphous alloy catalysts, *Catalysis Today* 51, 113-125, 1999.
- [18] T.OSAKA, Y.OKINAKA, Electroless Deposition Process, *Advances in Electrochemical Science and Engineering Vol.3*, Ed H.Gerischer, C.W.Tobias, 1990.
- [19] CHAO-CHI JAIN, SHIUAN-SHENG WANG, TUNG-HAN CHUANG AND SANG-RAY YANG, Low temperature direct electroless nickel plating on silicon wafer, *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 32(1), 137-140, 2009.
- [20] RAO R. TUMMALA, MARK G. ALLEN AND GEORGE E. WHITE, Electroless Ni-P and Ni-W-P Thin-Film Resistors for MCM-L Based Technologies, *Electronic Components and Technology Conference*, 232-239, 1998.
- [21] R C AGARWALA AND VIJAYA AGARWALA electroless alloy/composite coatings:a review *sadhan* 28A (3-4) , 475–493, 2003.
- [22] GOLDSTEIN A. W., ROSTOKER W., AND REZEK J. Electron Microscope Study Of The Nucleation And Growth Of Electroless Cobalt And Nickel , *Electrochem. Society* 119(12), 1614-1619, 1972.
- [23] Acabados superficiales Berritzen, S.L, Estazinoa, S/n Zubisiki, www.berritzen.com
- [24] KANG-HEON HUR Microstructures and crystallization of electroless Ni-P deposits, *Journal of materials science* 25, 2573-2584, 1990.
- [25] YAMASAKI T, IZUMI, H AND SUNADA H. Microstructure and Fatigue Properties of Electroless Deposited Ni-P Alloys , *Scripta Metallurgica* 15, 177-18, 1981.
- [26] KONSTANTINOV N., ANORG Z.. *Chemie. Phase equilibria in Ni-P (36% at)*, 60, 405, 1908.
- [27] P. SAMPATH KUMAR, Effect of phosphorus content on the relative proportions of crystalline and amorphous phases in electroless Ni-P deposits, *Journal of materials science letters* 13, 671-67, 1994.
- [28] RAY TAHERI Evaluation of Electroless Nickel-Phosphorus (EN) Coatings. Ph.D. thesis. Department of Mechanical Engineering University of Saskatchewan Saskatoon , 2002.
- [29] VAFAEI-MAKHSOOS E., THOMAS E. L., AND TOTH L. E. Electron Microscopy Of Crystalline And Amorphous Ni-P Electrodeposited Films: In-Situ Crystallization Of An Amorphous Solid , *Metallurgical Transactions* 9^a, 1449-1460, 1978.

-
- [30] ZHANG Y.Z. AND YAO M. Studies of Electroless Nickel Deposit With Low Phosphorus Content, *Trans IMF* 77(2), 78-83, 1999.
- [31] HUI.SHENG YU A comparative study on the crystallization behaviour of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits, *Surface and coatings technology* 148, 143-148, 2001.
- [32] SU HOON PARK A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits, *Journal of materials science* 23, 1643-1654, 1988.
- [33] PRIETO GARCÍA FRANCISCO Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de alúmina en recubrimientos de niquelado químico compuesto. *Superficies y Vacío* 18(1), 38-46, 2005.
- [34] J.N BALARAJU effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and coatings technology* 178, 318-326, 2004.
- [35] STAIA, M H PUCHI, E S CASTRO, G RAMIREZ, F O LEWIS Effect of thermal history on the microhardness of electroless Ni-P ,*Thin Solid films*, 355-356, 472-478, 2000.
- [36] H.R.MOLLA, H. MODARRESS, M. ABDOUSS Electroless nickel-phosphorus deposition on carbon steel CK-75 And study of the effects of some parameters on properties of the deposits, *Journal of Coating Technology and Research*, 9(2), 183-188, 2009.
- [37] PAPACHRISTOS, V D PANAGOPOULOS, C N WAHLSTROM Effect of annealing on the structure and hardness of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating, *Materials Science and Engineering A Structural Materials*, 279(1-2), 217-314, 2000.
- [38] K. G. KEONG Hardness evolution of electroless nickel- phosphorus deposits with termal processing, *Surface coating technology* 168, 263-274, 2003.
