



**UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**



**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES**

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS
COMPUESTOS Ni-P-X (X= SiC, WC) MEDIANTE VÍA QUÍMICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

P R E S E N T A:

HAROLD DÍAZ TENORIO.

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DRA. ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ

DR. FÉLIX SÁNCHEZ DE JESÚS

MINERAL DE LA REFORMA HIDALGO, OCTUBRE 2010

ÍNDICE.

RESUMEN.....	I
DEDICATORIAS	II
AGRADECIMIENTOS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
INTRODUCCIÓN (OBJETIVOS Y JUSTIFICACIÓN).....	1
CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....	4
CAPÍTULO II DESCRIPCIÓN TEÓRICA	7
2.1.-Definición y conceptos de recubrimiento	7
2.2.- Clasificación de los recubrimientos	7
2.2.1.- Recubrimientos metálicos.....	7
2.2.2.- Recubrimientos orgánicos	8
2.2.3.- Recubrimientos inorgánicos	8
2.3.- Procesos de recubrimiento sin el uso de una corriente eléctrica externa	8
2.4.- Niquelado químico	11
2.5.- Clasificación de los depósitos Ni-P	13
2.5.1.- Propiedades del depósito de níquel químico	13
2.6.- Componentes de los baños sin electricidad.....	19
2.7.- Niquelado químico compuesto.....	23
CAPÍTULO III DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1.- Reactivos para la formulación de la solución de niquelado químico	25
3.2.- Equipos necesarios para la obtención de los recubrimientos Ni-P-(X)	26
3.3.- Equipos necesarios para la caracterización de los recubrimientos de niquelado químico compuesto.....	27
3.4.- Preparación del sustrato	27

3.5.- Diseño experimental para la obtención del recubrimiento.....	29
3.6.- Procedimiento para llevar a cabo el recubrimiento	31
3.7.- Procedimiento para caracterizar los recubrimientos	32
CAPÍTULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS	35
4.1.- Caracterización del sustrato.....	35
4.1.1.- Composición química	36
4.1.2.- Aspecto superficial	38
4.2.- Caracterización de las partículas a co-depositar: SiC y WC	39
4.2.1.- Composición química	39
4.2.2.- Morfología.....	42
4.2.3.- Distribución de tamaños de partículas de SiC y WC	43
4.3.- Caracterización de los recubrimientos Ni-P-X (X=SiC y WC)	44
4.3.1.- Recubrimientos de Ni-P simple	44
4.3.1.1.- Composición química	45
4.3.1.2.- Estructura cristalina mediante difracción de RX	48
4.3.1.3.- Espesor	49
4.3.1.4.- Análisis Térmico	53
4.3.1.5.- Aspecto superficial	55
4.3.2.- Recubrimiento compuesto Ni-P-partículas	57
4.3.2.1.- Composición química	57
4.3.2.2.- Espesor	60
4.3.2.3.- Aspecto superficial	65
4.3.2.4.- Micro-dureza.....	68
CONCLUSIONES	71
PROBLEMÁTICA PENDIENTE	72
REFERENCIAS.....	73

RESUMEN.

En este trabajo se presentan las condiciones óptimas para la obtención de recubrimientos de niquelado químico (Ni-6%P) con co-depositación de partículas duras de SiC y WC, con el fin de mejorar la dureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento. Para ello, sustratos metálicos de acero 1018 se recubrieron modificando la concentración de partículas (SiC y WC) en la solución de niquelado (0.1 a 6 g/L), el método de suspensión (aire y mecánico). Se empleó microscopía electrónica de barrido y óptica para caracterizar los recubrimientos. Se obtuvieron recubrimientos de 23 micrómetros de espesor, a cuatro horas de recubrimiento, con durezas superiores a 1000 HV₁₀₀. Los resultados revelan que al incrementar la concentración de partículas, incrementa la concentración de partículas co-depositadas y por lo tanto, su dureza, adherencia y resistencia al desgaste. Cuando se co-depositan partículas de WC, no se pueden suspender concentraciones mayores a 1 g/L, debido a su elevada densidad (14.95 g/cc).

DEDICATORIAS.

Esta tesis la dedico con todo mi amor y mucho cariño principalmente a mis padres que me dieron la vida y han estado conmigo en todo momento dándome su comprensión y apoyo. Gracias por todo papiringo y mamita por darme una carrera para mi futuro y por creer en mí, aunque hemos pasado momentos difíciles siempre han estado apoyándome y brindándome su amor, por todo esto les agradezco con todo mi corazón, LOS AMO.

A mi hermano Ing. Sergio Díaz y a mi hermana Lic. Jhasandy Díaz gracias por estar conmigo, porque para mí siempre serán un ejemplo a seguir, por darme en todo momento su apoyo y comprensión los quiero mucho.

Vale, que te puedo decir, muchas gracias por estos casi nueve años de conocernos y en los cuales hemos compartido tantas cosas, te agradezco que estés a mi lado y compartas contigo este momento. Solo quiero darte las gracias por todo el apoyo que me has dado para continuar y seguir con mi camino, recuerda que eres muy importante para mí, TE AMO HERMOSA.

No me puedo ir sin antes decirles que sin ustedes no lo hubiera logrado, tanto tiempo sirvió de algo y aquí está el fruto.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero agradecer a toda mi familia por creer en mí y mostrarme su apoyo incondicional, por sus consejos y cariño en el transcurso de mi vida, gracias.

A mis directores de tesis Dra. Ana María Bolarín Miró y Dr. Félix Sánchez de Jesús, les agradezco por su paciencia y el gran apoyo que me han brindado para la culminación de esta meta.

A todos mis profesores, les doy gracias por compartir conmigo sus conocimientos que me servirán de mucho en un futuro muy próximo.

A todos mis amigos y compañeros les doy gracias por compartir momentos muy importantes en el transcurso de mi carrera, por brindarme su apoyo y amistad.

Quiero agradecer al proyecto FOMIX HGO., con clave 97579, por su apoyo y estímulo para así poder llegar a la culminación de este proyecto de investigación.

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura	Página
3.1.- Solución de niquelado químico	25
3.2.- Baño termo-regulado	27
3.3.- Mecanismo de preparación del acero 1018	29
3.4.- Diseño experimental para la obtención del recubrimiento Ni-P-(X) X= SiC y WC	30
3.5.- Procedimiento para caracterizar los recubrimientos	33
4.1.- Caracterización del sustrato a recubrir.....	36
4.2.- Espectro EDS de la composición química del sustrato	37
4.3.- Fotografía tomada con el MEB de la superficie sin pulir del sustrato.....	38
4.4.- fotografía tomada con el MEB de la superficie pulida del sustrato	38
4.5.- Espectro EDS de la composición química de polvos de SiC.....	40
4.6.- Espectro EDS de la composición química de polvos de WC	40
4.7.- Diagrama de difracción de RX de polvos de SiC.	41
4.8.- Diagrama de difracción de RX de polvos de WC	41
4.9.- Morfología de las partículas co-depositadas	42
4.10.- Distribución del tamaño de partícula de los polvos co-depositados	43
4.11.- Métodos de caracterización aplicados al recubrimiento Ni-P simple.....	44
4.12.- Espectro EDS que indica la composición química cualitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas	46
4.13.- Incremento en % en peso del Ni y P en función del tiempo	47
4.14.- Diagrama de difracción de RX del recubrimiento Ni-P simple obtenido	48
4.15.-Diagrama de difracción de RX del recubrimiento Ni-P simple obtenido con tratamiento térmico a 350°C durante 1 hora.....	49

4.16.- Imagen a 200 aumentos del recubrimiento a 1 hora	50
4.17.- Imagen a 200 aumentos del recubrimiento a 2 horas	50
4.18.- Imagen a 200 aumentos del recubrimiento a 3 horas	51
4.19.- Imagen a 200 aumentos del recubrimiento a 4 horas	51
4.20.- Espesor del recubrimiento a diferentes tiempos de depositación	52
4.21.- Análisis mediante DSC de los recubrimiento Ni-P simples	53
4.22.- Análisis termogravimétrico de los recubrimientos Ni-P simples	54
4.23.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 1 hora de recubrimiento.....	55
4.24.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 2 horas de recubrimiento.....	55
4.25.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 3 horas de recubrimiento.....	56
4.26.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 4 horas de recubrimiento.....	56
4.27.- Espectro EDS que indica la composición química cualitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas con 6 gramos de SiC	58
4.28.- Espectro EDS que indica la composición química cualitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas con 1 gramo de WC.....	59
4.29.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 1 g de SiC	60
4.30.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 3 g de SiC	61
4.31.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 6 g de SiC	61
4.32.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 0.3 g de SiC ..	62
4.33.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 0.6 g de SiC ..	63
4.34.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 1 g de SiC	63
4.35.- Espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de SiC	64
4.36.- Espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de WC	65
4.37.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 1 g de partículas de SiC.....	65

4.38.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 3 g de partículas de SiC.....	66
4.39.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 6 g de partículas de SiC.....	66
4.40.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 0.3 g de partículas de WC.....	67
4.41.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 0.6 g de partículas de WC.....	67
4.42.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 1 g de partículas de WC.....	68
4.43.-Durezas de los recubrimientos con partículas de SiC.....	69
4.44.-Durezas de los recubrimientos con partículas de WC.....	69

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla	Página
I.- Composición del depósito de niquelado químico	13
II.- Propiedades físicas del depósito de niquelado químico.....	14
III.- Temperatura y duración de los tratamientos térmicos para depósitos químicos de níquel.	15
IV.- Índice de Taber de diferentes tipos de depósitos	16
V.- Rozamiento y desgaste de diferentes materiales en contacto.....	16
VI.- Resistencia a la corrosión dependiente del espesor del recubrimiento	18
VII.- Equipos necesarios para la obtención de los recubrimientos Ni-P-(X)	26
VIII.- Equipos necesarios para la caracterización de los recubrimientos de niquelado químico compuesto.....	27
IX.- Resultados de composición química del sustrato	37
X.- Composición química de las partículas de SiC y WC	40
XI.- Composición química del recubrimiento Ni-P depositado durante los tiempos de 1, 2, 3 y 4 horas	46
XII.- Resultados de composición química del recubrimiento con distintas concentraciones de partículas de SiC	57
XIII.- Resultados de composición química del recubrimiento con diferentes concentraciones de WC	59

INTRODUCCIÓN.

El niquelado químico compuesto es uno de los recubrimientos más utilizados para revestir metales, ya que le proporciona al sustrato mayor resistencia a la corrosión, al desgaste, dureza y rugosidad.

La gran mayoría de piezas o elementos de un sistema estructural están sometidos a condiciones de deterioro ocasionados por su propio funcionamiento o el ambiente que le rodea, debido a ello su separación o reemplazo total conlleva grandes costos económicos.

Con la finalidad de reducir los efectos negativos de la corrosión y el desgaste de los materiales, se han desarrollado diversas alternativas entre las que se encuentran los recubrimientos superficiales cuyo objetivo es formar una barrera protectora que les permita incrementar su vida útil.

Uno de los recubrimientos ingenieriles, que destaca por su relativa sencillez de aplicación y homogeneidad de los espesores de las capas aplicadas, es el que se obtiene mediante el denominado niquelado químico (Electroless Nickel en inglés). Consiste de un recubrimiento metálico de una aleación Ni-P con bajo grado de cristalinidad (amorfo o casi amorfo) que lo hace resistente a la corrosión frente a ciertos medios, adicionalmente estos recubrimientos poseen cierta dureza que les permite resistir el desgaste en condiciones de cargas mecánicas moderadas.

Sin embargo, la dureza puede incrementarse mediante tratamientos térmicos cuyo efecto es modificar su estructura cristalina, pasando de un estado amorfo o casi amorfo a un material con arreglos atómicos que forman granos y límites de granos, en decremento de la resistencia a la corrosión.

Una alternativa para obtener recubrimientos de niquelado químico con buena resistencia a la corrosión y el desgaste es co-depositar partículas que posean dureza elevada, tal como ocurren con muchos materiales cerámicos.

Así pues, en esta tesis se propone obtener un recubrimiento compuesto donde dentro de una matriz metálica de Ni-P se encuentren partículas del material cerámico SiC ó WC, el recubrimiento compuesto se pretende depositar sobre un sustrato de acero 1018 (norma AISI) que es un material de bajo costo, con la finalidad de inferir posibles aplicaciones donde se requiera resistencia a la corrosión y el desgaste.

Se tienen como referencia trabajos previos donde se han co-depositado partículas duras de otros tipos tales como: Al_2O_3 y SiC, dichas experiencias permitirán establecer las condiciones preliminares para la co-depositación de las partículas de WC y SiC, como: concentración de partículas en el baño, intensidad de agitación para mantener en suspensión las partículas, tamaños de partícula, etc.

Estos recubrimientos compuestos se caracterizarán mediante el microscopio óptico metalográfico para obtener el espesor del recubrimiento adherido al sustrato de acero 1018 y conocer la velocidad de depositación del níquel, fósforo y las partículas adicionadas sobre él.

De igual manera se caracterizarán por medio del microscopio electrónico de barrido (MEB) para observar su aspecto superficial y acomodo de las partículas adicionadas, y con la utilización del EDS (espectroscopia por energía dispersiva) se caracterizarán los recubrimientos con la finalidad de conocer el porcentaje de cada elemento adicionado al sustrato así como también la cantidad de partículas que se lograron depositar en el recubrimiento.

Se realizarán pruebas de micro-dureza con la finalidad de saber si las partículas depositadas en el recubrimiento de Ni-P aumentan de manera importante ésta propiedad.

El objetivo general de esta tesis es obtener recubrimientos Ni-P-(X) donde X= SiC y WC, mediante vía química (electroless), caracterizarlos e inferir su posible aplicación como sistema de protección contra la corrosión y el desgaste de sustratos metálicos.

Y a su vez, de este objetivo general surgen otros objetivos específicos necesarios para llevar a buen término esta tesis:

-
- Lograr adherir sobre sustratos de acero 1018 un recubrimiento de Ni-P mediante vía química.
 - Caracterizar por EDS para conocer su composición química y por MEB para observar su aspecto superficial y grado de porosidad.
 - Observar mediante el microscopio óptico metalográfico el corte transversal del sustrato recubierto, para poder medir la cantidad de recubrimiento adherido a él.
 - Sobre piezas de acero 1018 lograr adherir un recubrimiento de Ni-P-(X) mediante vía química con la finalidad de aumentar sus propiedades tales como la resistencia a la corrosión y al desgaste.
 - Caracterizar el recubrimiento por medio del EDS para conocer su composición química y por MEB para observar su aspecto superficial y grado de porosidad.
 - Observar mediante el microscopio metalográfico el corte transversal del sustrato recubierto con Ni-P-(partículas), para poder medir la cantidad de recubrimiento adherido a él.
 - Someter al sustrato con recubrimiento de niquelado químico compuesto a pruebas de micro-dureza para conocer que tan duro es el sustrato a diferentes grados de concentración de partículas adheridas.

De manera muy breve esto es lo que se pretende obtener y los métodos de evaluar al recubrimiento de niquelado químico compuesto para conocer las propiedades que adquiere el sustrato al recubrirlo con éste.

CAPÍTULO I.

ANTECEDENTES.

Las soluciones para la deposición sin corriente eléctrica tienen un excelente poder de penetración y permiten revestir sobre artículos de formas muy complejas, y recubrir a través de orificios [1].

Los recubrimientos obtenidos por deposición sin corriente eléctrica son más densos (más libres de poros) y presentan mejores propiedades contra la corrosión y aplicaciones electrónicas [1].

Otra importante ventaja de la deposición sin corriente eléctrica por encima de la electrodeposición incluye su aplicabilidad para la metalización de las superficies no conductoras (vidrio, cerámica, polímeros, etc.) y la habilidad de depositar selectivamente películas delgadas de metal sólo en las áreas catalizadas del sustrato [1].

La primera descripción científica del proceso de deposición sin corriente eléctrica fue dada por Von Liebig [2] en 1835, estaba relacionado con la reducción de Ag con aldehídos [2]. Más tarde, en 1844, Wurtz [3] señaló que los iones Ni^{2+} pueden ser reducidos por iones de Hipofosfito [3], sin embargo, obtuvo sólo un polvo negro. Este descubrimiento puede ser considerado como el comienzo del desarrollo del proceso de deposición sin corriente eléctrica.

A pesar de su repentino inicio, el proceso de desarrollo en este campo sigue siendo lento hasta 1946, cuando Brenner y Riddell [4] describen las condiciones adecuadas para la deposición sin corriente eléctrica de películas suaves de Ni de una solución acuosa, conteniendo níquel e iones de Hipofosfito [4].

Durante las últimas décadas, los avances significativos en este campo se han hecho debido a la rápida evolución de la tecnología moderna relacionados con la electrónica, protección contra la corrosión, baterías, efectos decorativos, aplicaciones biomédicas, etc. [1].

Parece que todos los metales electroquímicamente depositables desde soluciones acuosas también pueden ser depositados sin corriente eléctrica, bajo condiciones apropiadas (composición del baño, el pH, temperatura, y la correspondiente superficie catalítica), utilizando adecuados agentes de reducción [5].

Así mismo, la deposición sin corriente eléctrica ha sido un avance tecnológico fundamental para el recubrimiento de piezas, ya que con ella aumentamos la capacidad de volver un material comúnmente sin resistencia mecánica y corrosiva a un material resistente a la corrosión y con elevadas propiedades mecánicas [5].

Se han realizado algunos recubrimientos de niquelado químico los cuales involucran la adición de partículas en polvo de cerámicas y óxidos, como el carburo de silicio (SiC) [6] y la alúmina (Al_2O_3) [7], o aleaciones ternarias con Molibdeno [8], de diferentes tamaños de partículas, utilizando una técnica de recubrimiento mediante vía química.

Se reporta, que se obtienen películas de recubrimiento uniforme y continuo en ambos, con polvos de carburo de silicio y con la alúmina, con una composición final que van desde 1.6 a 1.9 % en peso de fósforo, 18-21 % en peso de níquel metálico y el resto es de cerámica. Con análisis de difracción de rayos X, se mostró que el depósito de Ni-P fue predominante en forma amorfa. Sin embargo, después de un tratamiento térmico, los depósitos metálicos de níquel se cristalizan en las fases Ni_3P , confirmando estos resultados por medio del análisis DSC [6].

En el reporte realizado para la deposición de partículas de alúmina, se utilizaron 2 métodos de agitación, agitación mecánica y suspensión por aire, donde el sistema de suspensión de partículas de Al_2O_3 con agitación mecánica es el que presenta mayor porcentaje en peso de partículas de alúmina. El aumento de la velocidad produce un incremento en el número de partículas co-depositadas además de una distribución homogénea, obteniendo una mayor dureza en toda la superficie recubierta y menor rugosidad. El mejor recubrimiento fue el de 10 g/L en la solución con una velocidad de agitación de 1450 rpm [9].

En el caso de la aleación ternaria Ni-P-Mo se recubrieron varias probetas en diferentes tiempos para poder obtener la velocidad de depositación del recubrimiento, los sustratos fueron sometidos a evaluaciones físicas: espesor, dureza e incremento de peso. Se llegó a la conclusión que entre mayor cantidad de recubrimiento depositado se incrementa la dureza y el peso del sustrato, la cantidad de molibdeno agregado debe ser muy bien controlado, ya que si hay un alto contenido de éste, va a producir una baja velocidad de depositación, y que, una elevada concentración del complejante (en este caso citrato de sodio) no logra un alto contenido de molibdeno en el recubrimiento, por el contrario, causa la inestabilidad de la solución llevándola a la descomposición [10].

En estos artículos reportan la manera más eficaz para la deposición de las partículas, dando la concentración de polvo a co-depositar, una determinada velocidad de agitación y el método que les da mejores resultados en cuanto a el porcentaje en peso de partículas de polvo depositadas en el recubrimiento [6, 9 y 10].

CAPÍTULO II.

DESCRIPCIÓN TEÓRICA.

En este capítulo se hablará de los diferentes tipos de recubrimientos, así como también de los métodos para depositar recubrimientos metálicos sin el uso de corriente eléctrica, propiedades físicas importantes del recubrimiento de niquelado químico y algunos aspectos sobresalientes del recubrimiento de niquelado químico compuesto.

2.1.- Definición y conceptos de recubrimiento.

El recubrimiento es un proceso que consiste en la aplicación de un producto químico en estado líquido o una formulación compuesta sobre un sustrato directamente o por transferencia a una o varias superficies con el fin de obtener ciertas cualidades en el material de propiedades específicas y funcionales [11].

Los recubrimientos se emplean principalmente para el ennoblecimiento de los sustratos, en el cual, se deberían revestir las dos caras con el mismo recubrimiento o con revestimientos de comportamiento similar para evitar que se produzcan descompensaciones en el sustrato que puedan provocar su alabeo.

Otra definición de recubrimiento es la deposición de un elemento sobre otro sin que llegue a difundirse, con formación de una nueva capa sobre el material base (sin transformación del metal base) [11].

2.2.-Clasificación de los recubrimientos.

2.2.1.-Recubrimientos metálicos.

Los recubrimientos metálicos se aplican mediante capas finas que separen el ambiente corrosivo del metal base, es decir que puedan servir como ánodos

sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente. Los galvanizados son un buen ejemplo de este caso, recubrimiento continuo de cinc y estaño que aísla el acero respecto al electrolito.

2.2.2.-Recubrimientos orgánicos.

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado muy buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos. El uso de capas orgánicas protege más el metal de la corrosión que muchos otros métodos. Aunque debe escogerse muy bien, ya que hay procesos que incluyen tratamientos con alcoholes que en algún momento pueden disolver los materiales orgánicos.

2.2.3.-Recubrimientos inorgánicos.

En algunos casos es necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos, estos recubrimientos proporcionan acabados tersos y duraderos. Aunque si se expone a un pequeño lugar anódico se experimenta una corrosión rápida pero fácil de localizar.

2.3.-Procesos de recubrimiento sin el uso de una corriente eléctrica externa.

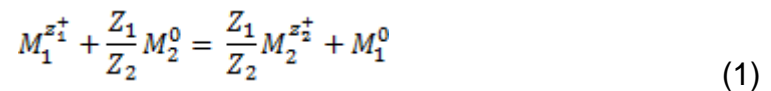
Debido a que hay deposición de metales en soluciones acuosas que se llevan a cabo sin corrientes externas, este proceso puede ser dividido en tres principales grupos [12]:

- Deposición de desplazamiento
- Deposición de contacto
- Deposición auto-catalítica

1.-Deposición de desplazamiento.

La Deposición de desplazamiento es un proceso galvánico heterogéneo en el que los iones de metal noble se reducen y se depositan en la superficie de un metal activo, como consecuencia de la disolución de ese metal. El proceso a veces es llamado “*recubrimiento por inmersión*” (aunque este término no es una descripción específica, y por lo tanto debe evitarse) o cementación [12].

La reacción de desplazamiento total, mostrada en la ecuación 1, es bastante simple:



e implica el desplazamiento medio de reacción de un metal más activo M_2 :



por un metal más noble, M_1



Los sistemas de cementación típicos en la práctica son Ag / Zn, Ag / Cu, Cu / Zn, Cu / Fe, Cu / Al, Sn / Cu etc. La reacción de desplazamiento se detiene inmediatamente después de la reducción de metal (metal más positivo) cubre la superficie de la metal sumergido (metal más negativo). En consecuencia, el espesor del metal depositado es siempre limitado. El tiempo de inmersión es particularmente crítico para el logro de una capa de recubrimiento uniforme. Muy a menudo, la adhesión de las películas depositadas no es tan buena como el de las películas preparadas por electrodeposición o por deposición autocatalítica. La deposición de desplazamiento difiere de todos los otros procesos en soluciones acuosas, sin una fuente externa de corriente eléctrica, ya que no requiere un agente reductor [12].

Al igual que en los procesos autocatalíticos, la deposición de desplazamiento tiene la ventaja de poder de penetración casi ilimitada. Debido a la menor calidad y recubrimientos más delgados, la deposición de desplazamiento ha encontrado aplicaciones principalmente en la refinación de los metales [12].

2.-Deposición de contacto.

La deposición de contacto es equivalente a la deposición electroquímica con la excepción de que la actual se deriva de la reacción química y no de una fuente externa de corriente. El metal en que el depósito se lleva a cabo, auxiliares y el metal con el que está en contacto, forman un elemento galvánico. En este elemento de galvanización, el metal actúa como ánodo auxiliar y se disuelve, el metal a recubrir actúa como cátodo. En consecuencia, los metales disueltos se depositan en el cátodo (metal en los que el depósito se lleva a cabo) en un potencial mixto [12].

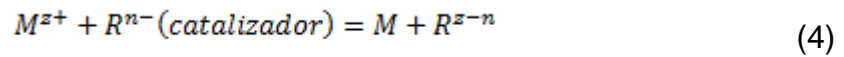
La importancia de la deposición de contacto para aplicaciones industriales es relativamente pequeña. A veces el proceso se utiliza con Ni autocatalítico para iniciar el depósito de Ni en el cobre y sus aleaciones [13]. Esto logra el acoplamiento de cobre o aleaciones de Cu-Al, Fe y Ni. La deposición de depósitos de contacto gruesos sólo es aplicable a un grado limitado, y no se puede obtener uniforme. Por otro lado, el aumento constante de concentración de metales disueltos en la solución puede causar la inestabilidad de la solución. Cabe señalar, sin embargo, que la deposición de contacto es muy adecuada para el inicio de la deposición autocatalítica en algunas superficies, (por ejemplo, Ni en Cu). Los metales que pueden ser revestidos por el proceso de deposición de contacto incluyen Ni, Co, Cu, Latón, Ag, Pt, Sn [13].

3.- Deposición autocatalítica.

La deposición autocatalítica es el método químico más comúnmente utilizado para la deposición de películas metálicas en solución acuosa sin una fuente externa de corriente eléctrica. Las películas de metal son formadas sólo en superficies sin actividad catalítica de una fuente externa de la corriente eléctrica y por la reducción química de los iones metálicos en una solución acuosa que contiene un agente reductor [14].

El depósito autocatalítico se define como un proceso de deposición de películas metálicas por una reacción química controlada que es catalizada por el metal o aleación que se deposita [14]. Si el ion metálico M^{2+} , es reducido por la reducción

de iones del agente R^{n-} , el proceso puede describirse simplemente por el texto de la siguiente reacción:



Aunque el término deposición sin corriente eléctrica en líneas generales, se describen todos de los procesos de deposición de metales y aleaciones sin una fuente externa de la corriente eléctrica, hay que señalar que este término se usa comúnmente para el proceso de deposición autocatalítica [14].

El desarrollo de la deposición sin corriente eléctrica está principalmente relacionada con deposición de Ni o de Cu. Sin embargo, otros metales depositables sin corriente eléctrica y/o aleaciones tales como Ag, Au, Co, Sn, AuSn, NiWP, etc., también han sido estudiados por sus importantes aplicaciones [14].

2.4.- Niquelado químico.

El Niquelado químico es un procedimiento industrial por el que se deposita una aleación de Níquel-Fósforo sin ninguna fuente exterior de corriente. Ofrece unas soluciones técnicas excepcionales por sus inmejorables cualidades de dureza, resistencia al desgaste, al rozamiento, a la abrasión, a la corrosión, etc.[5].

Sustituye a los tratamientos electrolíticos convencionales cuando se recubren piezas de formas complicadas, huecas, irregulares, donde existen zonas que no son accesibles a las líneas de corriente.

Sus características más remarcables son:

a) Un espesor uniforme. Proporciona una protección contra la corrosión exactamente igual en todas las zonas de la pieza. Se diferencia del recubrimiento electrolítico, en que éste, deposita espesores muy diferentes de un punto a otro de la pieza, empezando la corrosión en éstas zonas dónde los depósitos son más débiles [5].

b) Propiedades variables según los tratamientos térmicos efectuados. La influencia de los tratamientos térmicos se debe a que la deposición del níquel

químico es una aleación, por lo que su estructura molecular cambia en presencia de la temperatura.

Uno de los tratamientos térmicos más usuales es el que se aplica para aumentar la dureza del recubrimiento, que puede alcanzar los 1,100 Vickers [5]. Los depósitos de Níquel Químico pueden aplicarse sobre la mayoría de metales: cómo fundiciones, aceros al carbono y aleados, aceros inoxidable, aluminio, cobre, cobalto, monel, níquel y aleados, oro, plata, uranio, e incluso ciertas materias plásticas termoestables como la baquelita, melamina, cerámica, vidrio, siempre y cuando apliquemos sobre su superficie un potente catalizador [5]. No pueden recubrirse directamente el cinc, cadmio, plomo, bismuto, antimonio y estaño porque estos metales impiden el depósito de Níquel por lo que se recubren con otro metal (ejemplo: cobre electrolítico) para su posterior niquelado.

El Níquel Químico compite con el Cromo Duro en que no es necesario su posterior rectificado, pero podemos asociarlo utilizándolo como bajo-capa, o sea, dando una primera capa de Níquel y seguidamente otra de cromo; el conjunto gana entonces en regularidad de espesor y conserva las excepcionales cualidades superficiales del Cromo Duro [5].

a) Puede ser utilizado como baja-capa en casos cuando se utiliza: Oro, Aluminio, Cadmio, Estaño, Plata, etc., favoreciendo así posteriores soldaduras.

b) Su utilización proporciona ventajas económicas, como por ejemplo:

1) Reducir peso, sustituyendo un material aleado ligero niquelado por un aleado más pesado. De este modo en la Industria del Automóvil los aleados del aluminio niquelado permiten unos ahorros de peso remarcables y unas ventajosas propiedades superficiales en cuanto a la dureza, rozamiento, resistencia al desgaste etc. 2) Se puede también disminuir el precio de costo del producto utilizando un material corriente niquelado antes que uno más pesado, como por ejemplo: en la Industria Eléctrica, reemplazando el cobre por aluminio estañado gracias a una capa anterior de Níquel Químico.

2.5.- Clasificación de los depósitos Ni-P.

Se puede distinguir dos tipos de depósito en función de su contenido en fósforo [5]:

1) El Níquel clásico: recoge una concentración de fósforo entre el 6 y el 8%, presenta una resistencia a la corrosión de media a buena y una gran resistencia al desgaste y a la abrasión.

2) El Níquel técnico: estos depósitos presentan una concentración del 9 al 13% en fósforo. Son los que más se utilizan, puesto que su principal propiedad es la elevada resistencia a la corrosión, al desgaste y a la abrasión. La densidad disminuye así como la susceptibilidad magnética. Estos resultados se pueden mejorar con la aplicación de post-tratamientos.

2.5.1- Propiedades del depósito de níquel químico.

A) Composición. El porcentaje de cada elemento que se deposita en el recubrimiento de niquelado químico se indica en la tabla I.

Tabla I- Composición del depósito de niquelado químico.

ELEMENTO	PORCENTAJE (%)
Níquel	90-92
Fósforo	6-8 ó 9-13
Carbono	0.04
Oxígeno	0-0023
Nitrógeno	0-0047
Hidrogeno	0-0016

El proceso de niquelado químico ha evolucionado de tal forma que se pueden hacer depósitos con distintas características que sean requeridas para cubrir la

necesidad de cada pieza, por lo que el porcentaje de cada elemento mostrado en la tabla I puede variar según sea el caso.

B) Propiedades físicas [15].

En la tabla II se describen las propiedades físicas del recubrimiento de níquelado químico, donde se dan a conocer los valores de cada una de estas propiedades para conocer la posible utilidad del recubrimiento.

Tabla II- Propiedades físicas del depósito de níquelado químico.

PROPIEDAD FÍSICA	VALOR
PUNTO DE FUSIÓN	890°C (Ni puro=1.455°C)
RESISTIVIDAD ELÉCTRICA	60 micro-ohms/cm ² /cm a 15°C
PESO ESPECÍFICO	7,92 g/cm ³ (Ni puro=8,9 g/cm ³)
CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	Débilmente ferromagnético (4%), los depósitos superiores al 8% en fósforo son amagnéticos, se transforman en magnéticos después de un tratamiento a 200°C durante 6 horas.
MÓDULO DE ELASTICIDAD	2.00-0.10 X 10 ⁴ kg/mm ²
DUCTILIDAD	La elongación máxima de un recubrimiento de 7-10% en fósforo y de 25 µm de espesor es del 2,2% sin agrietarse, y después de un tratamiento térmico puede alcanzar el 6%.

C) Dureza. La dureza del Níquel tal y como sale del baño es 480 a 550 Vickers= 49 Rockwell C= 470 Brinell HB. Esta dureza se puede elevar mediante un tratamiento térmico a 290°C durante 10 horas elevándola de los 900 a 1,100 Vickers= 67-69 Rockwell C, para depósitos a partir del 10% en fósforo [16]. Para piezas niqueladas que trabajan en movimiento, rozamiento, etc., se recomienda en general como temperatura límite los 200°C. En piezas estáticas, de 300 a 350°C. La dureza se puede medir únicamente con micro-durómetros y con cargas no superiores a 100 g.

D) Adherencia. Los depósitos de Níquel Químico se adhieren perfectamente a los sustratos (material base) siempre y cuando las superficies estén previa y correctamente preparadas. En muchos casos un tratamiento térmico mejora la adherencia. La temperatura y duración del tratamiento depende del objeto buscado como se indica en la tabla III[17].

En la tabla siguiente se dan las magnitudes de estos parámetros.

Tabla III.- Temperatura y duración de los tratamientos térmicos para depósitos químicos de níquel.

TEMPERATURAS Y DURACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS PARA DEPÓSITOS QUÍMICOS DE NÍQUEL		
EFFECTO BUSCADO	TEMP. (°C)	DURACIÓN (HORAS)
Mejora de adherencia sobre aleaciones ligeras	150	1
Mejora de adherencia sobre aceros ligeros	200	1
Deshidrogenado	200	4
Dureza máxima	290	10
Mejora de adherencia sobre aleaciones de Titanio	400	1
Máxima resistencia al desgaste y a la corrosión	650	2

E) Porosidad. Debido a su estructura amorfa, el recubrimiento de Níquel aplicado químicamente contiene una cantidad mínima de poros, siendo suficiente un depósito de 10 micras sobre una probeta de acero perfectamente pulida para que

no se manifiesten cantidades grandes de porosidad. En cuanto a la ausencia de poros en comparación con el espesor de capa, depende fundamentalmente del tipo de baño empleado y tiempo de depósito [17].

F) Resistencia a la abrasión. La gran dureza del recubrimiento se traduce, en general, en una buena resistencia al desgaste, máximo si la pieza está lubricada y la temperatura superficial de las zonas en contacto no es superior a 200°C. El comportamiento frente al desgaste depende fundamentalmente del contenido en fósforo de la aleación depositada [18].

La resistencia al desgaste se determina mediante el aparato TABER-ABRASER (cilindro de rozamiento CS 10, carga 9,8 N, 1.000 revoluciones), y los valores del índice de Taber se indican en la tabla IV.

Tabla IV.- Índice de Taber de diferentes tipos de depósitos.

TIPO DE DEPÓSITO	Índice de Taber
Níquel químico tal cual sale del baño	9.6
Níquel químico tratado a 200°C	8.7
Níquel químico tratado a 400°C	3.2
Cromado electrolítico	2.0
Níquel químico tratado a 600°C	1.3

Mientras menor sea el índice de Taber resultante al hacer la prueba, mayor será la resistencia al desgaste del recubrimiento, también, dependiendo del espesor del recubrimiento variará su resistencia al desgaste. Espesor de capa exigido, según resistencia al desgaste:

- Ligera resistencia al desgaste > 10 micras
- Resistencia media al desgaste > 25 micras
- Alta resistencia al desgaste > 50 micras

G) Coeficiente de rozamiento. Contrariamente al Níquel, que tiene un mal coeficiente de rozamiento, los aleados de Níquel-Fosforo presentan interesantes propiedades lubricantes.

La siguiente tabla da los coeficientes de rozamiento del depósito químico en contacto con algunos de los materiales usados, Níquel, acero y cromo [18].

Tabla V.- Rozamiento y desgaste de diferentes materiales en contacto.

MATERIALES EN CONTACTO	ROZAMIENTO EN SECO	ROZAMIENTO LUBRICADO (parafina-cloro)
Ni-fósforo / Ni	Desgaste	0.26
Ni-fósforo / Ni-fósforo	0.45	0.25
Ni-fósforo / Cromo	0.43	0.30
Ni-fósforo / Acero	0.38	0.21
Ni-fósforo / Fundición	0.16	0.08
Níquel / Níquel	Desgaste	Desgaste
Níquel / Cromo	Desgaste	0.20
Níquel / Acero	Desgaste	0.20
Acero / Acero	Desgaste	0.20
Cromo / Cromo	0.43	0.20
Cromo / Acero	0.21	0.13

La tabla anterior hace referencia al rozamiento y desgaste al contacto entre dos metales, señalando en cuál de los posibles casos existirá desgaste. Frecuentemente el rozamiento entre dos piezas de acero inoxidable conduce al gripado, un depósito de níquel químico sobre una de las partes suprime esta dificultad. Se recomienda que las piezas, en servicio prolongado, funcionen lubricadas.

H) Soldabilidad. Las piezas niqueladas son perfectamente soldables con plata o aleados de plomo-estaño. Una capa de 5-10 micras es suficiente para soldar entre sí aluminio o aceros inoxidables. La soldadura con arco o al soplete no está recomendada una vez que las piezas estén niqueladas ya que el fósforo del depósito se difumina en la soldadura y la vuelve frágil. En este caso es preferible soldar antes de niquelar [19].

I) Uniformidad y homogeneidad de la capa. Con tal que la solución del baño pueda circular libremente, y alcanzar toda la superficie de la pieza, la deposición de la capa será perfectamente uniforme independientemente del contorno de la pieza. En los casos más desfavorables, las variaciones de espesor se encuentran

en un intervalo de $\pm 10\%$, lo que implica en la mayoría de las ocasiones, que si la pieza está rectificada, después de niquelada, no precisará de un rectificado posterior. Estas propiedades se deben tener en cuenta en aquellas piezas que por complejidad no son factibles de proceder a su rectificado.

J) Resistencia a la corrosión y espesor de la capa. Numerosos ensayos han comprobado el comportamiento muy superior de níquel químico con relación al electrolítico, tanto a la corrosión atmosférica como a los agentes químicos. Por otra parte, al ser la porosidad prácticamente poca, aporta una protección perfectamente eficaz al metal subyacente que justifica los resultados obtenidos.

Según las condiciones a las que se sometan los recubrimientos y la configuración superficial de las piezas se pueden recomendar cuatro espesores de capa mínimos para los cuatro tipos de resistencia a la corrosión, son[19]:

Tabla VI.- Resistencia a la corrosión dependiente del espesor del recubrimiento

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO (μm)
Muy poca resistencia	>2
Poca resistencia	>10
Resistencia media	>25
Resistencia elevada	>50

Como norma, se puede indicar que el níquel químico presenta un magnífico comportamiento frente a los alcalis, buen comportamiento frente a los componentes neutros, orgánicos e inorgánicos no oxidantes y frente a la mayoría de los ácidos orgánicos e inorgánicos diluidos, siempre y cuando el pH sea superior a 5.

K) Aplicaciones. Las propiedades del níquel químico permiten aplicarlo en aquellos casos en que el fin del recubrimiento sea realizar una o varias de las misiones siguientes [20]:

1. Resistir a la corrosión
2. Resistir al desgaste
3. Aumentar la dureza

4. Disminuir los coeficientes de fricción
5. Recuperación de las piezas fuera de dimensión
6. Permitir o facilitar las soldadura

En consecuencia, las principales ventajas son:

- a) Aumentar la vida útil de las piezas
- b) Realizar un ahorro de peso reemplazando un metal de base pesado por otro metal más ligero niquelado (aluminio, titanio, como caso particular de aplicación al material aeronáutico).
- c) Permitir el uso de materiales corrientes en lugar de materiales más caros (acero ordinario tratado al níquel químico en lugar de acero inoxidable).

2.6.- Componentes de los baños de níquel sin electricidad.

El Niquelado sin corriente eléctrica se realiza mediante la inmersión de objetos con una capa catalítica en una solución que contiene iones de níquel y un reductor adecuado, los cuales pueden ser: Hipofosfito, boro-hidruro, hidracina, etc., a temperaturas superiores a 90 ° C [21].

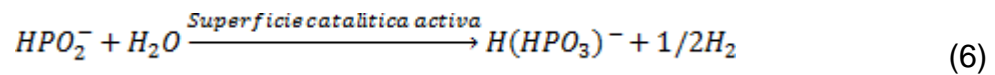
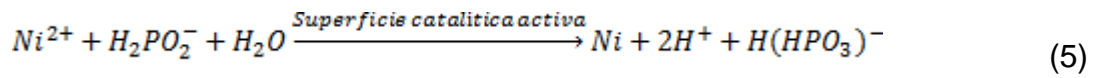
a) Baños ácidos de Ni-P sin corriente eléctrica.

Las soluciones ácidas son las más populares y bien investigadas. La composición química de las soluciones para el revestimiento de Ni utilizadas por Brenner y Riddell tienen ciertas ventajas sobre las soluciones alcalinas y, por tanto, son más populares.