- [39] M. PALANIAPPA Hardness and structural correlation for electroless Ni alloy deposits, *Journal of Materials Science* 47, 6600-6606, 2007.
- [40] WEI-YUCHEN Crystallization behaviors and micro-hardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr And Ni-P-W deposits on tool steel, *Surfaceand CoatingsTechnology*, 182, 85-91, 2004.
- [41] YI-YING TSAI Thermal stability and mechanical properties of Ni-W-P electroless deposits, *Surface and Coatings Technology*, 146-147, 502-507, 2001.
- [42] YONG-JUN HU, Structure and phase transformation behavior of electroless Ni-W-P on aluminium alloy, *Surface and CoatingsTechnology*, 201, 988-992, 2006.
- [43] W. X CHEN, J.P TU Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating, *Materials letters* 57,1256-1260, 2003.

-
- [44] B. BOZZINI, M. BONIARDI, A. FANIGLIULO Tribological properties of electroless Ni-P/diamond composite films, *Materials research* 36, 1889-1902, 2001.
- [45] ALIREZAEI, SH MONIR VAGHEFI, S M SALEHI, M SAATCHI, A. Effect of alumina content on surface morphology and hardness of Ni-P-Al₂O₃(α) electroless composite coatings.” *Surface and Coatings Technology*. 2004 , v. 184 , n. 2 , p. 170 , 6 p
- [46] FAN-BEAN WU Phase transformation and hardness of the Ni-P-Al ternary coatings under thermal annealing, *Thin Solid Films* 494, 151 – 154, 2006.
- [47] MONIR VAGHEFI, S M; SAATCHI, EBRAHIMIAN-HOSEINABADI, M A Deposition and properties of electroless Ni-P-B₄C composite coatings, *Surface and Coatings Technology* 168(2), 259-264, 2003.
- [48] K. ZANGENEH-MADAR The effect of thermochemical treatment on the structure and hardness of electroless NiP coated low alloy steel, *Surface and coatings technology* 182, 65-71, 2004.
- [49] YATING WU Study of self – lubricant Ni-P-PTFE-SiC composite coating, *Journal of materials science* 22, 2461, 2005.
- [50] A. GAY Characterization and mechanical properties of electroless Ni-P-ZrO₂ coatings, *Surface and Coatings Technology* 202, 1167–1171, 2007.
- [51] A MATTHEWS Tribological coatings: contact Mechanisms and selection, *Journal of Physical Applied* 40, 5463–5475, 2007.
- [52] A. LEYLAND On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* 246, 1–11, 2000.
- [53] YUGANG LIU, K N TANDON Effect of temperature on the wear of an electroless nickel coating under lubricated reciprocating sliding conditions, *Tribology Letters* 2(3), 263-272, 1996.
- [54] JEONG The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P deposits, *Scripta materialia* 48, 1067-1072, 2003.
- [55] Li Wear performance and mechanisms of EN coating under reciprocating sliding conditions, *Journal of materials science* 29, 1462-1470, 1994.
- [56] GAWNE DT, MA U. *Wear* 120, 125–149, 1987
- [57] BRIAN N CHAPMAN, *Science and technology of surface coating*, academic press 1974
- [58] BAUDRAND, D.W. *Metals handbook*. 8th edition ASM, 1978.

-
- [59] PEÑA-MUÑOZ E, BERCOT P, GROSJEAN A, REZRAZI M, PAGETTI J. Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites - Study of some characteristics, Surface and Coatings Technology 107(2), 85-93, 1998.
- [60] JIANG ZHANG GUO, BIN XUO The Study of Electroless Ni-P and Ni-P-PTFE Coating on Steel Tire Mold, J. Key Engineering Materials 501, 316-320, 2012.
- [61] RAMALHO, Friction and wear of electroless Ni-P and Ni-P-PTFE coatings, Wear 259, 828–834, 2005.
- [62] MARLLORY Caracterización tribológica de recubrimientos de níquel químico-teflón obtenidos en un baño con diferentes períodos de envejecimiento, Revista EIA 8, 49-55, 2007.
- [63] Y.S HUANG Development of electroless Ni-P-PTFE-SiC composite coating, Surface and coatings 167, 207-21, 2003.
- [64] XIANGUO Study of corrosion and friction reduction of electroless Ni-P coating with molybdenum disulfide nanoparticles, J. Coat. Technol. Res., 6 (2), 275–281, 2009.