La velocidad de deposición es tan alta como 20 a 25 $\mu\text{m} / \text{h}$. La composición es más estable ya que no hay pérdida del complejante por evaporación. Los recubrimientos obtenidos a partir de las soluciones ácidas son de mejor calidad.

Las propiedades de la aleación Ni-P sin corriente eléctrica, pueden ser controladas fácilmente con el control de la cantidad de fósforo en el depósito. Por lo tanto, las soluciones de ácido en general se prefieren en muchas aplicaciones [21 y 22].

Las reacciones que se producen al depositar Ni sin corriente eléctrica con iones de Hipofosfito como agente reductor pueden ser representadas como:



Así pues, la reacción se produce hacia adelante debido a los siguientes factores:

- (1) reducción de la concentración de iones de níquel,
- (2) la conversión de hipofosfito a fosfato,
- (3) aumento de la concentración de iones de hidrógeno, y
- (4) adsorción de gas hidrógeno en el depósito.

Los amino boranos también se utilizan como agentes reductores en lugar de hipofosfito en la deposición de níquel sin corriente eléctrica a partir de soluciones ácidas. Los depósitos obtenidos a partir de estas soluciones contienen boro, lo que aumenta la dureza del recubrimiento [21 y 22].

b) Baños de Ni-P en solución alcalina sin corriente eléctrica.

Las principales desventajas de las soluciones alcalinas son su elevada inestabilidad a temperaturas superiores a 90 ° C y la pérdida de amoníaco, que se añade para elevar el pH del baño a esta temperatura. La reducción de níquel en soluciones alcalinas sigue el mismo patrón que en soluciones ácidas [23 y 24].

Otra diferencia de las soluciones ácidas es que la velocidad de la deposición de Ni incrementa con las concentraciones de hipofosfito. Sin embargo, concentraciones muy altas de hipofosfito hacen el baño inestable debido a la deposición homogénea en la mayor parte.

La temperatura influye en la velocidad de deposición de níquel del mismo modo que en soluciones ácidas. Sin embargo, las temperaturas por encima de 90 ° C hacen que el control del pH sea muy difícil.

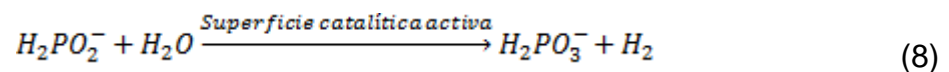
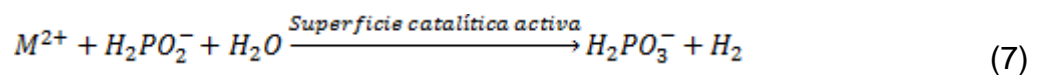
Boro-hidruro también es utilizado como agente reductor en baños alcalinos de recubrimiento de Ni sin corriente eléctrica. También son operados a bajas

temperaturas, es decir, de 20 ° C a 97 ° C, la velocidad de deposición es menor a bajas temperaturas [23 y 24].

c) Mecanismo de deposición de Ni sin corriente eléctrica de varios agentes de reducción.

1.- Deposición de níquel sin corriente eléctrica en baño con hipofosfito.

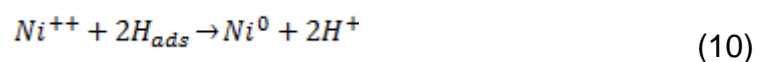
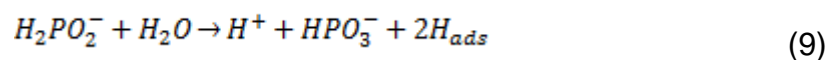
La deposición de metales por el ion hipofosfito puede ser representado de forma simplificada mediante las siguientes ecuaciones. Todas estas reacciones tienen lugar en las superficies de actividad catalítica con el aporte de energía externa, ejemplo, a temperaturas altas ($60\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 95\text{ }^{\circ}\text{C}$). En adicción de níquel metálico, M. Entonces, esta parte de hipofosfito se descompone en evolución de hidrógeno [25]:

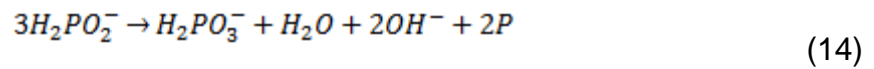
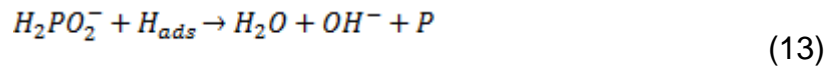
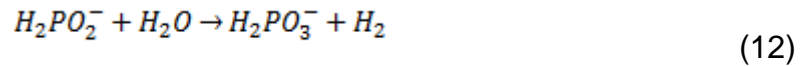


Sin embargo, en la práctica técnica, la eficiencia en el uso de hipofosfito es alrededor de un 35% en las mejores condiciones. En otras palabras, por cada gramo de depósito de níquel 5 g de hipofosfito de sodio son obligatorios.

El mecanismo de reducción de iones metálicos por hipofosfito ha sido objeto de revisión constante en los últimos años. Un mecanismo electroquímico ha sido propuesto en la que se supone que estos son catalíticamente oxidados y el níquel y los iones de hidrógeno se reducen a la superficie catalítica[26].

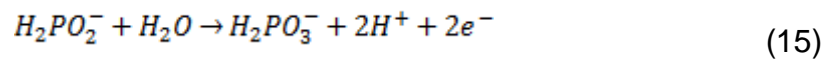
La teoría atómica de hidrógeno recibió el apoyo general hasta que el mecanismo de ion hidruro fue presentado y revisado. En los estudios anteriores, las reacciones parciales siguientes se escribieron [27]:





En esta teoría de potencial mixto, el mecanismo general de la deposición sin corriente eléctrica es interpretado en términos de reacción electroquímica parcial anódico y catódico:

Reacción anódica:



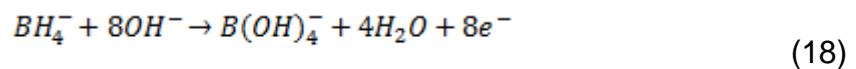
Reacción Catódica:



2.- Depósitos Ni-B sin corriente eléctrica, con compuestos de boro.

a) *Compuesto de boro-hidruro.*

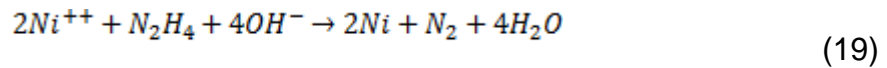
Los boro-hidruros son buenos agentes reductores en los medios alcalinos. En rangos de pH ácido y neutro, los boro-hidruros se hidrolizan fácilmente, y en la presencia de iones de níquel, se forma boruro de níquel. En soluciones alcalinas (pH superior a 13), el boro-hidruro es catalíticamente descompuesto, como se representa por la ecuación [28]:



Con un gramo de níquel depositado en 0,6 g de boro-hidruro de sodio los depósitos de níquel son más puros que 92,97 pct.

b) *Compuesto de hidracina.*

Más del 99% en peso de níquel puro se obtiene (500 - 5000-Å de espesor) con hidracina como agente reductor en una solución alcalina de pH por encima de 10,0. La reacción de reducción de la hidracina puede ser escrita como sigue [28]:



La hidracina en conjunto con hipofosfito han sido utilizados para depósitos de Ni-P sin corriente eléctrica a temperatura ambiente de (90 °C a 95 °C). La velocidad de deposición es aproximadamente de 25 a 30 μm / h. Sin afectar la velocidad de deposición, también se informa que, en los baños de paladio y oro contienen hidracina como agente reductor [28].

d) Razones para la descomposición espontánea de baños de níquel sin corriente eléctrica [29,30].

- (1) sobrecalentamiento local;
- (2) la rápida adición de hipofosfito de sodio;
- (3) alta concentración de fosfito;
- (4) rápida adición de un álcali;
- (5) depósitos excesivos de de níquel en las paredes del tanque o sobre las bobinas de calentamiento;
- (6) pH alto durante la preparación de baño, causando la precipitación de compuestos de níquel;
- (7) eliminación incompleta de paladio después del uso de la activación de paladio;
- (8) inestabilidad de los baños frescos;
- (9) bajas cargas de baño; y
- (10) sobre uso de baños, que conduce a la precipitación de los fosfatos.

2.7.- Niquelado químico compuesto.

El niquelado químico compuesto ha sido uno de los métodos más empleados en la protección de superficies metálicas. Este tipo de niquelado es un recubrimiento con adición de algún material sólido que se co-deposita con el recubrimiento Ni-P y varía en función de las características que se deseen para el recubrimiento final [31]:

- Resistencia a la corrosión,
- Resistencia al desgaste,

- Dureza,
- Rugosidad, etc.

Las partículas sólidas que se co-depositan, tienden a sedimentar por efectos de la gravedad; para evitar esto se utilizan métodos diversos como pueden ser:

- La agitación y suspensión de partículas por aire o ultrasonido y
- La circulación o reflujo del baño, entre otras.

Por otra parte debido a la incorporación de partículas duras la rugosidad de la superficie se incrementa ya que debido a su tamaño sobresalen de la superficie. Por ello el acabado final del substrato, el tamaño de las partículas, su distribución, porcentaje en masa del depósito y espesor del recubrimiento, son variables que se deben de controlar durante el proceso de codepositación.

En los niquelados químicos compuestos la resistencia al desgaste es un factor que depende a su vez de la dureza y tamaños de las partículas que se incorporan, de la matriz y fracción de la fase dispersada, la lubricación y el acabado superficial. Por ejemplo a mayor tamaño de partícula co-depositada, disminuye el desgaste de los recubrimientos [31].

Algunos recubrimientos de niquelado químico compuesto han sido reportados, por ejemplo; con teflón entre 20-25% en volumen, para piezas sometidas a altas fricciones por deslizamiento, con partículas ultra finas de diamante, que aportan una dureza excepcional al material, alta resistencia a: la abrasión, al impacto y al desgaste. Otro tipo de recubrimiento de niquelado químico compuesto es con nitruro de boro, con estos se obtienen, sin reducir la dureza, bajos coeficientes de fricción, los contenidos de nitruro de boro varían entre 6 y 8% en peso [31].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este apartado se describen las actividades experimentales realizadas en esta tesis, haciendo referencia al análisis de los materiales de partida, los equipos e instrumentos utilizados para la realización de este trabajo de investigación, así como el procedimiento empleado para la obtención y caracterización de los recubrimientos de niquelado químico compuesto.

3.1.- Reactivos para la formulación de la solución de niquelado químico.

Para obtener una solución de niquelado químico estable, a temperaturas de recubrimiento a 85°C, se necesitan mezclar los reactivos lentamente, esperando a que diluya cada uno. Los reactivos se agregan al baño en orden descendente, como se enumeran a continuación [32]:

1. 400 ml de agua
2. 0.2 M de sulfato de níquel
3. 0.25 M de hipofosfito de sodio
4. 0.1 M de ácido propiónico
5. 0.25 M de ácido láctico
6. 1.13×10^{-6} M de Plomo
7. 0.3 M de acetato de sodio anhídrido

Primero, se agregó a un vaso de precipitado la cantidad indicada de agua desionizada y se colocó en una parrilla de agitación, colocando un agitador magnético en el vaso, y, se encendió la parrilla en el modo agitación, se agregó lentamente cada una de las sustancias hasta esperar su completa disolución, como se muestra en la figura 3.1.



Figura 3.1.- Solución de niquelado químico.

3.2.- Equipos necesarios para la obtención de los recubrimientos Ni-P-(X)

Los equipos que se utilizaron para realizar recubrimientos de niquelado químico compuesto mediante vía química se describen en la tabla VII, donde destaca el baño termo-regulado que es de suma importancia para la obtención de estos recubrimientos.

Tabla VII.- Equipos necesarios para la obtención de los recubrimientos Ni-P-(X).

EQUÍPO	CARACTERÍSTICAS
Balanza analítica	La balanza es de la marca OHAUS modelo EXPLORER, y cuenta con un intervalo de carga de 0 a 110 gramos, con una sensibilidad de 0.0001 gramos.
Parrilla de calentamiento	Esta parrilla es de la marca CORNING modelo PC-420, la cual cuenta con un plato de agitación y calentamiento.
Pulidora-desbastadora	La pulidora-desbastadora es de la marca METKON modelo GRIPO 2V.
Baño termo-regulado	Consta de un termómetro que se utilizó para medir la temperatura de recubrimiento (85°C). Cuenta con una parrilla de agitación y calentamiento, que se utilizó en modo agitación para mantener las partículas de SiC y WC en suspensión. El recipiente cuenta con una parrilla eléctrica, que se usó para poder calentar el baño de niquelado químico compuesto; y, de igual forma, cuenta con un regulador de temperatura, que fue utilizado para mantener estable la temperatura a 85°C, como se ve en la figura 3.2.

En la figura 3.2 se muestra el baño termo-regulado que se utilizó para la obtención de recubrimientos compuestos mediante vía química, donde en baño maría se colocó la solución de niquelado químico, previamente preparada, y dentro de ésta, se colocó la muestra a recubrir. Éste baño termo-regulado ayudó a mantener la temperatura constante a 85°C y manteniendo también constante la velocidad de agitación.

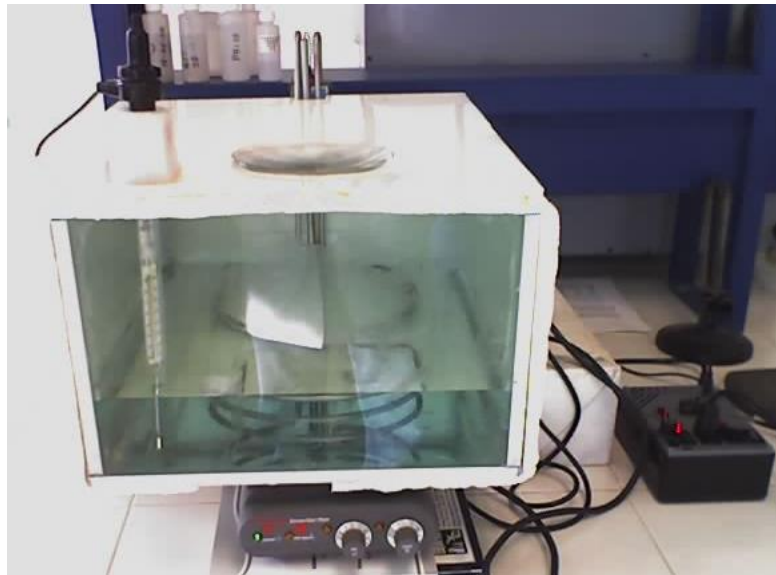


Figura 3.2.- Baño termo-regulado

3.3.- Equipos necesarios para la caracterización de los recubrimientos de niquelado químico compuesto.

Los equipos que se utilizaron para caracterizar los recubrimientos de niquelado químico compuestos se mencionan en la tabla VIII, la cual indica las características de cada equipo y su importancia para poder caracterizar los recubrimientos.

3.4.- Preparación del sustrato.

Todas las probetas de hierro dulce (*acero 1018*) a recubrir se lavaron con agua y jabón para quitarles el aceite que los recubría protegiéndolos de la oxidación, ya que, como sabemos, estos metales tienen muy baja resistencia a la corrosión, y, al estar a la intemperie se corroen de manera muy rápida. Ya limpias, se prosiguió

Tabla VIII.- Equipos necesarios para la caracterización de los recubrimientos de niquelado químico compuesto.

EQUÍPO	CARACTERÍSTICAS
Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	El microscopio utilizado es de la marca JEOL, modelo JSM 6300, que consta de una cámara fotográfica y video impresora con amplificación nominal de hasta 300,000 X y una resolución de 100 nm, equipado con un EDS marca NORS. Se empleó este equipo para la caracterización morfológica de la superficie del recubrimiento (Ni-P-(SiC, WC)). Con las imágenes producidas con este microscopio se observó el grado de porosidad del recubrimiento y se obtuvo un análisis cualitativo de éste.
Analizador Termogravimétrico (TGA)	Se utilizó este analizador (TGA) marca METTLER TOLEDO modelo TGA/sota851c, para medir la variación de la masa del recubrimiento en función de la temperatura. Se analizó el recubrimiento a 950°C durante 5 min, con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C por minuto.
Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)	El DSC, de la marca METTLER TOLEDO modelo DSC822c, se empleó para analizar transiciones térmicas ocurridas al recubrimiento, al ser calentado hasta 650°C por 5 min, a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10° por minuto.
Microscopio Óptico Metalográfico	Con el microscopio óptico de reflexión de la marca Nikon modelo EPIPHOT 200, se pudo observar y determinar el espesor del recubrimiento de niquelado químico compuesto, así como también, el acomodo de las partículas co-depositadas.
Micro-durómetro	Se usó el micro-durómetro de la marca BUEHLER modelo 1600-6300, para determinar la dureza de los recubrimientos de Ni-P-(SiC) y los recubrimientos de Ni-P-(WC).
Difractómetro de Rayos X	Se utilizó el difractómetro de rayos X de la marca inel modelo equinox 2000, para identificar la estructura del recubrimiento sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 350°C durante 1 hora.

a enderezar las que se encontraban en mal estado, ya que se doblaron al manipularlas para su corte, con la ayuda de la prensa hidráulica ENERPAC, y, a

todas se les hizo un orificio, con un taladro, para facilitar su colocación en el baño de niquelado químico compuesto.

Ya enderezadas las probetas, se continuó con su desbaste en la pulidora metalográfica METKON GRIPO 2V, con las lijas 120 y 320. Con la lija 120 pulimos la superficie trasera de nuestra probeta y pulimos la superficie principal con la lija 120 y sucesivamente con la lija 320 para un mejor acabado. Este mecanismo de preparación del sustrato se muestra en la figura 3.3.

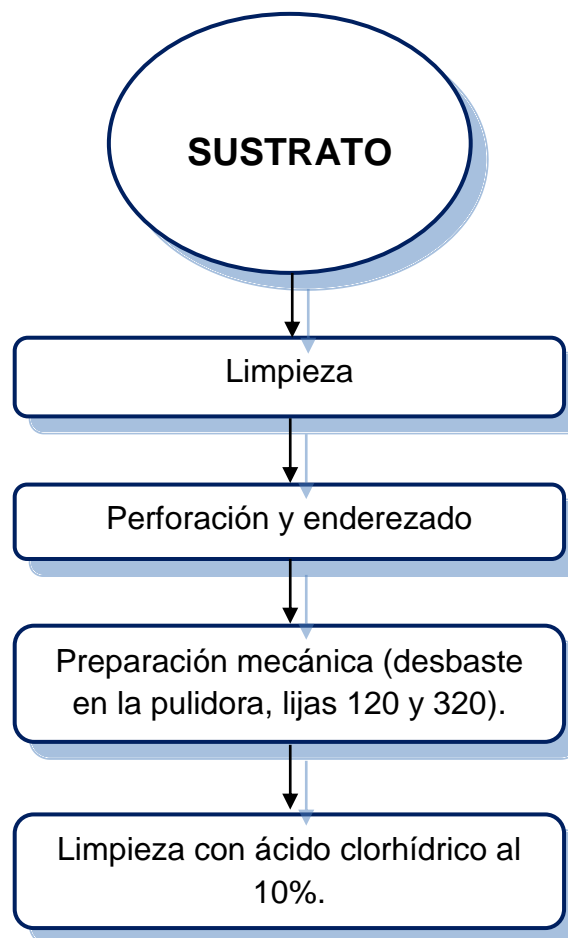


Figura 3.3.- Metodología de preparación superficial del acero 1018.

3.5.- Diseño experimental para la obtención del recubrimiento.

En la figura 3.4 que se muestra a continuación se describe el diseño experimental que fue utilizado para poder obtener los recubrimientos de niquelado químico simple y niquelado químico compuesto [Ni-P-(SiC)] y [Ni-P-(WC)].

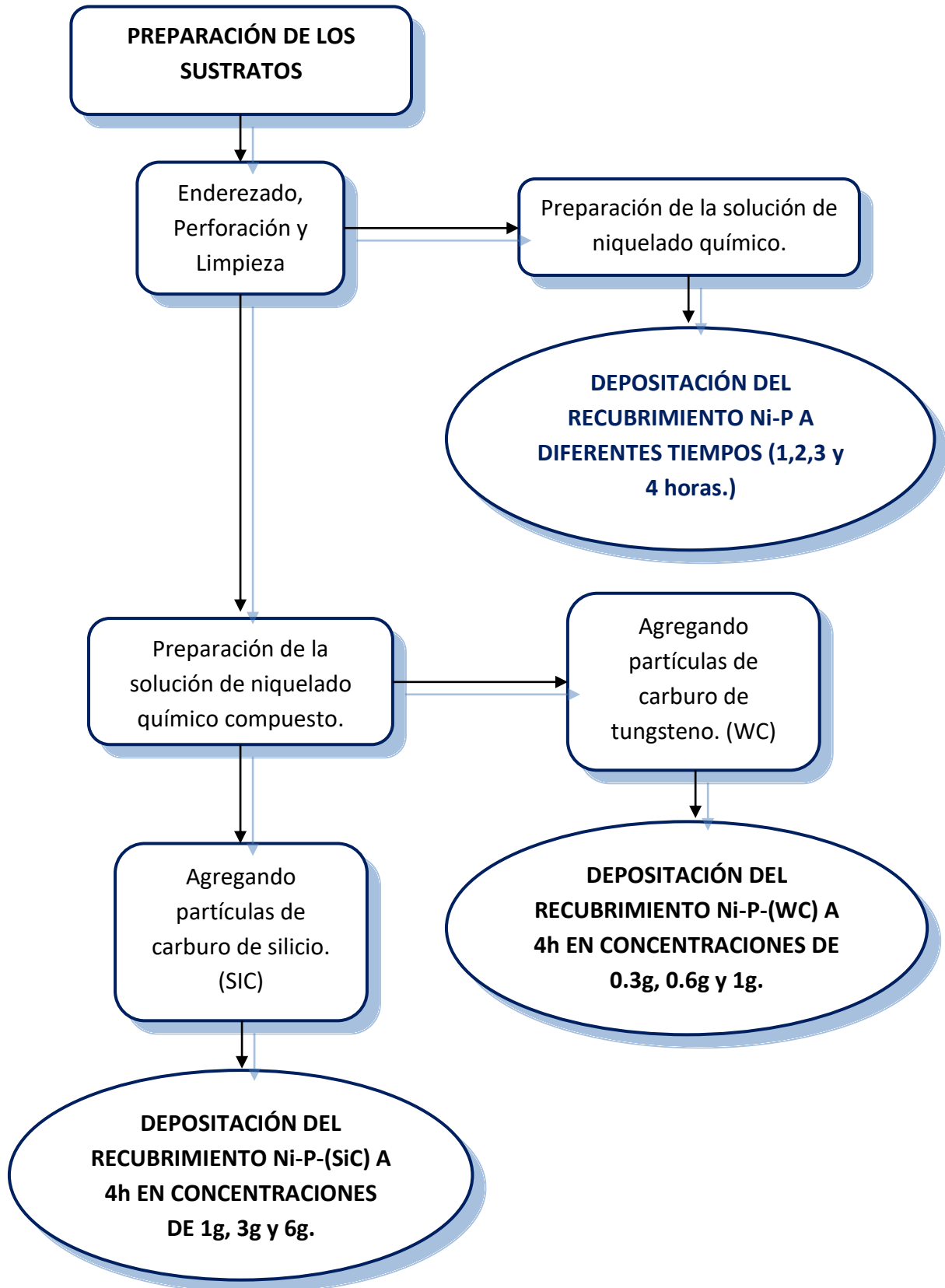


Figura 3.4.- Diseño experimental para la obtención del recubrimiento Ni-P-(X) X= SiC y WC.

El primer paso fue la preparación de las probetas a recubrir, enderezarlas, perforarlas y limpiarlas. Se preparó la solución de niquelado químico, para hacer recubrimientos de Ni-P simple se colocan las probetas dentro de la solución de niquelado químico y se dejan el tiempo necesario o requerido para depositar el recubrimiento, como se indica en el diseño experimental de la figura 3.4.

Para obtener recubrimientos de niquelado químico compuesto, a la solución de niquelado químico se agregan las partículas que se buscan co-depositar en el recubrimiento, en este caso partículas de SiC y WC, las partículas de SiC se agregaron en cantidades de 1g, 3g, y 6g, las de WC en 0.3g, 0.6g y 1g. Se coloca el sustrato dentro de este baño con partículas y se deja por un tiempo de 4 horas.

3.6.- Procedimiento para llevar a cabo el recubrimiento.

Dentro del recipiente de cristal, recubierto con unicel, se colocó la resistencia que va a proporcionar el calor necesario para que se lleve a cabo el recubrimiento. Se agregó la cantidad necesaria de agua desionizada para recubrir la solución, poniéndola en baño maría.

Se colocó el termómetro para medir la temperatura del baño y un suministrador de energía, que regula el paso de temperatura manteniéndola estable a 85°C. Se puso por debajo del recipiente una parrilla de agitación justo donde se va a encontrar la solución, para mantener a las partículas en suspensión.

Se encendió el suministro a un límite de potencia de carga de “8” y en modo “high”, para poder llegar rápidamente a los 85°C, ya que se encuentra a temperatura ambiente. Llegando a la temperatura de 85°C se cambió al modo “low” para que la temperatura se controle y no se dispare, manteniéndose en un rango de 84-86°C.

Estando la temperatura estable, se bajó la potencia de carga de “8” a “6”. Se colocó el vaso que contiene la solución de niquelado químico dentro del recipiente de vidrio, poniéndolo así en baño maría.

Ya pulida la probeta, se amarró con hilo y se sujetó a una pinza colocada en un soporte universal, colocando la probeta en la solución de niquelado químico, previamente calentado a 85°C, dejándola así durante 4 horas.

Pasado el tiempo de 4 hrs se quitó la probeta recubierta, se enjuagó con agua y se secó. Se continuó colocando otra probeta, pero ésta se deja solo 3 horas y se retira. Se colocó otra probeta y se dejó recubrir durante 2 horas, al terminar el tiempo se quitó, se lavó y se colocó otra probeta dejándola recubrir sólo durante 1 hora.

Para la obtención de un recubrimiento compuesto, a la solución de niquelado químico sólo se le agregó partículas de SiC (*carburo de silicio*) y de WC (*carburo de Tungsteno*).

El procedimiento para recubrimientos compuestos es el mismo que el anterior, sólo que se recubrieron 3 probetas expuestas al baño de niquelado químico compuesto durante 4 horas pero con diferente cantidad de partículas de SiC, con 1g, 3g y 6g respectivamente, al igual que con las de WC.

En el recubrimiento compuesto con 1g de SiC y de WC, la superficie quedó muy rugosa e incluso el color del recubrimiento se tornó más oscuro. (Esto ocurrió debido a que en el transcurso del recubrimiento, la probeta se pegó al agitador, estando así muy expuesta al SiC y se logró adherir más éste a la probeta.

3.7.- Procedimiento para caracterizar los recubrimientos.

Al obtener las cuatro probetas recubiertas por niquelado químico y las tres recubiertas por niquelado químico compuesto, se prosiguió a cortarlas, en la micro-cortadora BUEHLER ISOMET 2000, de manera que se tengan 2 piezas pequeñas por cada probeta recubierta.

Se juntó una pieza de cada probeta de recubrimiento de niquelado químico y se colocaron en baquelita.

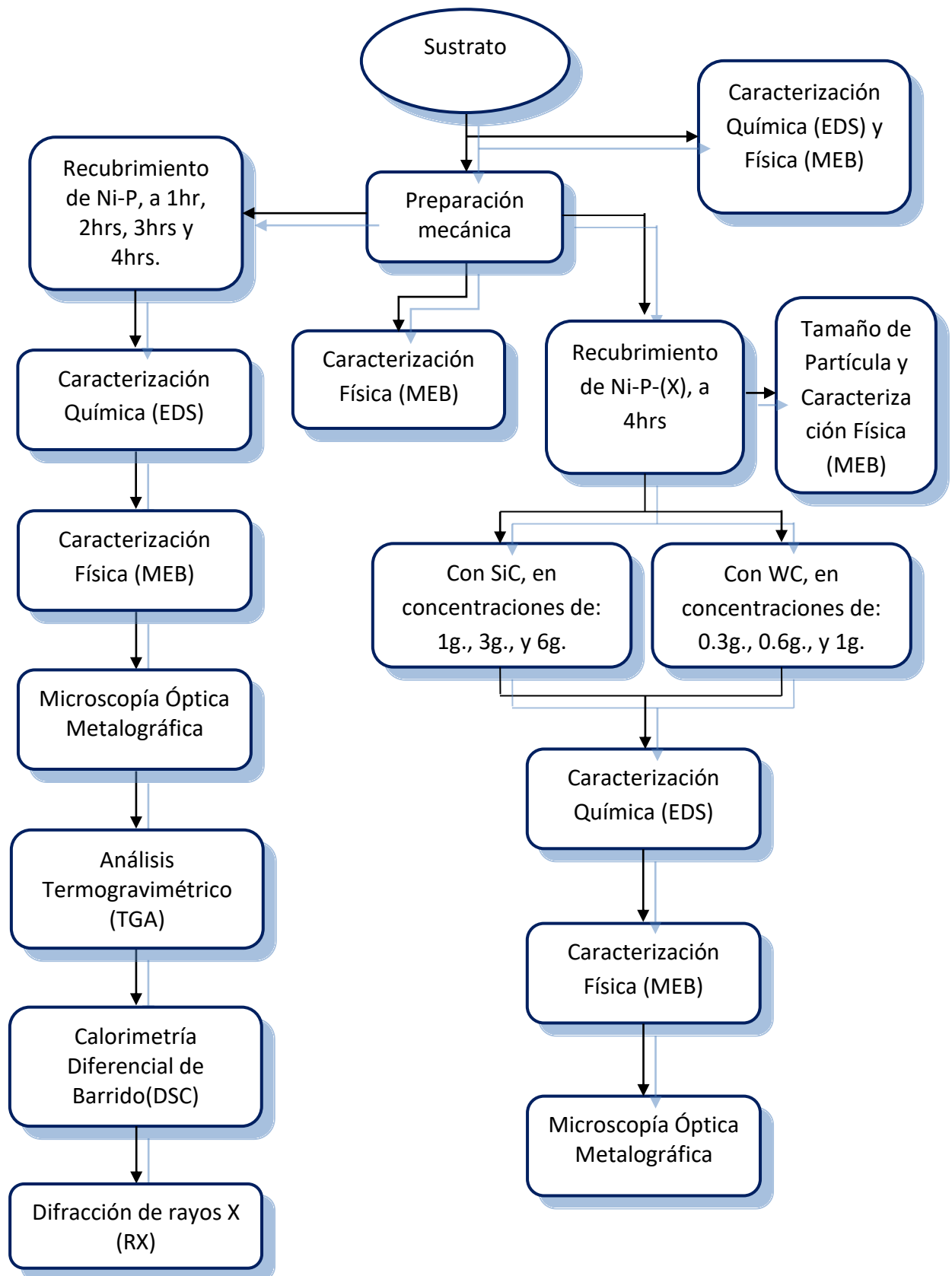


Figura 3.5.- Procedimiento para caracterizar los recubrimientos.

De la misma manera las piezas de recubrimiento químico compuesto se montaron en baquelita. Se pulieron las probetas, en la pulidora METKON GRIPO 2V GRINDER-POLISHER, hasta obtener un acabado espejo.

Ya pulidas, se analizaron en el microscopio óptico para conocer su microestructura, así como también el grosor del recubrimiento de níquel y de níquel compuesto.

La otra pieza de cada probeta se analizó en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Se obtuvieron imágenes de la superficie del recubrimiento para poder analizar su grado de porosidad y su grosor.

Se tomaron las imágenes a diferentes aumentos para poder distinguir las diferencias de cada recubrimiento y comparar entre las probetas con recubrimiento de níquel químico y níquel químico compuesto.

Se le quitó una cantidad pequeña de recubrimiento (aproximadamente 0.003 g) a cada probeta y se analizaron por TGA (análisis termogravimétrico) y DSC (calorimetría diferencial de barrido). Este procedimiento para caracterizar los recubrimientos de Ni-P simples y los de niquelado químico compuesto se muestra en la figura 3.5.

CAPÍTULO IV.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos del desarrollo experimental y su discusión. Ha sido dividido en tres apartados:

4.1.- Caracterización del sustrato. Este apartado está enfocado al análisis del sustrato sin recubrir para conocer su morfología, su rugosidad y composición química, con el fin de relacionarlo con las características del recubrimiento obtenido.

4.2.- Caracterización de las partículas a co-depositar. Este apartado se enfoca a realizar una caracterización química y física de las partículas a depositar, para poder relacionar las propiedades del recubrimiento con las características de las partículas co-depositadas.

4.3.- Caracterización de recubrimientos. Este apartado se centra el estudio en la caracterización de los recubrimientos de niquelado químico simple (Ni-P) y los recubrimientos de niquelado químico compuestos Ni-P-X, siendo X el carburo de silicio (SiC) y el carburo de tungsteno (WC). La caracterización de estos últimos recubrimientos se basó en: caracterización física (morfología, micro-dureza), y química (EDS).

A continuación se presentan detalladamente los resultados obtenidos así como la discusión de los mismos, para cada uno de los apartados.

4.1.- Caracterización del sustrato.

Se analizaron los sustratos sobre los cuales se depositaron los recubrimientos con la finalidad de conocer las características superficiales que permitirán justificar los resultados que se obtengan en referencia a la deposición de recubrimientos.

Tal como se presentó en el capítulo 3 de esta tesis, los sustratos seleccionados (lámina de acero al carbono) se prepararon metódicamente con el fin de asegurar una correcta adherencia y fijación del recubrimiento de níquelado químico, de acuerdo a la secuencia mostrada en la Figura 4.1, la cual se extrajo de trabajos previos de investigación [4].

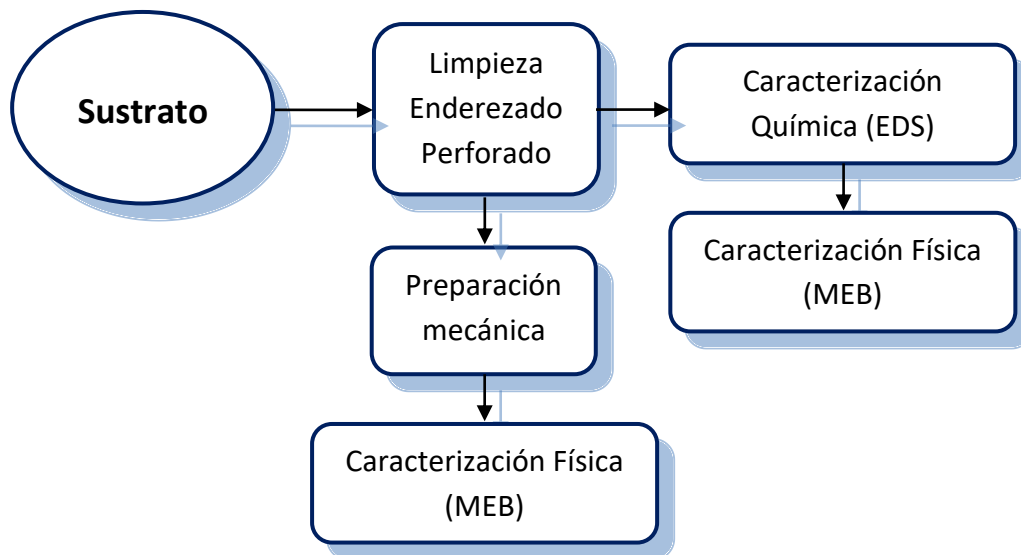


Figura 4.1.- Caracterización del sustrato a recubrir.

En la figura 4.1 se muestran los pasos a seguir para caracterizar el sustrato, en los cuales, se realizó la limpieza de éste con agua y jabón para retirar el exceso de aceite que lo protegía de la corrosión, así como también se enderezó utilizando una prensa hidráulica y se perforó para poder sujetarlo. Al haber hecho lo anterior se prosiguió a caracterizar química y físicamente al sustrato.

Después de esto, el sustrato se preparó mecánicamente puliéndolo con las lijas 120 y 320 para obtener un mejor acabado superficial, al igual que un recubrimiento uniforme.

4.1.1.- Composición química.

En la tabla IX se presentan los resultados obtenidos del análisis químico del sustrato empleado, el cual se realizó mediante análisis por EDS (espectroscopia por energía dispersiva), del cual se presenta adicionalmente en la figura 4.2 el

espectro obtenido, donde cualitativamente se observa que los únicos elementos presentes son el Fe, el C y algo de Si, típico de aceros bajos en carbono.

Tal como se observa en la tabla IX, el acero empleado es un acero dulce (bajo en C), con un porcentaje en peso de carbono cercana al 0.20 y sin otro elemento de aleación importante, lo cual concuerda con un acero AISI 1020.

Tabla IX.- Resultados de composición química del sustrato.

Elemento	% Atómico	% En peso
Ni -K	1.171	0.00
P -K	1.831	0.00
S -K	1.457	0.00
Fe -K	1.021	91.98
C -K	4.498	0.49
Mn -K	1.046	0.24
Si -K	2.268	0.29

En la figura 4.2 se muestra el espectro EDS de la composición química del sustrato, donde se reflejan los elementos componentes del sustrato, donde predominan el Fe con un bajo contenido de carbono y una mínima cantidad de Si, lo que indica que se trata de un acero bajo en carbono sin ningún otro elemento de aleación.

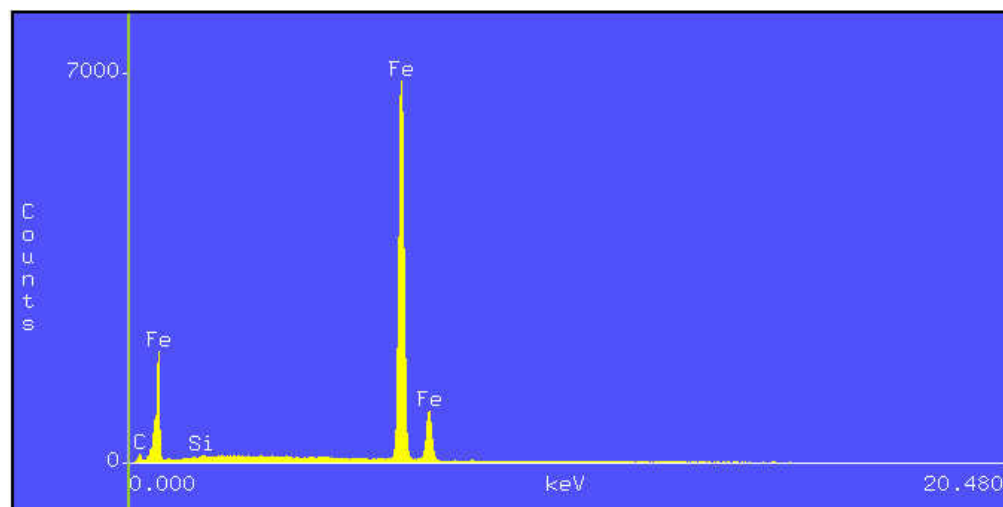


Figura 4.2.- Espectro EDS de la composición química del sustrato.

4.1.2.- Aspecto superficial.

En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de los sustratos sin preparar y preparados respectivamente, empleados en esta investigación.

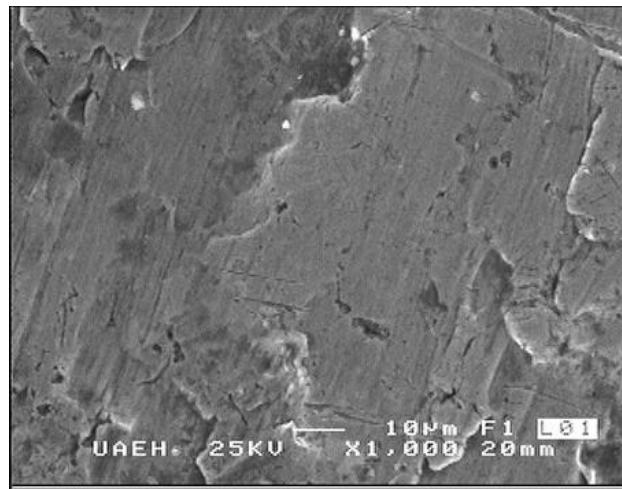


Figura 4.3.- Micrografía de MEB correspondiente a la superficie sin pulir del sustrato.

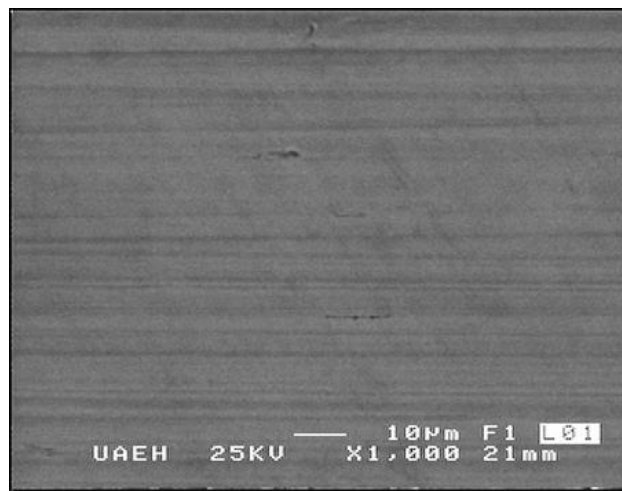


Figura 4.4.- Micrografía de MEB correspondiente a la superficie pulida del sustrato.