- [65] W. METZER AND T. FLORIAN Metalloberfläche 34, 274, 1974.
- [66] BARBA P. A., MOLERA S. P., GONZÁLEZ M. F., CASTILLO O. P., JIMÉNEZ O., TRUJILLO M., MÁRQUEZ U. E., CERVANTES J., Obtención de Recubrimientos Químicos Compuestos de Níquel con Adición de Partículas de Al_2O_3 ó SiC, SOMIM, MTY NVO LEON, MEXICO, 2010, ISBN: 978-607-95309-8.
- [67] SHARMA SB, AGARWALA RC, AGARWALA V, RAY Dry sliding wear and friction behavior of Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃ composite electroless coatings on aluminium, Materials and Manufacturing Processes 17(5), 637-649, 2002.
- [68] I. APACHITEI A The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic Ni-P and Ni-P-SiC coatings, surface and Coatings Technology 149, 263–278, 2002.
- [69] Y.C.WU Investigation on the Constitution and Mechanical Characteristic of Composite Containing Silicon- Carbide Produced by Electroless Co-deposition, JMEPEG 9, 379-385, 2000.
- [70] W. X CHEN, J.P Tu Tribological properties of Ni-P-multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating, Materials letters 57, 1256-1260, 2003.
- [71] V N REDDY, B RAMAMOORTHY, P KESAVAN NAIR A study on the wear resistance of electroless Ni-P Diamond composite coatings, Wear 239, 111–116, 2000.
- [72] D DONG, Preparation and properties of electroless Ni-P-SiO₂ composite coatings, Applied Surface Science 255, 7051–7055, 2009.

-
- [73] RC AGARWALA Electroless alloy/composite coatings: A review, *Sadhan* 28 (3-4), 475-493, 2003.
- [74] GAO RONGJIE Study of the Corrosion Resistance of Electroless Ni-P Deposits in a Sodium Chloride Medium, *Journal of Ocean University of China* 6(4), 349-354, 2007.
- [75] ALLEN BAI The corrosion behaviour of Ni-P deposits with high phosphorus contents in brine media, *Materials chemistry and physics* 82, 807, 810, 2007.
- [76] ASHASSI-SORKHABI Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and coatings technology* 176, 318-326, 2004.
- [77] D. TAKÁCS A L. Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni-P layers deposited on AlMg₂ alloys, *Surface and Coatings Technology* 201, 4526–4535, 2007.
- [78] Y S HUANG Development of electroless NiP–PTFE–SiC composite coating, *Surface and Coatings Technology* 167, 207–211, 2003.
- [79] I. PETUKHOV Corrosion and electrochemical behaviour of Ni-P coatings in 0.5M H₂SO₄, *Protection of metals* 38(4), 370,377, 2007.
- [80] S K SAHOO, DAS P. Tribology of electroless nickel coatings a review, *Materials and Design* 32(4), 1760–1775, 2011.
- [81] T S N S NARAYANAN, K KRISHNAVENI, S K SESHADRI Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, *Materials Chemistry and Physics* 82(3), 771–779, 2003.
- [82] WOO-JAE CHEONG Protective coating on MgAZ91D alloy, the effect of electroless nickel (EN) bath stabilizers on corrosion behavior of Ni–P deposit, *Corrosion Science* 49, 1777–1798, 2007.
- [83] PING-HO LO Role of phosphorus in the electrochemical behavior of electroless Ni-P alloys in 3.5 wt.% NaCl solutions, *Surface and Coatings Technology* 67, 27-34, 1994.
- [84] SINGH Electroless nickel–phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion, *Surface and Coatings Technology* 201, 90–101, 2006.
- [85] BALARAJU, J N NARAYANAN, T S N SANKARA, SESHADRI, S K. Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy” *Journal of Solid State Electrochemistry* 5(5), 334, 345, 2001.

-
- [86] J. NOVAKOVIC Electroless Ni-P-TiO₂ composite coatings: Their production and properties, *Surface and Coatings Technology* 201, 895-90, 2006.
- [87] LAIZHOU SONG Primary investigation of corrosion resistance of Ni-P/TiO₂ composite film on sintered Nd-Fe-B permanent magnet, *Surface and Coatings Technology* 202, 5146–5150, 2008.