Como se puede observar en la figura 4.3, la superficie del sustrato de partida es rugosa e irregular, por lo que, al recubrirlo se puede correr el riesgo de que no haya una adherencia adecuada en él, y por consiguiente un mal aspecto superficial y heterogeneidad en muchas de sus propiedades: resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, etc.

En la figura 4.4, se muestra la superficie pulida del sustrato, a comparación de la superficie sin pulir, se ve una gran mejoría en cuanto a aspecto y se nota una superficie con poca y homogénea rugosidad, lo que podría significar una mejor adherencia del recubrimiento y un comportamiento isotrópico en todo el material.

Como se aludió en párrafos anteriores, es necesario realizar una preparación mecánica del sustrato para poder obtener un mejor recubrimiento, proporcionando mejor aspecto superficial, adherencia y propiedades al sustrato, consiguiendo un espesor uniforme del recubrimiento a lo largo de éste, dando así un mejor manejo del recubrimiento para poder realizar su posterior caracterización física y química.

4.2.- Caracterización de las partículas a co-depositar: SiC y WC.

Del mismo modo que en el caso del sustrato, se consideró importante realizar una caracterización de las partículas a co-depositar junto con el niquelado, debido a que de sus características físicas derivarán muchas de las propiedades del recubrimiento compuesto obtenido. Las características que se evaluarán de las partículas serán: composición química, tamaño de partícula y morfología.

Se presentará a continuación la caracterización física de las mismas.

4.2.1.- Composición química.

En las Figura 4.5 y 4.6 se muestran los espectros EDS de las partículas de SiC y WC respectivamente junto con el análisis semicuantitativo de la composición química. Se puede apreciar en estas figuras que las partículas seleccionadas corresponden a polvos de SiC y WC prácticamente puros.

En la tabla X se muestra la composición química de las partículas de SiC y WC que se co-depositaron en los recubrimientos.

Tabla X.- Composición química de las partículas de SiC y WC obtenidas mediante EDS.

Partículas	Carburo de silicio		Carburo de tungsteno	
Elementos	Si	C	W	C
% en peso	65.78	34.22	91.20	8.80

En la tabla X se puede observar el porcentaje en peso de cada elemento que conforman los carburos a co-depositar en los recubrimientos, dando a conocer estos resultados la pureza de polvos utilizados.

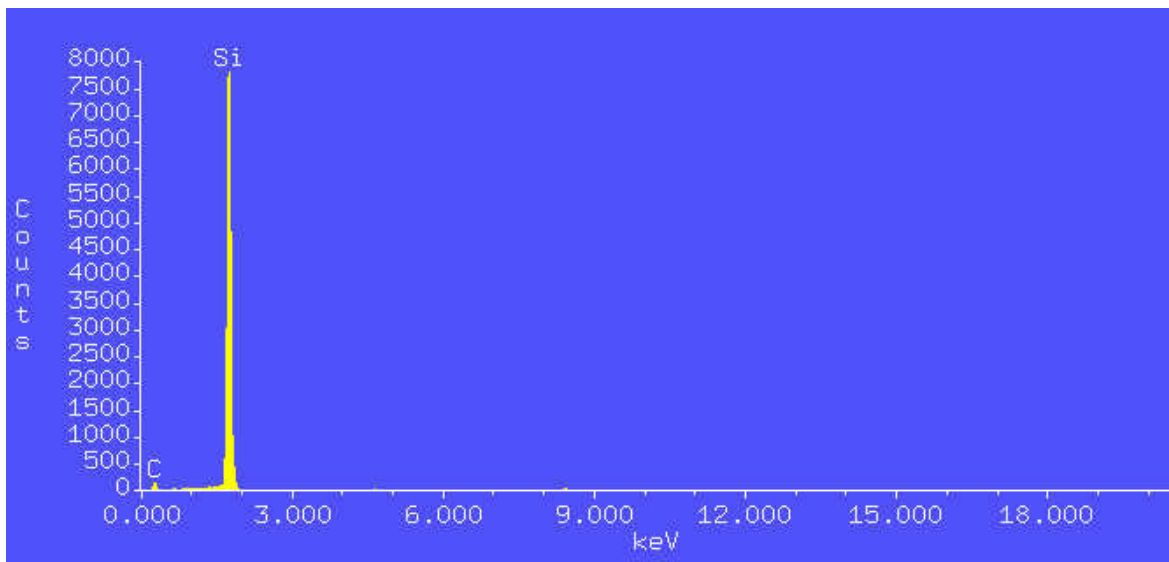


Figura 4.5- Espectro EDS de la composición química de polvos de SiC.

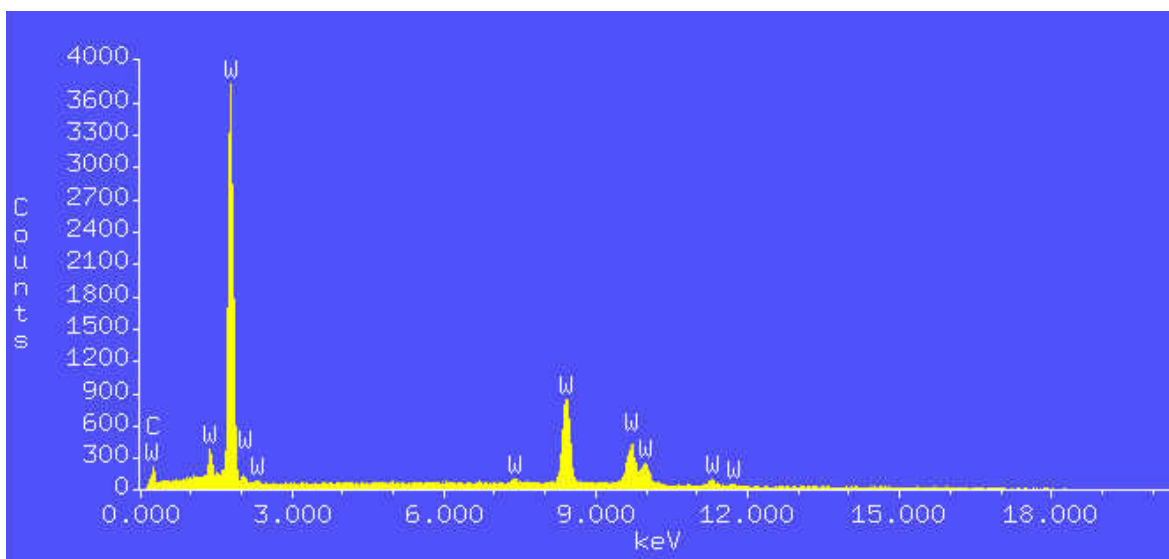


Figura 4.6- Espectro EDS de la composición química de polvos de WC.

En las figuras 4.5 y 4.6 se observan los espectros EDS de las partículas de SiC y WC respectivamente, donde se muestran la composición química de estos polvos, observándose que no existe ninguna impureza en ellos, lo que significa que los carburos utilizados de gran pureza.

En las figuras 4.7 y 4.8 se muestran los difractogramas de rayos X realizados a las partículas a codepositar.

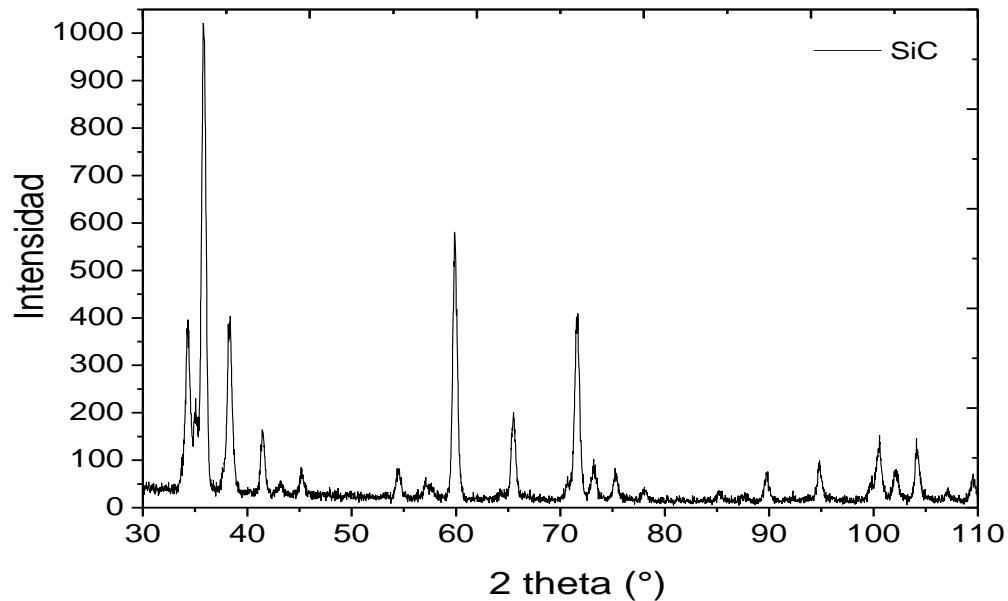


Figura 4.7- Diagrama de difracción de RX de polvos de SiC.

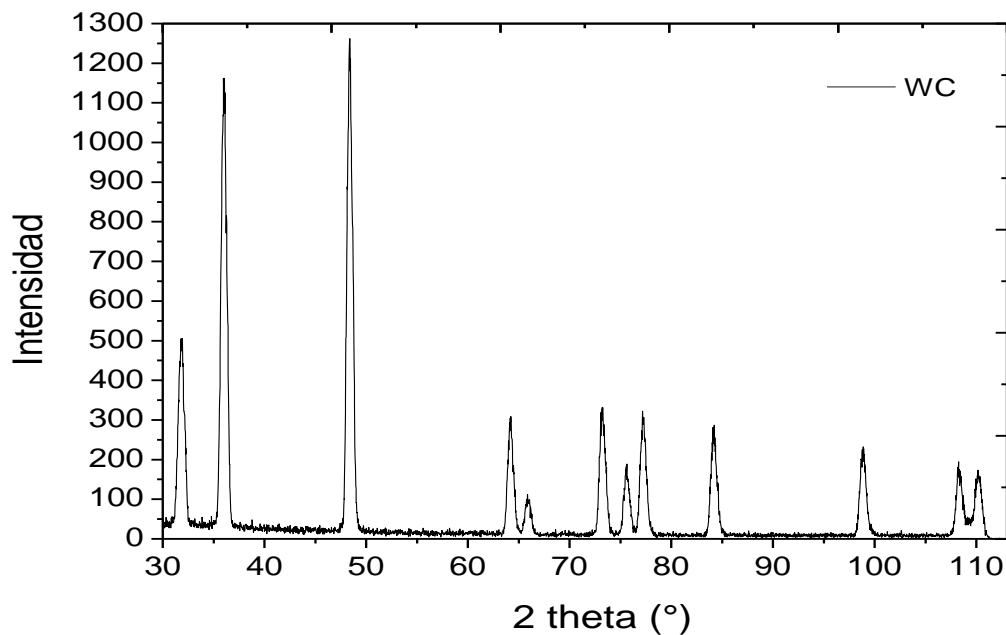


Figura 4.8- Diagrama de difracción de RX de polvos de WC.

En la figura 4.7 se observa en el difractograma los picos correspondientes al patrón de difracción del carburo de silicio, dando a ver que el polvo de SiC codepositado en el recubrimiento Ni-P es un polvo puro. En la figura 4.8 se muestran en el difractograma los picos correspondientes al patrón de difracción del carburo de tungsteno, donde, por medio de este método se indica que el polvo de WC es puro.

4.2.2.- Morfología.

En la figura 4.9 se muestran las micrografías a 2000 aumentos, correspondientes a los polvos cerámicos de SiC y WC respectivamente, donde se puede apreciar que los polvos de SiC presentan una forma angular con un tamaño menor a 25 μm , los polvos de WC presentan forma de hojuela y un tamaño menor a 12 μm , los polvos de WC por su tamaño se prestan a aglomeraciones.

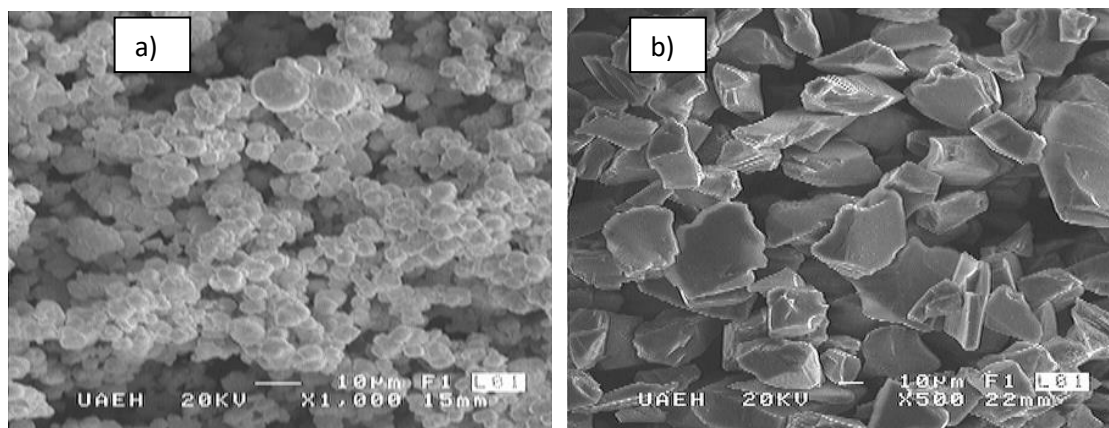


Figura 4.9- Micrografías que muestran morfología de las partículas co-depositadas: (a) WC y (b) SiC.

Como se observa en la figura anterior, los polvos de SiC son grandes, por lo que afectarán el espesor recubrimiento disminuyendolo al ser adicionadas, así como también afectando la uniformidad de éste a lo largo del sustrato, aumentando considerablemente la rugosidad del recubrimiento pero de igual forma elevando su dureza. Los polvos de WC son muy pequeños, esto puede ser más benéfico para el recubrimiento, ya que no lo afectará tanto al ser adicionadas estas partículas, manteniendo un poco la uniformidad del espesor, no aumentando mucho la rugosidad y elevando la dureza.

4.2.3.- Distribución de tamaños de partículas de SiC y WC.

En la figura 4.10 se muestra el tamaño de partícula correspondiente a los polvos cerámicos a co-depositar en el recubrimiento de niquelado químico simple. Como se puede observar en la figura, la gráfica correspondiente al tamaño de partícula del WC, su tamaño medio es de 12.4 μm con porcentaje en volumen de 4.88%. La corresponde al SiC muestra que su tamaño medio de partícula es aproximadamente de 23.81 μm con 10.61% en volumen.

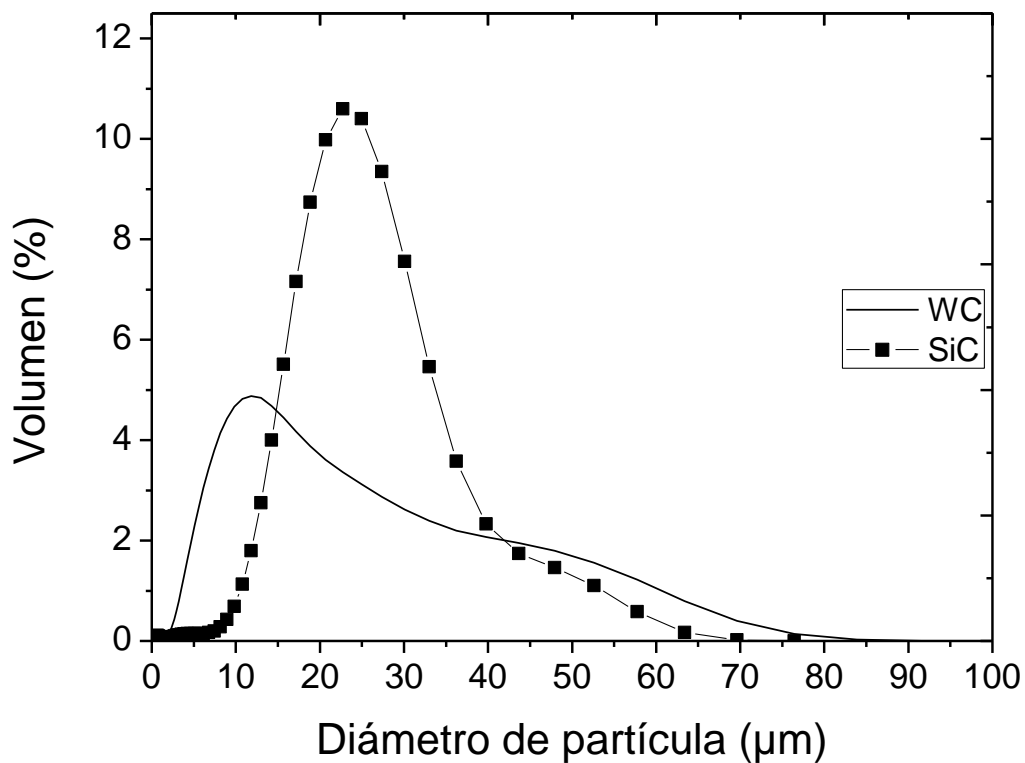


Figura 4.10.- Distribución del tamaño de partícula del polvo de WC.

Tal como se aprecia en la figura 4.10 el polvo de SiC presenta una distribución unimodal centrada en 23.81 μm y amplia dispersión, con tamaños desde 2 hasta 69 μm . En este caso serán muy similares los tamaños de los polvos depositados en la mayor parte del recubrimiento, lo que indicaría homogeneidad en las propiedades del recubrimiento. En la misma figura se puede observar que el polvo de WC presenta una distribución bi-modal centrada en 12.4 μm y una más pequeña en aproximadamente 47 μm con una dispersión muy amplia, y tamaños

de 2 hasta 83 μm . En este caso el tamaño de los polvos depositados en el recubrimiento serán muy variados, por lo que podría haber zonas con tamaño de polvos muy pequeños y otras con tamaños grandes, lo que haría variar las propiedades en el recubrimiento.

4.3.- Caracterización de los recubrimientos Ni-P-X (X=SiC y WC)

Como se presentó en el diseño experimental (capítulo 3), esta tesis inicia con la obtención de un recubrimiento Ni-P sin la adición de partículas, el cual servirá como referencia permitiendo evaluar el efecto del porcentaje de partículas adicionadas sobre las propiedades del mismo. Es por lo anterior, que se presenta en un primer apartado la caracterización del recubrimiento sin partículas y posteriormente, se mostrarán los resultados referentes a la obtención de los recubrimientos compuestos, con la co-depositación de partículas duras: SiC y WC.

4.3.1.- Recubrimiento Ni-P simple.

En el diagrama de la figura 4.11 se muestran los métodos que se llevaron a cabo para la caracterización del recubrimiento Ni-P simple.

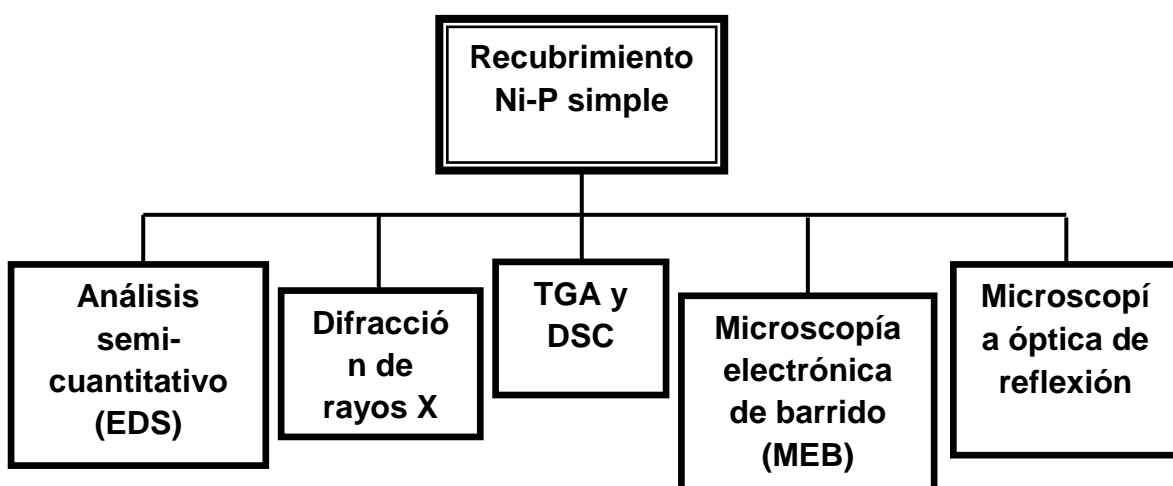


Figura 4.11.- Técnicas de caracterización aplicados al recubrimiento Ni-P simple.

Como se muestra en la figura 4.11 el primer modo de caracterizar el recubrimientos simple o sin partículas, fue mediante análisis químico cualitativo semi-cuantitativo mediante EDS, particularmente para determinar la cantidad de Ni y P contenido en el recubrimiento, ya que éste parámetro es un indicador muy fiel de las propiedades que tendrá el recubrimiento.

A continuación, la caracterización se llevó a cabo mediante difracción de RX, con el objetivo de determinar la cristalinidad del mismo, pues de acuerdo a los antecedentes bibliográficos, el recubrimiento obtenido sin ningún tratamiento posterior, presenta una estructura completamente amorfa, lo cual lo hace interesante para algunas aplicaciones de resistencia a la corrosión.

Posteriormente se caracterizó el recubrimiento Ni-P simple mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) hasta una temperatura de 600°C con la finalidad de determinar a qué temperatura se produce la transición de material amorfo a cristalino (temperatura de cristalización). Se caracterizó mediante un análisis termogravimétrico (TGA) para saber cómo varía la masa en función de la temperatura.

También se caracterizó mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) para conocer su morfología y porosidad, y mediante el EDS hacer un análisis semicuantitativo para conocer la cantidad de Ni y P contenido en el recubrimiento.

Finalmente se observó mediante el microscopio óptico de reflexión para medir el espesor del recubrimiento Ni-P simple a diferentes tiempos con la finalidad de conocer la velocidad de depositación del recubrimiento en el sustrato y así extraer la cinética de reacción de depositación.

Se muestran los resultados obtenidos de la caracterización en los siguientes apartados.

4.3.1.1.- Composición química.

Como se comentó anteriormente, el primer parámetro a evaluar fue la composición química, con el fin de determinar el tipo de recubrimiento obtenido (proporción de Ni y P, así como la presencia de algún otro elemento co-

depositado). El análisis se llevó a cabo mediante EDS. Los resultados se muestran en la Tabla XI y en la figura 4.12.

Los análisis de resultados en la tabla XI, muestran como al aumentar el tiempo de recubrimiento el níquel y el fósforo recubren el sustrato disminuyendo la cantidad de poros lo que hace que prácticamente no se encuentre hierro en el análisis. Esto indica que mientras más tiempo de recubrimiento mejores propiedades ante la corrosión se van a lograr.

Tabla XI.- Composición química del recubrimiento Ni-P depositado en 1, 2, 3 y 4 horas.

Elemento	% en peso			
	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas
Ni	85.72	86.68	86.34	87.54
P	6.01	6.35	6.09	5.9

En la tabla XI se muestra la composición química de los recubrimientos de níquelado químico simples a diferentes tiempos de depositación, donde el porcentaje en Ni y P de 1 a 4 horas varía desde 85.72 a 87.54 % en peso respectivamente y en P de 6.01 a 5.9 % en peso respectivamente.

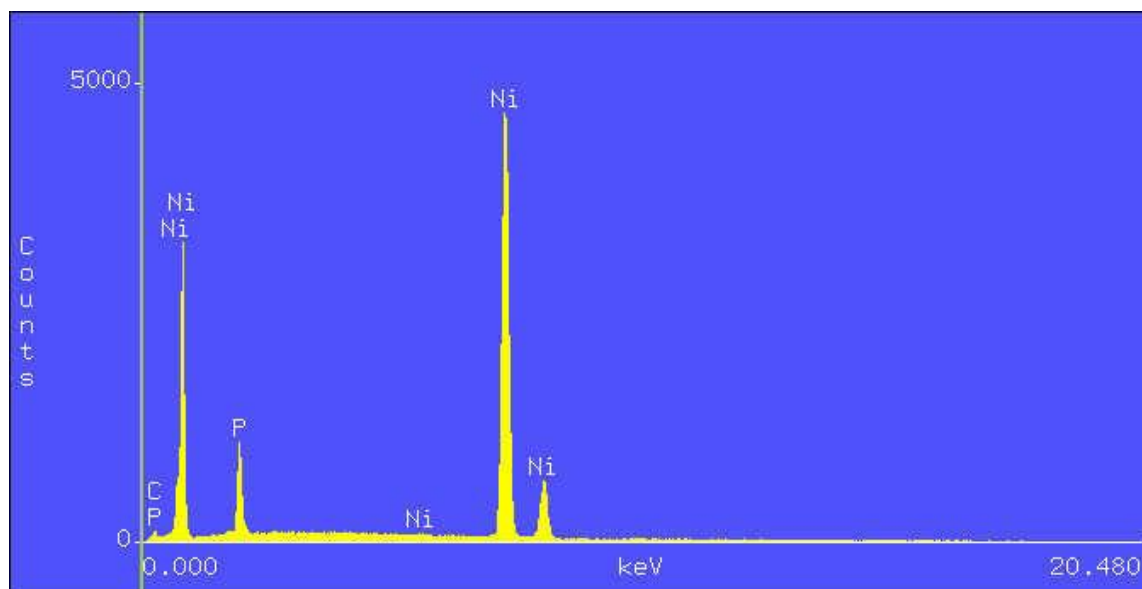


Figura 4.12.- Espectro EDS que indica la composición química semicuantitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas.

En la figura 4.12 se muestra el espectro de EDS donde indica cuales son los elementos y en qué cantidad componen al recubrimiento después de 4 horas, donde se puede apreciar que el elemento predominante es Ni con un 87.54% en peso, seguido en una menor proporción de P con 5.9% en peso.

Para justificar la discusión de resultados en la figura 4.13 se muestra el porcentaje de los elementos Ni y P, que constituyen el recubrimiento de niquelado químico simple, depositados en los sustratos a 1, 2, 3, y 4 horas.

En la figura 4.13 se puede observar como la cantidad de Níquel (Ni) que se deposita en el recubrimiento incrementa conforme se aumenta el tiempo de exposición a la solución de niquelado químico. En esta misma figura se observa que la cantidad de fósforo (P) se mantiene estable en el rango de 5.9 a 6.35 % en peso, lo que indica que no hay variación significativa en cuanto a fósforo en el recubrimiento.

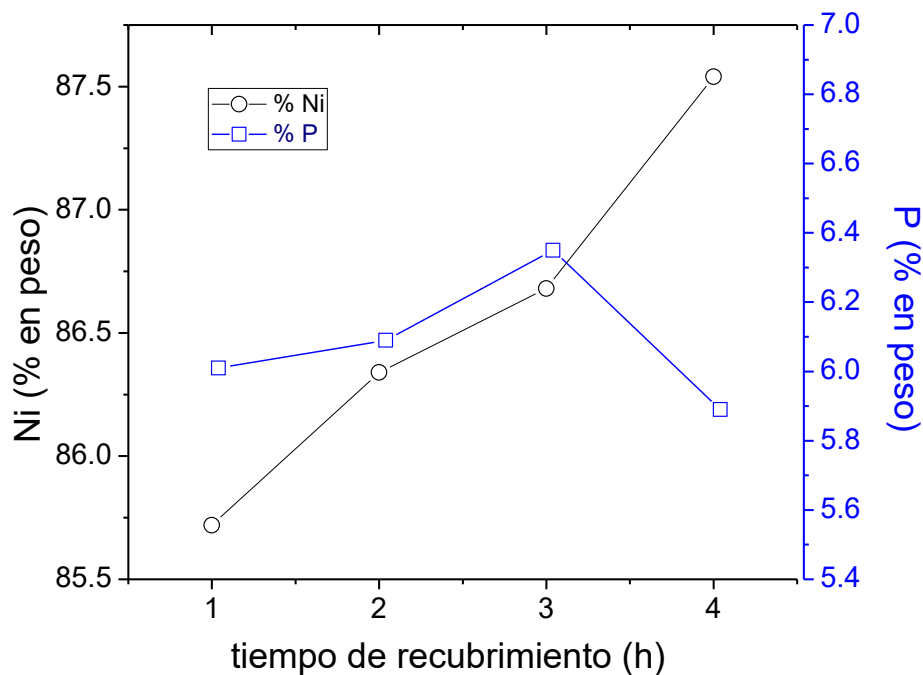


Figura 4.13.- Incremento en % en peso del Ni y P en función del tiempo.

4.3.1.2.- Estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

En este apartado se muestra el tipo de estructura que presenta el recubrimiento de Ni-P obtenido sin la aplicación de un tratamiento posterior. El diagrama de difracción de RX se muestra en la Figura 4.14.

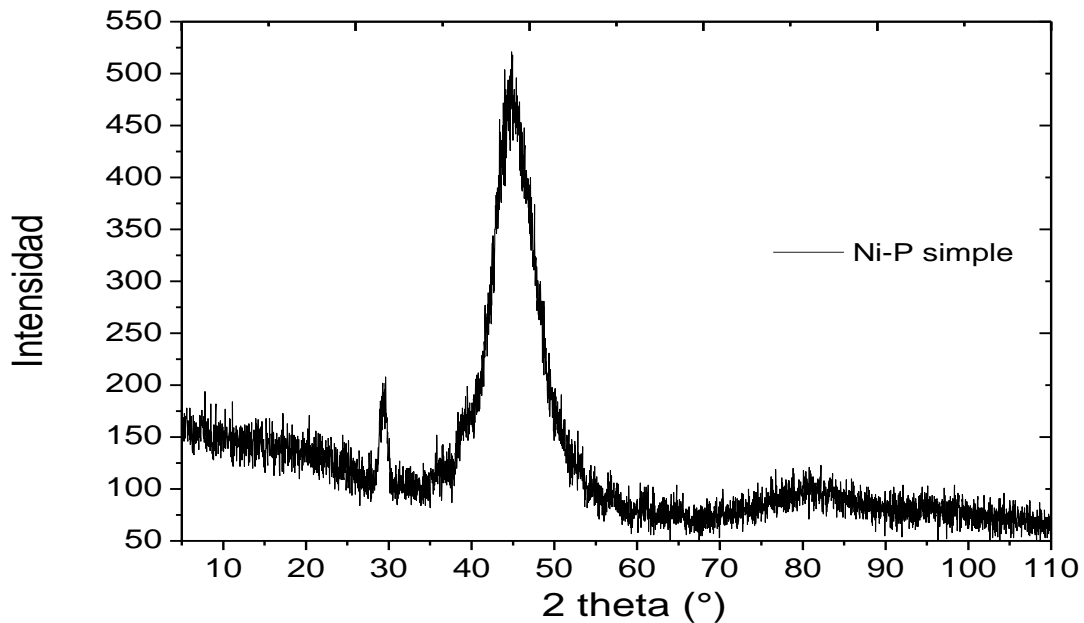


Figura 4.14. Diagrama de difracción de RX del recubrimiento Ni-P simple obtenido (tal como se deposita).

La figura 4.14 indica el difractograma de rayos X correspondiente al recubrimiento de Ni-P simple sin ningún tipo de tratamiento térmico, donde se aprecia un pico alrededor de 45° no muy bien definido característico de los materiales amorfos, donde no se aprecia ninguna fase cristalina en el recubrimiento, comprobándose de esta forma que el recubrimiento Ni-P es amorfo tal como se deposita.

En la figura 4.15 se muestra el tipo de estructura que presenta el recubrimiento de Ni-P obtenido al aplicarle un tratamiento térmico a 350°C durante 1 h.

En la figura 4.15 se muestra el diagrama de difracción de rayos X del recubrimiento Ni-P simple pero tratado térmicamente a una temperatura de 350°C durante 1 hora, donde el recubrimiento se ve afectado en su microestructura, pasando de un estado amorfo a un estado totalmente cristalino donde se forman 2 fases, Ni y Ni_3P , lo que en la figura anterior no se apreció.

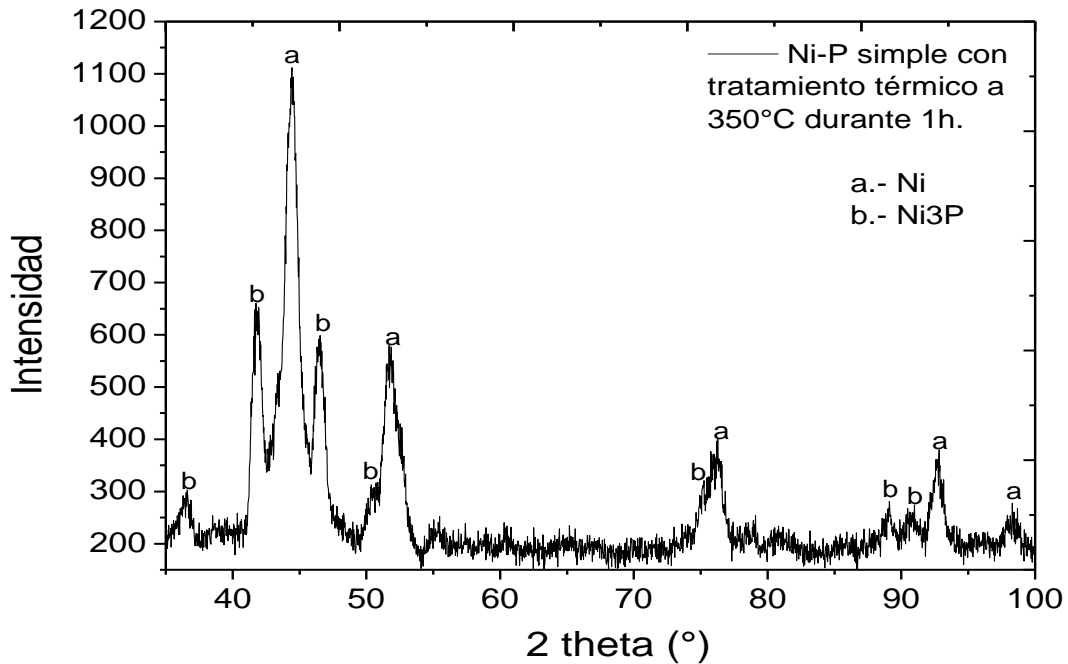


Figura 4.15. Diagrama de difracción de RX del recubrimiento Ni-P simple obtenido con tratamiento térmico a 350°C durante 1 hora.

Los picos señalados con la letra “a” corresponden al patrón de difracción de la fase de Ni con estructura cristalina cúbica simple, y los picos señalados con la letra “b” pertenecen al patrón de difracción de la fase de fosforo de níquel (Ni₃P) con estructura cristalina tetragonal, las cuales aparecen al incrementar la temperatura a más de 250°C y con un porcentaje en peso de P menor al 10%, donde el aporte de energía ordena los átomos del recubrimiento y cristaliza, formando estas dos fases ya antes mencionadas.

4.3.1.3.- Espesor.

Al montar los sustratos con recubrimiento Ni-P en un corte transversal en baquelita, se observó, por medio del microscopio óptico, la cantidad de revestimiento adherido al sustrato, en los diferentes tiempos de recubrimiento.

Como se muestra en la figura 4.16, se observa una capa de recubrimiento con un espesor de 9.872 μm, adherida al sustrato, expuesto en un tiempo de 1 hora a la solución de niquelado químico, donde se aprecia un recubrimiento muy delgado pero a su vez uniforme a lo largo del sustrato.

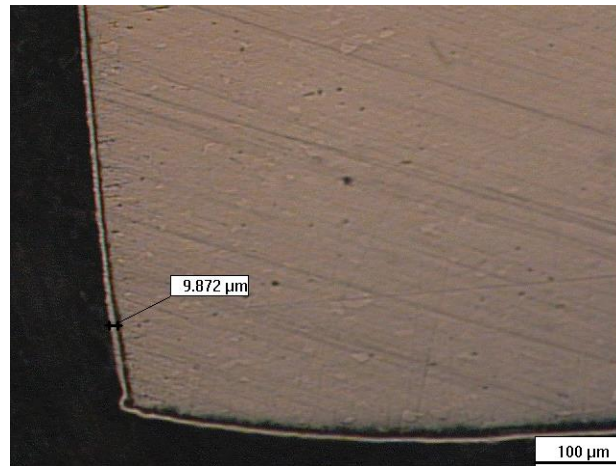


Figura 4.16.- Imagen a 200X que muestra el espesor del recubrimiento obtenido al cabo de 1 hora.

En la figura 4.17, se muestra el recubrimiento con un espesor de 14.26 μm, en un tiempo de recubrimiento de 2 horas, una hora más que en la figura anterior, por lo que aumentó un poco la cantidad de recubrimiento adherido al sustrato, donde se observa un recubrimiento mejor definido con una uniformidad y homogeneidad muy buena que cubre al sustrato.

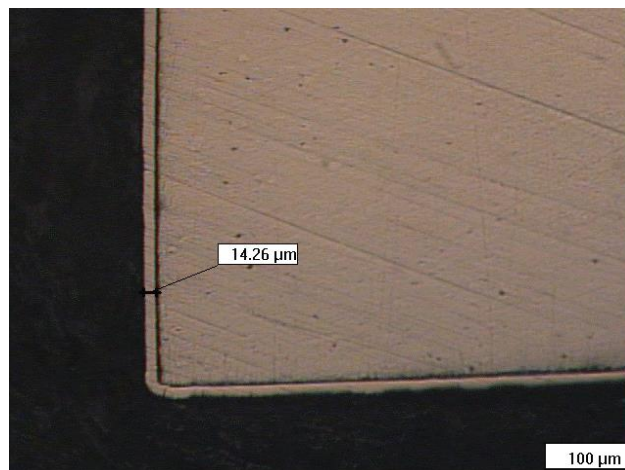


Figura 4.17.- Imagen a 200X que muestra el espesor del recubrimiento obtenido al cabo de 2 horas.

Se puede observar en la figura 4.18, que, tiene un espesor de 20.87 μm a 3 horas de recubrimiento, y, es mayor al de los recubrimientos de las figuras 4.16 y 4.17, debido a que tiene 1 y 2 horas más expuesto a la solución de niquelado químico, respectivamente. En este caso la uniformidad del recubrimiento también es

mucho mejor que en las anteriores, como se puede apreciar en la figura cobre y sigue la forma del sustrato con un espesor homogéneo.

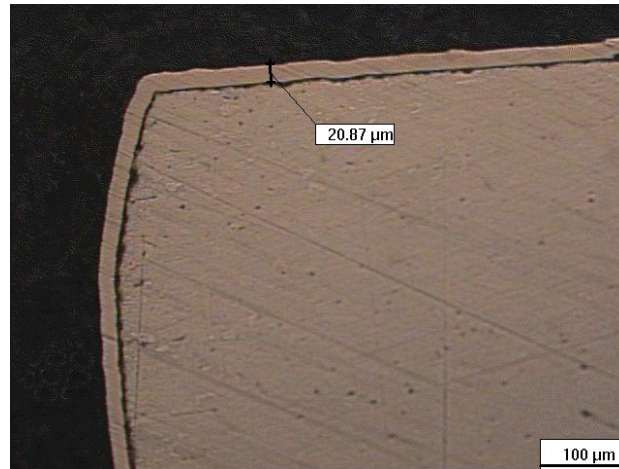


Figura 4.18.- Imagen a 200X que muestra el espesor del recubrimiento obtenido al cabo de 3 horas.

La figura 4.19, corresponde al último sustrato, expuesto a 4 horas de revestimiento, en el que se determinó un espesor del recubrimiento de 23.03 μm, el cuál, es mayor al de los anteriores, asociado al mayor tiempo de depositación. La uniformidad del espesor a lo largo del sustrato es excelente, ya que como se puede observar, el recubrimiento en todas las zonas del sustrato es homogéneo.

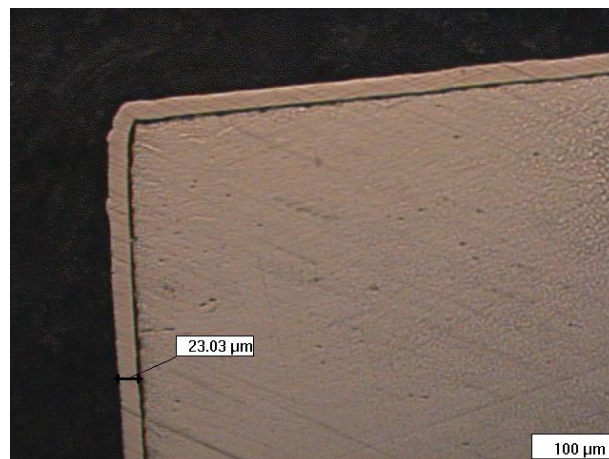


Figura 4.19.- Imagen a 200X que muestra el espesor del recubrimiento obtenido al cabo de 4 horas.