- [88] ABDEL SALAM HAMDY , M A SHOEIB Corrosion behavior of electroless Ni-P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution, *Surface and Coatings Technology* 202, 162–171, 2007.
- [89] Y GAO Corrosion resistance of electrolessly deposited Ni-P and Ni-P-W alloys with various structures, *Materials science and engineering A* 381 (2004), p. 98-103.
- [90] ZHI YANG, HUI XU, YAN-LI SHI The fabrication and corrosion behavior of electroless Ni-P-carbon nanotube composite coatings, *Materials Research Bulletin* 40, 1001–1009, 2005.
- [91] I. GARCIA Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by co-depositing SiC-particles with electrolytic nickel, *Corrosion Science* 45, 1173–1189, 2003.
- [92] C.F.MALFATTI, Ni-P/SiC composite coatings: the effects Of particles on the electrochemical behaviour, *corrosión Science* 47 (2005)567–580
- [93] S.ROSSI Corrosion protection properties of electroless Nickel-PTFE, Phosphate MoS and Bronze and PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel, *Surface and CoatingsTechnology*173, 235–242, 2003.
- [94] SHOEIB, MA MOKHTAR, SM EL-GHAFFAR Mechanical and Corrosion Protection Properties of Electroless Nickel-Polymer Composite Coatings, *Met. Finishing* 96, 58–59, 1998.
- [95] ZHANG BANGWEI Effect of alloying in the amorphous formation and corrosion resistance of electroless NiP based alloys, *Materials science and engineering A* 281, 286-29, 2000.
- [96] YU X, WANG H, YANG Z, YIN P, XIN X. XPS and AES investigation of two Electroless Composite Coatings, *Applied Surface Science* 158, 335-339, 2000.
- [97] SULETA Obtención y evaluación de recubrimientos Ni-P modificados con magnetitas en presencia de Al y Ce, *Scientia Et Techica* 13 , 036, pp 387-391.
- [98] YIN-YU CHANG Corrosion behavior of electroless nickel-coated AISI 304 stainless steel Enhanced by titanium ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 200, 2187–219, 2005.
- [99] OULLADJ Preparation and properties of electroless Ni-Zn-P alloy films, *Journal of materials science* 34, 2437–2439, 1999.

-
- [100] M. YAN Effects of Yb^{3+} on the corrosion resistance and deposition rate of electroless Ni–P deposits, *Applied Surface Science* 255, 2176–2179, 2008.
- [101] N. VIDAKIS, “The VDI 3198 indentation test evaluation of reliable qualitative control for layered compounds”, *Journal of materials processing technology*, 143-144 (2003), 481-485.
- [102] Standard practice for the preparation of substitute ocean Water, ASM International Designation D 1141-98 (Reapproved 2003).
- [103] Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear¹, Designation: G 133 – 05.
- [104] J F ARCHARD Contact and rubbing of flat surfaces, *Journal Applied of Physical* 24, 981, 1953.
- [105] MING-SHYONG TSAI Bohemite modification of nano grade α - alumina and the rheological properties of the modified slurry, *Ceramics international*, 2006.
- [106] WALTER H. GITZEN Alumina as a ceramic material, ASTM
- [107] MING-DER GER Effect of surfactants on codeposition of PTFE particles with electroless Ni-P coating, *Materials chemistry and physics* 76, 38-45, 2002.
- [108] B LOSIEWICZ Composite layers in Ni-P system containing TiO_2 and PTFE, *Thin solid films* 349, 43-50, 1999.
- [109] ZHI YANG, Preparation and properties of Ni-P/single-walled carbon nanotubes composite coatings by means of electroless plating, *thin solid films* 466, 86-91, 2004.
- [110] J BALARAJU, T SANKARA, T NARAYANAN, S SESHADRI Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni–P deposits, *Materials Chemistry and Physics* 99, 117-126, 2006.
- [111] TING-KAN TSAI, CHUEN-GUANG CHAO The growth morphology and crystallinity of electroless Ni-P deposition on silicon, *Applied Surface Science* 30, 180-190, 2004.
- [112] W.L. LIU Temperature and pH dependence of the electroless Ni–P deposition on silicon, *Thin Solid Films* 510, 102–106, 2006.
- [113] QUN-LI RAO Microstructure evolution of electroless Ni-B film during Its depositing process, *Applied Surface Science* 240, 28–33, 2005.
- [114] GROSJEAN M. REZRAZI, P. BERCOT, M. TACHEZ, Adaptation of a Mathematical Model to the Incorporation of Silicon Carbide Particles in an Electroless Nickel Deposit, *Metal finishing* April 1998 pp 14-17.

-
- [115] TING-KANTSAI The growth morphology and crystallinity of electroless Ni-P Deposition on silicon, *Applied Surface Science* 233, 180–190, 2004.
- [116] XINGUO, H AND L NAICHAO In *Proc. Asia Pacific Int. Finish.'90*, The Australian Institute of Metal Finishing, Melbourne 26.19-26, 1990.
- [117] Q. ZHAO Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications, *Surface and Coatings Technology* 155, 279-284, 2002.
- [118] Y.L. SHI Electroplated synthesis of Ni-P-UFD, Ni-P-CNTS, and Ni-P-UFD-CNTs composite coatings as hydrogen evolution electrodes, *Materials Chemistry and Physics* 87, 154-151, 2004.
- [119] SU HOON PARK, DONG NYUNG A study on the microstructure and phase transformation of electroless nickel deposits, *Journal of materials science* 23, 1643- 165, 1988.
- [120] GAO JIAQIANG Crystallization behavior of nanometer-sized Al₂O₃ composite coatings, prepared by electroless deposition, *Materials Letters* 59, 391–394, 2005.
- [121] JOSEFINA GARCÍA, CARLOS A. LEÓN P. Deposición de películas binarias Ni-P en un acero grado herramienta en *Foro de ingeniería e investigación en materiales*. IIM-UMSNH, ISBN 970-9798-02-2,3,85-90
- [122] J.Y. SONG, JIN YU Residual stress measurements in electroless plated Ni–P films”, *Thin Solid Films* 415, 167–172, 2002.
- [123] I APACHITEI Solid-state reactions in low- phosphorus autocatalitiy Ni-P-SiC coatings, *Surface and Coatings Technology* 148, 284-295, 2001.
- [124] Y.S HUANG Heat treatment effects on EN-PTFE-SiC composite coatings, *Surface and Coating Technology* 198, 173-177, 2005.
- [125] HUI- SHENG YU A comparative study on the crystallization behaviour of electroless Ni-P and Ni-P-Cu deposits , *Surface and Coatings Technology* 148, 143-148, 2001.
- [126] T H HENTSCHEL M., Nanocrystalline Ni-3.6at % P and its transformation sequence studied by atom probe field-ion microscopy, *Acta mater* 48, 933-941, 2000.
- [127] M P TRUJILLO, A OROZCO Crystallization kinetics study of Fe-B-Si metallic glasses in the theoretical frame of the JMA model, *Materials Letters* 24, 287-290, 1995.
- [128] DONALD W HENDERSON Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth, *J. Thermal Analysis* 15, 325, 1979.

-
- [129] K G KEONG, W SHA Computer modeling of the non-isothermal crystallization kinetics of electroless nickel-phosphorous deposits, *Journal of Non-Crystalline solids* 324, 230-241, 2003.
- [130] PAPACHRISTOS, V D PANAGOPOULOS, C N WAHLSTROM Effect of annealing on the structure and hardness of Ni-P-W multilayered alloy coatings produced by pulse plating, *Materials Science and Engineering - A - Structural Materials* 279(1-2), 217-314, 2000.
- [131] ASHASSI-SORKHABI, H RAFIZADEH Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and Coatings Technology* 176(3), 318-326, 2004.
- [132] C T DERVOS, J NOVAKOVIC Vacuum heat treatment of electroless Ni-B coatings, *Materials Letters* 58, 619-623, 2003.
- [133] K G KEONG Hardness evolution of electroless nickel- phosphorus deposits with thermal processing, *Surface and Coating Technology* 168, 263-274, 2003.
- [134] SEN LIN WANG Studies of electroless plating of Ni-Fe-P alloys and the influences of some deposition parameters on the properties of the deposits, *Surface and coatings Technology* 186, 372-376, 2004.
- [135] C MARCO, J M ARRIBAS Relación entre módulo en flexión y eficiencia de nucleación en polipropileno isotáctico monoclinico, *Departamento de Física e Ingeniería, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros CSIC*, 2005.