Como se observa en la Figura 4.16 a 4.19, conforme se aumenta el tiempo de exposición del sustrato a la solución de niquelado químico incrementa el espesor del recubrimiento de Ni-P adherido al sustrato, siguiendo una relación de proporcionalidad directa entre el tiempo de deposición (t) y el espesor del recubrimiento obtenido (e), de acuerdo a la regresión línea mostrada en la gráfica. Se muestra este comportamiento en la figura 4.20, donde se representan la variación de estas dos variables: tiempo y espesor de recubrimiento.

Como se observa en la figura 4.20, con respecto a los espesores obtenidos en diferentes tiempos de recubrimiento, el sustrato al que se adhirió mayor cantidad de recubrimiento fue el sometido durante 4 horas a la solución de niquelado químico. Por lo que, a mayor tiempo de deposición mayor espesor de la capa de recubrimiento en el sustrato, menor porosidad, mayor dureza y mayor resistencia a la corrosión.

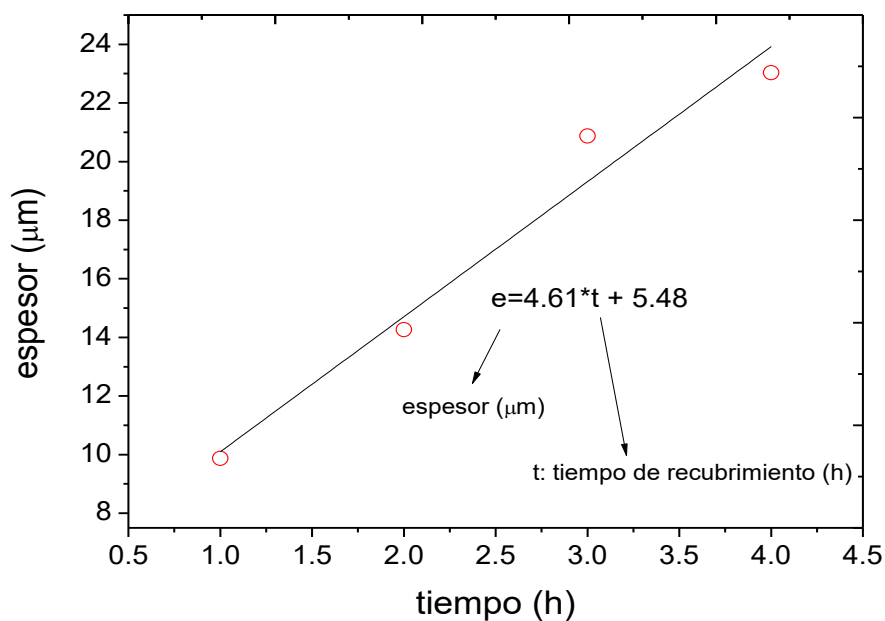


Figura 4.20.- Espesor del recubrimiento a diferentes tiempos de deposición.

Del análisis matemático de los resultados mostrados en la figura 4.19 es posible obtener la cinética de deposición, obteniendo la siguiente expresión matemática:

$$e = 4.61*t + 5.48 \quad (20)$$

4.3.1.4.- Análisis térmico.

Después de observar los recubrimientos en los sustratos con el microscopio óptico, se continuó con el análisis térmico de cada recubrimiento por medio del DSC y TGA. Con el DSC se analizaron de 50°C a 650°C y se dejó durante un tiempo de 5 min a esa temperatura, y, después, se enfrió nuevamente a 50°C, con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C por minuto. Se muestran los resultados obtenidos en la figura 4.21.

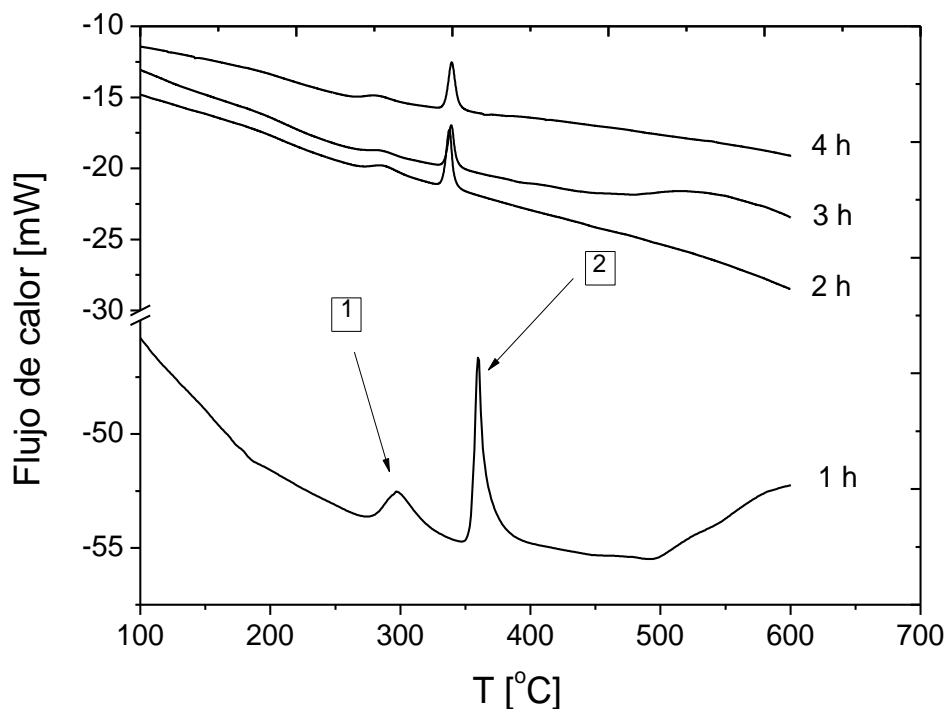


Figura 4.21.- Análisis mediante DSC de los recubrimientos Ni-P simples.

En la figura 4.21, se puede apreciar la presencia de dos picos que indican cambios microestructurales del recubrimiento: el primero de ellos aparece al llegar a la temperatura de 280°C aproximadamente, lo que indica que a esa temperatura el recubrimiento es susceptible a cambios de fase y se asocia a la temperatura de transición vítrea del recubrimiento, ya que éste tipo de materiales se depositan en forma amorfa (obtenido en el diagrama de rayos X de la figura 4.14) la depositación no modifica la curva del diagrama, por lo tanto en todos los casos, se obtiene el mismo y es gracias al aporte de energía (calor) que son susceptibles de ordenar sus átomos y por lo tanto, cristalizar, el segundo pico exotérmico y de

mayor intensidad se encuentra ubicado a 360 °C y corresponde al proceso de cristalización del recubrimiento.

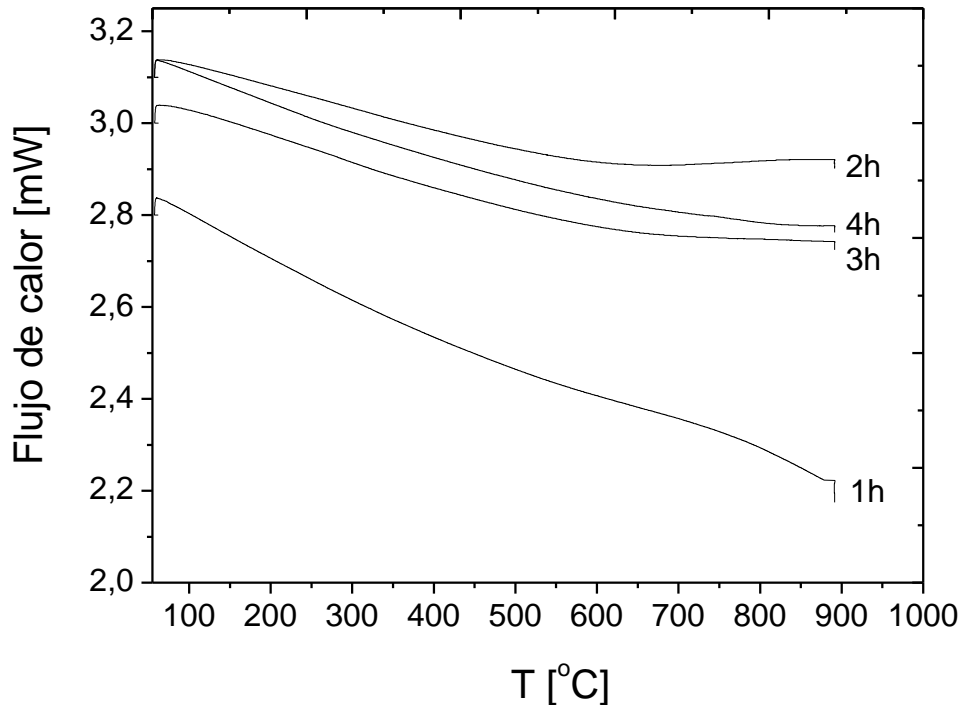


Figura 4.22.- Análisis termogravimétrico de los recubrimientos de Ni-P simples (tal como se deposita).

Adicionalmente con el análisis termogravimétrico (TGA) se analizaron los recubrimientos con el siguiente ciclo térmico (figura 4.22): se partió de 50°C a 950°C y se dejó a esa temperatura durante 5 min y, se enfrió hasta llegar nuevamente a 50°C, con velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10°C por minuto.

En la figura 4.22 muestra como el recubrimiento a distintos tiempos de depositación se ve afectado al incrementar la temperatura ya que existe una disminución en la masa de estos recubrimientos al aumentar este factor. En esta misma figura se puede ver que el recubrimiento a 1 hora fue el más afectado disminuyendo considerablemente su masa de 2.8 mg hasta 2.25 mg a una temperatura de 900°C, y los recubrimientos de 2, 3 y 4 horas disminuyeron pero no tan notablemente, afectada su masa solamente alrededor de 2 mg, todos los recubrimientos tienen el mismo comportamiento al incrementar la temperatura.

4.3.1.5.- Aspecto superficial.

En la figura 4.23, se muestra la fotografía a 1000 aumentos del recubrimiento a 1 hora, donde se puede distinguir el níquel conglomerado en ciertas zonas, y un delgado recubrimiento adherido al sustrato, y se observan algunos poros en el revestimiento.

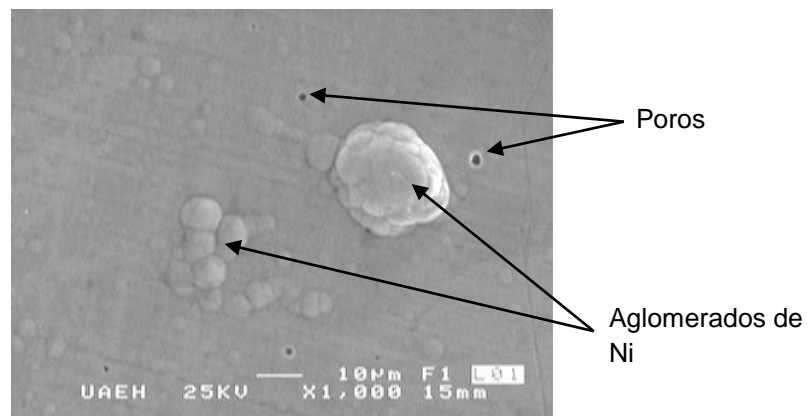


Figura 4.23.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 1 hora de recubrimiento.

En la figura 4.24 a 1000 aumentos, se puede ver al níquel un poco más disperso y se alcanza a distinguir un poco más denso el recubrimiento adherido al sustrato durante 2 horas comparado con el revestimiento a 1 hora, pero de la misma forma, se observan poros un poco más pequeños.

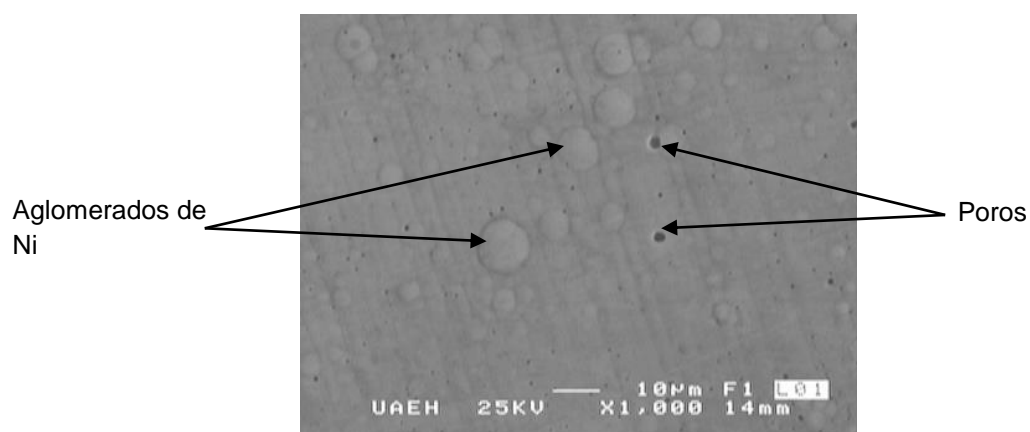


Figura 4.24.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 2 horas de recubrimiento.

En la fotografía a 1000 aumentos de la figura 4.25, se puede ver que los conglomerados de níquel se esparcieron más que en los recubrimientos anteriores (a 1 y 2 horas), y se hicieron más pequeños, al igual que la apariencia del sustrato cambió mucho por la mayor cantidad de recubrimiento adherido a él, y se ven poros pero de menor tamaño que en las imágenes anteriores.

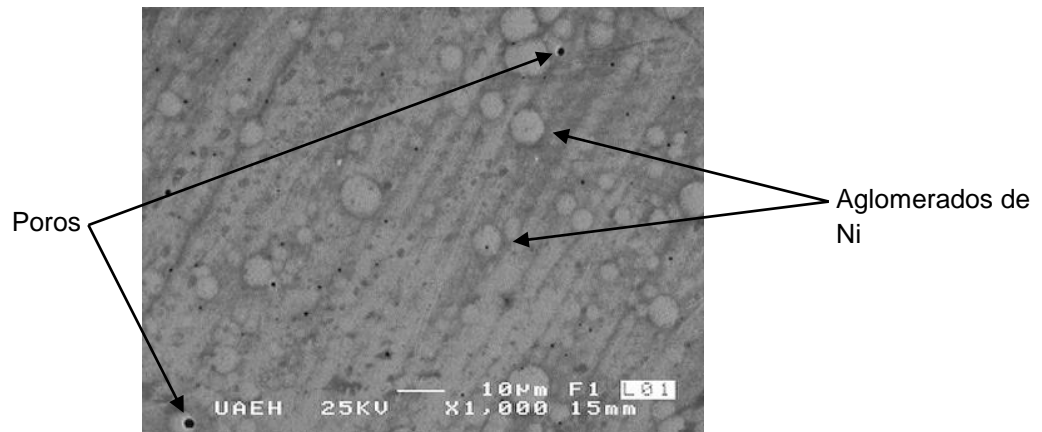


Figura 4.25.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 3 horas de recubrimiento.

En la imagen de la figura 4.26, se puede observar que es un recubrimiento menos poroso, al igual que más denso, y unas partículas de níquel que se alcanzan a observar de menor intensidad que en los recubrimientos a 1,2 y 3 horas.

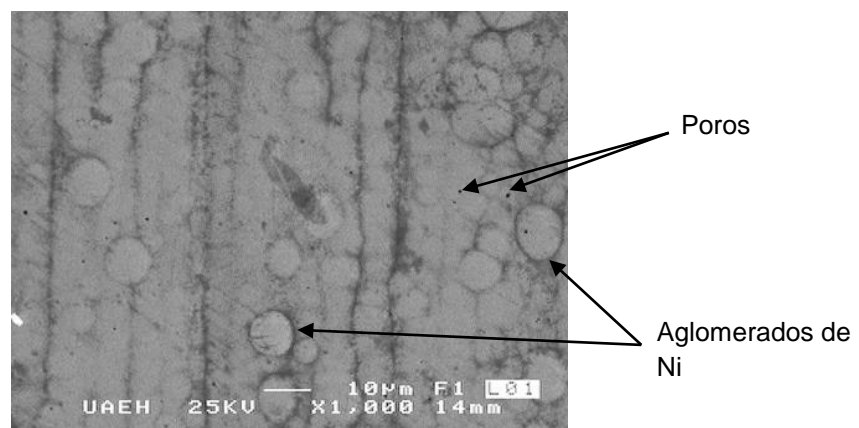


Figura 4.26.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie del sustrato a 4 horas de recubrimiento.

En las figuras anteriores se puede observar cómo fueron disminuyendo los poros conforme se incrementa el tiempo de depositación, de la misma forma los

conglomerados de Ni se fueron desvaneciendo poco a poco al aumentar el espesor del recubrimiento, donde el Ni se dispersó sobre la superficie de éste.

4.3.2.- Recubrimiento compuesto Ni-P-partículas

Como se mencionó anteriormente, los recubrimientos con Ni-P son muy eficaces para combatir la corrosión, así como también dan un aspecto superficial muy bueno, al incorporarle partículas a este recubrimiento, como son en este caso las de carburo de silicio y carburo de tungsteno (SiC y WC), lo hacen más resistente al desgaste y menos poroso, por consiguiente, más resistente ante la corrosión, pero disminuye en cuanto al aspecto superficial, ya que, las partículas de carburo dan un color más oscuro, opaco e incrementan la rugosidad del sustrato.

A continuación se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los recubrimientos Ni-P-(SiC) y Ni-P-(WC) en los siguientes apartados, donde se estudiaron aspectos como su composición física, espesor, aspecto superficial y micro-dureza de estos recubrimientos compuestos.

4.3.2.1.- Composición química.

El primer parámetro a evaluar fue la composición química, con el fin de determinar qué porcentaje de partículas de SiC, así como también de WC, que se lograron adicionar al recubrimiento de Ni-P. El análisis se llevó a cabo mediante un método cualitativo semi-cuantitativo con EDS. Se muestran los resultados en las Tablas XII, XIII.

Tabla XII.- Resultados de composición química del recubrimiento con distintas concentraciones de partículas de SiC.

Elemento	% en peso		
	1g de SiC	3g de SiC	6g de SiC
Ni	76.00	69.26	69.09
P	4.57	3.62	3.25
Si	6.78	11.20	12.16
C	12.46	15.06	15.88

Como se aprecia en la tabla XII el porcentaje en peso de Ni y P disminuyen de 76.00 a 69.26 % en peso de Ni y de 4.57 a 3.62 % en peso de P al incrementar de 1 gramo a 3 gramos de SiC, pero no varía mucho al incrementar la concentración de partículas de 3 gramos a 6 gramos donde disminuye el Ni de 69.26 a 69.09 % en peso y el P de 3.62 a 3.25 % en peso. Sin embargo, al incrementar la concentración de partículas de SiC aumenta la cantidad de Si de 6.78% en peso para 1 gramo hasta 12.16% en peso para 6 gramos y aumenta el C de 12.46% en peso para 1 gramo a 15.88 % en peso para 6 gramos de SiC depositados en el recubrimiento.

En la figura 4.27 se muestra el espectro EDS del recubrimiento Ni-P-(SiC) con una concentración de 6 gramos del polvo cerámico, donde se observa como los picos bien definidos de Ni predominan en el recubrimiento pero existe una cantidad significativa de Si y C así como también de P en el recubrimiento como se muestra en la tabla XII.

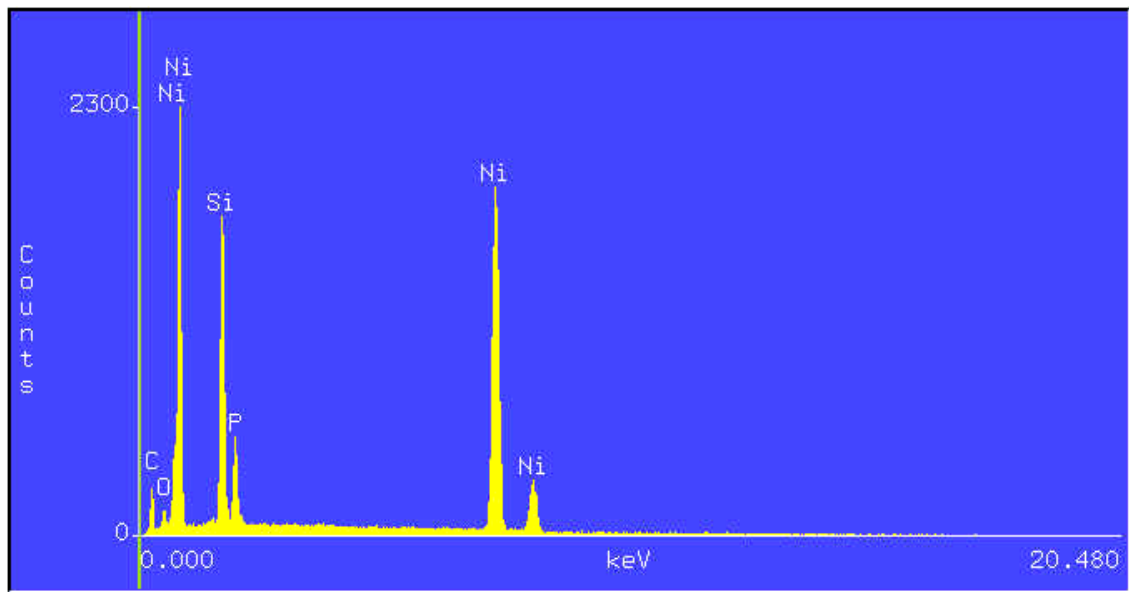


Figura 4.27.- Espectro EDS que indica la composición química semicuantitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas con 6 gramos de SiC.