- [136] KEONG K.G SHA, W. MALINOV S. *Acta Metall Sin* 14, 419, 2001.
- [137] FONTANA M.G. *Corrosion Engineering*, Mc Graw Hill, N.Y, 1986.
- [138] DENY JONES *Principles and prevention of corrosion*, Mcmillan publishing company. N.Y, 1977.
- [139] M.POURBAIX *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, national association of corrosion engineering, Houston, TX, 1974.
- [140] MUSTAFA ANIK Effect of alloy microstructure on electroless Ni-P deposition behavior on Alloy AZ91, *Surface and Coatings Technology* 201, 4702–4710, 2007.
- [141] CHANGDONG GU Multilayer Ni-P coating for improving the corrosion resistance of AZ91D Magnesium alloy, *Advance Engineering Materials* 7(11), 1032-1036, 2005.
- [142] CHEN W X. Electroless preparation and tribological properties of Ni-P-CNT composite coatings under lubricated condition, *Surface and coatings technology* 160, 68-73.2002.
- [143] M A SHOEIB, S M MOKHTAR Mechanical and corrosion protection properties of electroless nickel-polymer composite coatings, *Metal finishing* 96 (11), 58, 1998.

-
- [144] S R ALLAHKARAM, M HONAVAR Characterization and corrosion behaviour of electroless Ni-P/nano-SiC coating inside the CO₂ containing media in the presence of acetic acid. *Materials and design* 32, 750-756, 2011.
- [145] S ROSSIA, F CHINIB Corrosion protection properties of electroless Nickel-PTFE, Phosphate and MoS₂ and Bronze-PTFE coatings applied to improve the wear resistance of carbon steel, *Surface and Coatings Technology* 173, 235–242, 2003.
- [146] GUOFENG CUI The physical and electrochemical properties of electroless deposited nickel–phosphorus black coatings, *Surface and Coatings Technology* 200, 6808–6814, 2006.
- [147] YIN-YU CHANG Corrosion behavior of electroless nickel-coated AISI 304 stainless steel enhanced by titanium ion implantation, *Surface and Coatings Technology* 200, 2187– 2191, 2005.
- [148] E GARCIA-OCHOA, J GENESCA Understanding the inhibiting properties of 3 amino-1,2,4 triazole from fractal analysis, *Surface and Coating Technology* 184, 322-330, 2004.
- [149] J. GARCIA GUERRA Propiedades a la corrosión y al desgaste de los depósitos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ obtenidos por depositación química sobre sustratos de acero, Agosto 2007.
- [150] TURCIO DAVID, THANGARASU, GARCIA OCHOA Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study of the film formation of 2-imidazoline derivatives on carbon steel in acid solution, *Materials Science* 13(2), 163-166, 2007.
- [151] Y S HUANG, X T ZENG, X F HU, F M LIU Corrosion resistance properties of electroless Nickel composite coatings, *Electrochimica Acta* 49, 4313, 2004.
- [152] T MIMANI, S M MAYANNA The effect of microstructure on the corrosion behaviour of electroless Ni-P alloys in acidic media, *Surface and Coatings Technology* 79, 246 251, 1996.
- [153] Y GAO, Z J ZHENG Corrosion resistant of electrolessly deposited NiP and NiP-W alloys with various structures, *Materials Science and engineering A* 381, 98-103, 2004.
- [154] M. CROBU, A. SCORCIAPINO, B. ELSENER, A. ROSSI, *Electrochimica Acta* 53, 3364, 2008.
- [155] Y.L SHI Preparation of electroplated Ni-P ultrafine diamond Ni-P-C nanotubes composite coatings and their corrosion properties, *Journal of materials science* 39, 5809-5815, 2004.
- [156] A. CONTRERAS, C. LEÓN Electrochemical behaviour and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel, *Applied Surface Science* 253, 592-599, 2006.

-
- [157] V. K. W. GRIP, J. N. BALARAJU, V. E. SELVI. Electrochemical studies on electroless ternary and Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys. *Thin Solid Films* 514, 204-211, 2006.
- [158] A. KROLIKOWSKI, B. KARBOWNICKA, Anodic dissolution of amorphous Ni-P alloys, *Electrochimica Acta* 51, 6120-612, 2006.
- [159] H. HABASAKI, Y.P LU, A. KAWASHIMA, K. HASHIMOTO, *Corrosion science* 32, 1227-1235, 1991.
- [160] H.G SCHENZEL, H. KREYE, *Galvanotechnik* 81(5), 1655, 1990.
- [161] MONDOLFO L.F. *Aluminium Alloys: Structure and properties*, Butterworths, London, 1976.
- [162] KAESCHE H. *Corrosion of metals Physicochemical Principles and Current Problems*, Springer, 2003.
- [163] STANBURY, BUCHANAN *Fundamentals of Electrochemical Corrosion*, ASM International publications E.U, 2000.
- [164] ERNST P, WADSWORTH I, MARSHALL G. W. Porosity of Electroless Nickel Coatings Investigated Using Different Porosity Tests and Their Application, *Trans. Inst. Metal. Finish* 75(5), 194-199, 1997.
- [165] B. CASAS Influencia de la temperatura sobre la resistencia al desgaste de pares idénticos de WC-Co, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002
- [166] QUERCIA Friction and wear behaviour of several hard materials, *International journal of refractory and hard materials* 19, 359-369, 2001.
- [167] K.KRISHNAVENI, SANKARA NARAYANAN, S.K.SESHADRI Electroless Ni-B Coatings: Preparation and Evaluation of Hardness and Wear Resistance, *J.Surf.Coat.Technology* 190, 115-12, 2005.
- [168] O A LEON, M H STAIA, H E HINTERMANN, Wear Mechanism of Ni-P-BN(h) Composite Autocatalytic Coatings, *J.Surf.Coat. Technol.*, 200, 1825-1829, 2000.
- [169] SUPRIYO ROY, PRASANTA SAHOO Optimization of Electroless Ni-P-W Coatings for Minimum Friction and Wear Using Grey-Taguchi Method, *Journal of Coatings* 2013 (608140), 2013.
- [170] L. PLOFF, Electroless nickel composite coating, *Adv Mater Processes* 166, 36-38, 2008.

-
- [171] ASLANYAN Effect of reinforcing submicron SiC particles on the wear of electrolytic Ni-P coatings, Surface and Coatings Technology, 200, 2909-2916, 2006.
- [172] STURE HOGMARK Design and evaluation of tribological coatings, Wear 246, 20-33 2000.
- [173] A. LEYLAND, A. MATTHEWS Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings, Surface and Coatings Technology 177-178, 317-324, 2004.
- [174] Y T CHENG, C M CHENG, SCALING Dimensional analysis, and indentation measurements, Materials Science and Engineering 44, 91-149, 2004.
- [175] T. L. OBERLE Properties influencing wear of metals, J. Metals 3, 438, 1951.
- [176] K.HOKKIRIGAWA, K. KATO, Tribology International 21 (1), 51-58, 1988.
- [177] C. TSOTSOS Mechanical and tribological properties of CrTiCu(B,N) glassy-metal coatings deposited by reactive magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 200, 4601-461, 2006.
- [178] PRASANTA SAHOO Wear behavior of electroless Ni-P coatings and optimization of process parameters using Taguchi method, Materials and Design (2008)
- [179] REDDY A study on the wear resistance of electroless Ni-P-Diamond composite Coatings, Wear 239, 111-116, 2000.
- [180] J. TAKADOUM Tribological behaviour of alumina sliding on several kinds of Materials ,Wear 170, 285-290, 1993.
- [181] SHITANG ZHANG Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self-lubricating composite coating, Materials Science and Engineering A 491, 47-54, 2008.
- [182] ASLANYAN I. R , SHUSTER L. SH., Wear of galvanic nickel-phosphorus coatings, Russian Engineering Research 30 (12), 1213-1217, 2010.
- [183] NABEEN K. SHRESTHA Composite plating of Ni-P-Al₂O₃ in two steps and its anti-wear Performance, Surface and Coatings Technology 183, 247-253, 2004.
- [184] Y.Y.LIU Synthesis and tribological behavior of electroless Ni-P-WC nanocomposite coatings, Surface and Coatings Technology 201, 7246-725, 2007.
- [185] C. SUBRAMANIAN, E. PALLOTTA Two-body abrasive wear of electroless nickel composite coatings, Tribology Letters 2, 133-150, 1996.
- [186] MENDOZA, DURAN, GENÉSCA, Manual EIS-IMP-UNAM.