En la tabla XIII se muestran los porcentajes en peso de los elementos que forman el recubrimiento de niquelado químico compuesto, con partículas de WC a distintas concentraciones: 0.3g, 0.6g y 1g.

Tabla XIII.- Composición química de los recubrimientos con diferentes concentraciones de WC.

Elemento	% en peso		
	0.3g de WC	0.6g de WC	1g de WC
Ni	76.98	44.96	80.02
P	4.50	3.23	3.94
W	2.51	37.72	0.37
C	16.01	14.10	44.07

Los datos en la tabla XIII indican que no hay cantidades grandes de W, pero como se muestran en las micrografías en microscopía óptica de las figuras 4.31, 4.32 y 4.33, y como se indicó anteriormente, las partículas de WC son demasiado pequeñas por lo que se recubrieron de Ni-P y es posible que no sean detectadas por el análisis EDS.

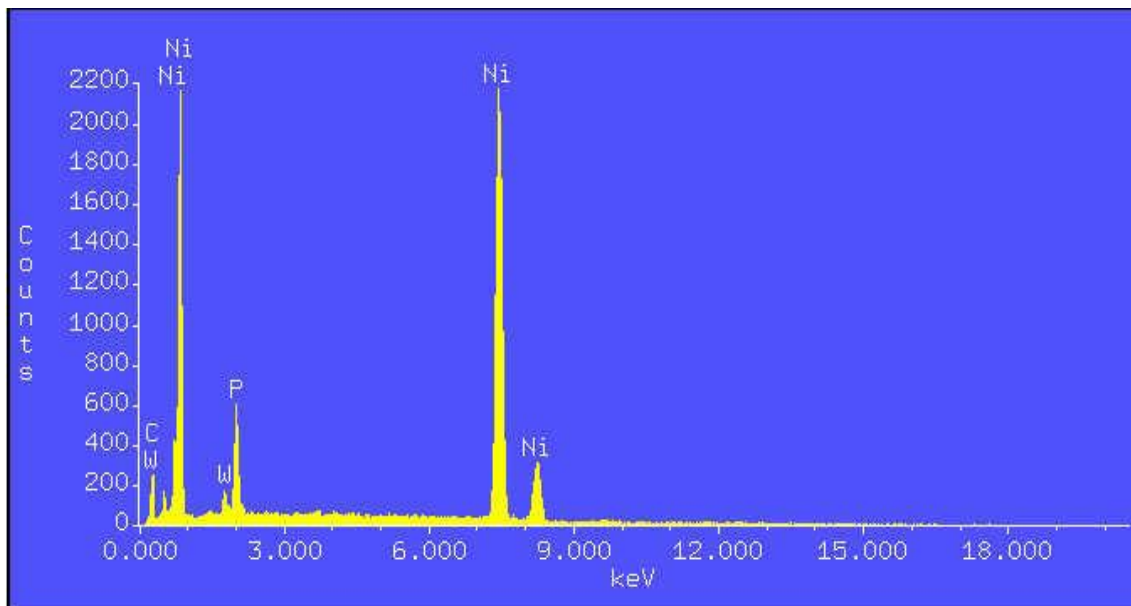


Figura 4.28.- Espectro EDS que indica la composición química semicuantitativa del recubrimiento aplicado en 4 horas con 1 gramos de WC.

En la figura 4.28 se muestra el espectro del análisis EDS aplicado al recubrimiento Ni-P-(WC) con 1 gramo de concentración del polvo cerámico, donde se pueden observar los picos bien definidos de los elementos como el Ni, P, W, C que componen este recubrimiento.

4.3.2.2.- Espesor.

Al montar los sustratos con recubrimiento Ni-P-(SiC) en un corte transversal en baquelita, se observó, por medio del microscopio óptico, la cantidad de revestimiento y el acomodo de las partículas adheridas al sustrato, a 4 horas de recubrimiento.

Como se muestra en la figura 4.29 a 1000 aumentos, se observa una capa de recubrimiento con un espesor de $41.01\ \mu\text{m}$ con partículas de SiC de forma angulares, adherida al sustrato, a 4 horas de exposición a la solución de niquelado químico compuesto con 1 gramo de partículas de SiC, donde se puede apreciar un acomodo irregular de las partículas en el recubrimiento.

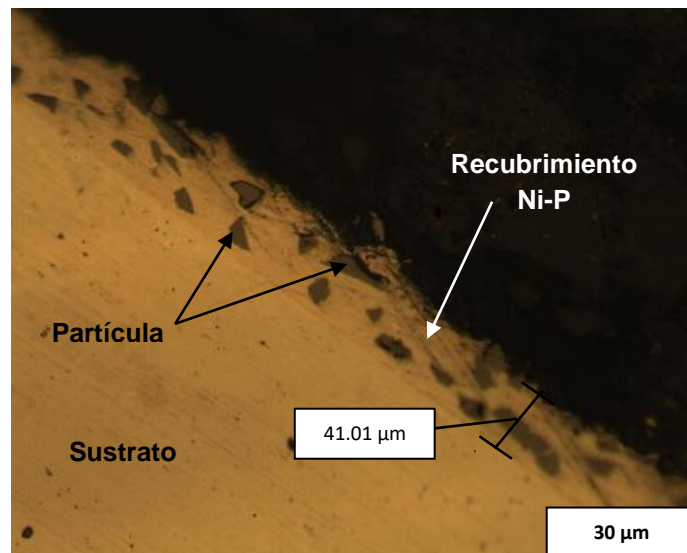


Figura 4.29.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 1 g de SiC.

En la figura 4.30, se muestra el recubrimiento de Ni-P-(SiC) a 1000 aumentos, donde se puede apreciar las partículas del cerámico adherido en una concentración de 3 g., adicionado al baño de niquelado químico dando un espesor de recubrimiento de $41.45\ \mu\text{m}$, donde las partículas se depositaron de manera irregular en el recubrimiento.

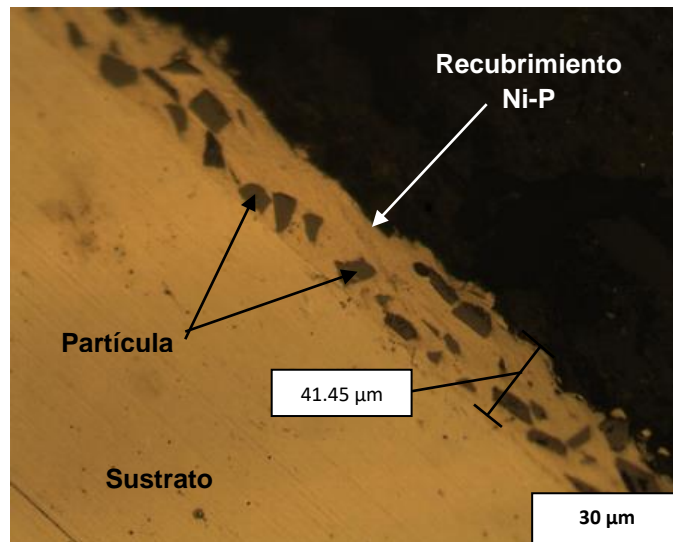


Figura 4.30.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 3 g de SiC.

En la figura 4.31 a 1000 aumentos, se muestra el espesor del recubrimiento de Ni-P-(SiC) adherido al sustrato, con una concentración de SiC de 6 g., dando un espesor de 30.81 μm, con las partículas del cerámico acomodadas de forma irregular en el recubrimiento.

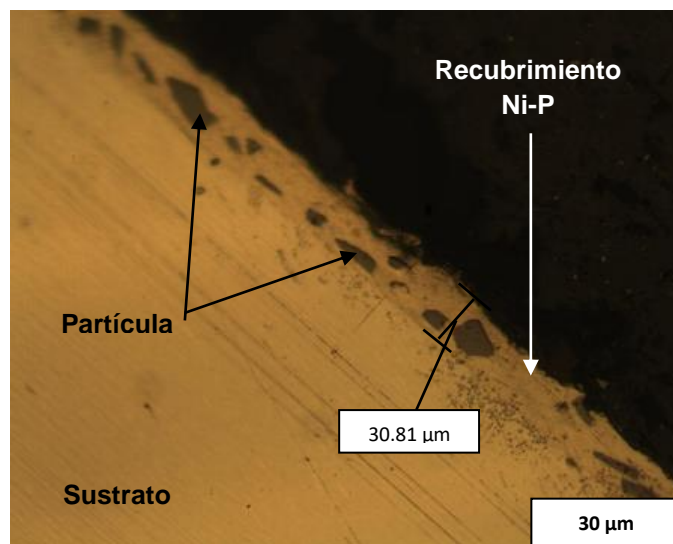


Figura 4.31.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(SiC) con 6 g de SiC.

De la misma forma que a los sustratos con recubrimiento de Ni-P-(SiC), se montaron los sustratos con recubrimiento Ni-P-(WC), en un corte transversal, en

baquelita y perfectamente pulidas las probetas, se observó por medio del microscopio óptico de reflexión la cantidad de revestimiento (espesor) y el acomodo de las partículas de WC adheridas al recubrimiento, que se llevó a cabo también durante un tiempo de 4 horas continuas expuestas a la solución de niquelado químico compuesto.

Como se muestra en la figura 4.32, se observa una capa de recubrimiento con un espesor de $35.15\ \mu\text{m}$ con partículas de WC de forma en hojuela, adheridas al sustrato con una distribución de partícula no homogénea, a 4 horas de exposición a la solución de niquelado químico compuesto con 0.3 gramos de partículas de WC.

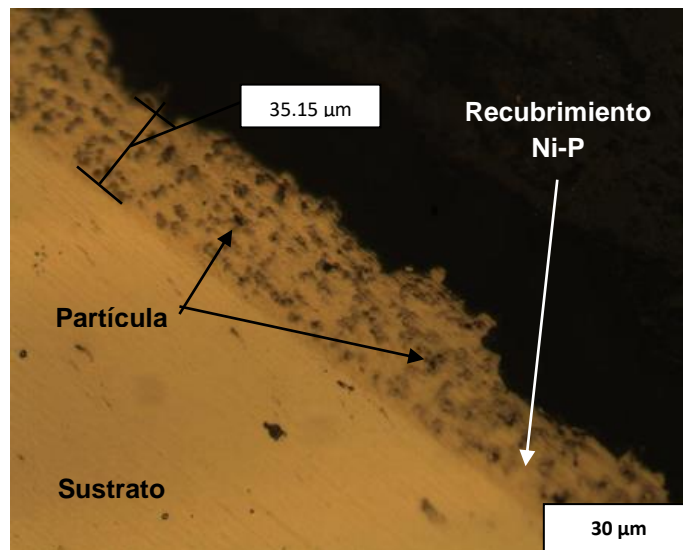


Figura 4.32.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 0.3 g de WC.

En la figura 4.33, muestra el recubrimiento de Ni-P-(WC) con una concentración de WC de 0.6g, como aumenta la concentración de partículas que en el recubrimiento con 0.3g de WC, se distinguen más partículas adheridas al recubrimiento, así como también se aprecia que se encuentran con una distribución no homogénea y un tanto aglomeradas las partículas. También se observa una capa de recubrimiento con un espesor de $31.03\ \mu\text{m}$ durante 4 horas de exposición a la solución de niquelado químico compuesto con partículas de WC.

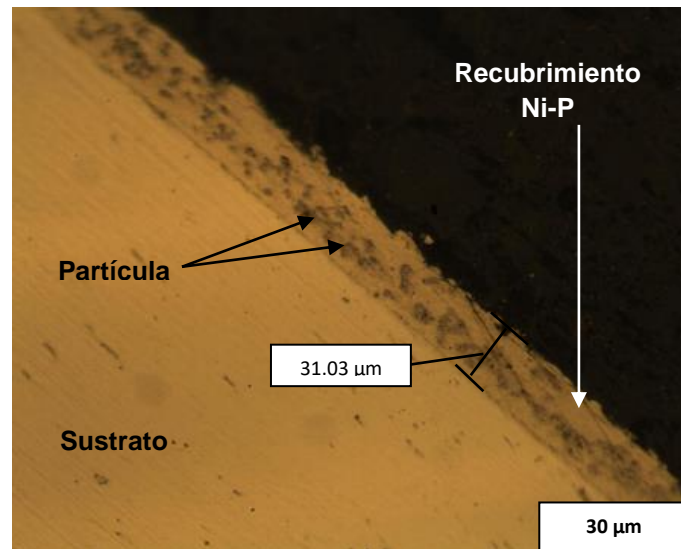


Figura 4.33.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 0.6 g de WC.

En la figura 4.34 se muestra el recubrimiento de Ni-P-(WC) con 1g de partículas de WC, siendo ésta la mayor concentración que se agregó al baño de niquelado químico, se observa que hubo una mayor adherencia de las partículas al recubrimiento durante 4 horas, con una distribución no homogénea y aglomerados de las partículas de WC, comparando con los recubrimientos observados en las figuras 4.32 y 4.33, en ésta concentración de partículas (1g) existe una mayor adherencia de éstas en el recubrimiento.

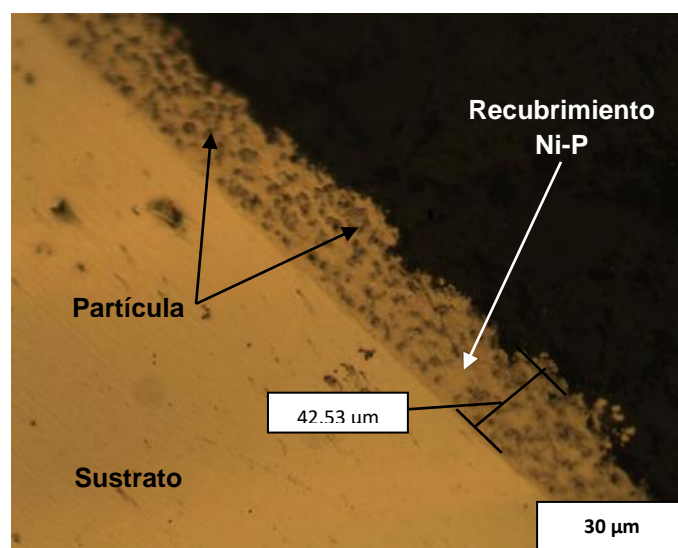


Figura 4.34.- Imagen a 1000 aumentos del recubrimiento Ni-P-(WC) con 1 g de WC.

En la figura 4.35 se muestra la gráfica correspondiente a la variación del espesor del recubrimiento al incorporar diferentes concentraciones de SiC, donde el espesor se ve afectado al incorporar mayor cantidad de partículas duras, al incrementar de 1 g a 3 g de partículas el espesor no se ve afectado ya que sólo varía de 41.01 μm a 41.45 μm , pero al incrementar la concentración hasta 6 g el espesor se ve afectado disminuyendo hasta 30.81 μm , además, no se logra formar un espesor uniforme a lo largo del recubrimiento y por lo tanto, aumenta la rugosidad en éste y disminuye el espesor del recubrimiento en el sustrato.

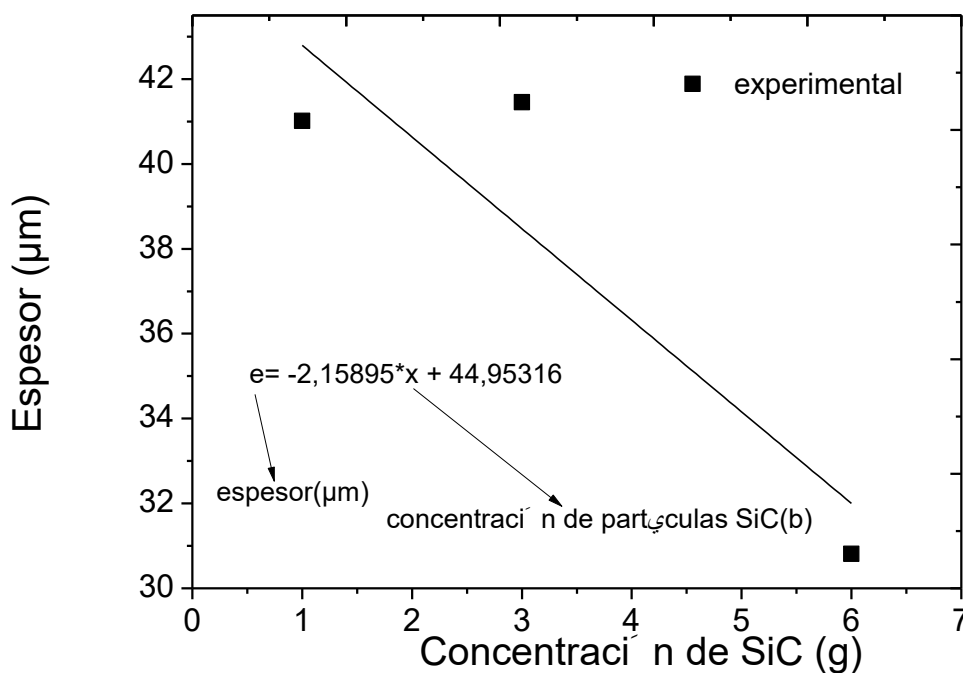


Figura 4.35.- Espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de SiC.

En la figura 4.36 se muestra la gráfica correspondiente a la variación del espesor del recubrimiento al incorporar diferentes concentraciones de WC, donde el espesor se comporta de manera diferente que con partículas de carburo de silicio, al incorporar mayor cantidad de partículas duras de 0,3g a 0,6g disminuye el espesor de 35.15 μm a 31.03 μm , pero al incrementar hasta 1g la concentración de WC aumenta el espesor del recubrimiento a 42.53 μm , pero de la misma forma que con partículas de SiC se pierde la uniformidad del recubrimiento aumentando la rugosidad en éste.

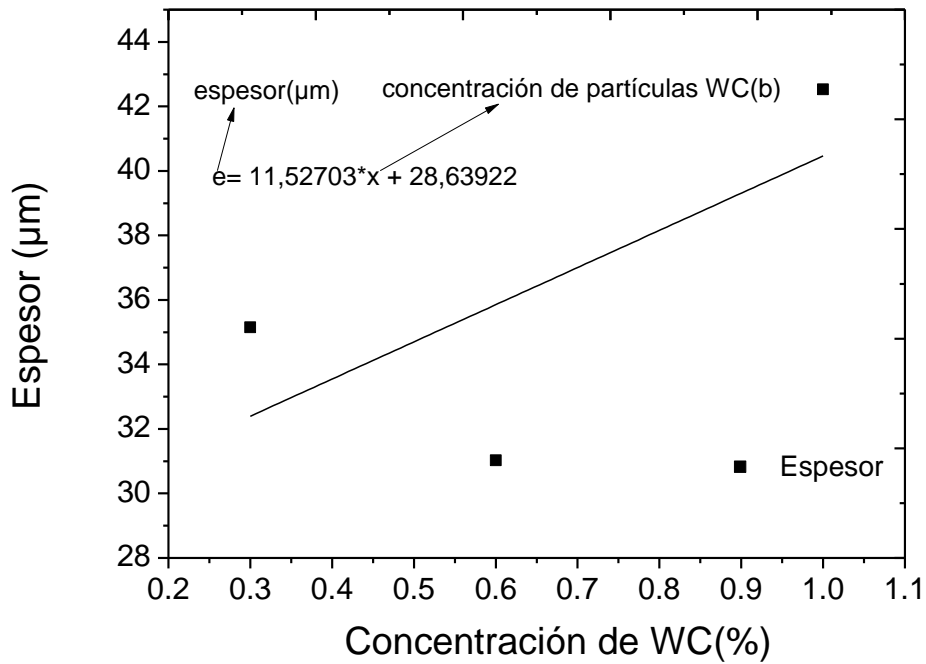


Figura 4.36.- Espesor del recubrimiento a diferentes concentraciones de WC.

4.3.2.3.- Aspecto superficial

En la figura 4.37 se muestra la fotografía tomada por el MEB del recubrimiento de Ni-P-(SiC) con una concentración de partículas adheridas al baño de 1g, donde se observa el acomodo irregular de las partículas, no se presentan aglomeraciones y no se tienen poros en el recubrimiento.

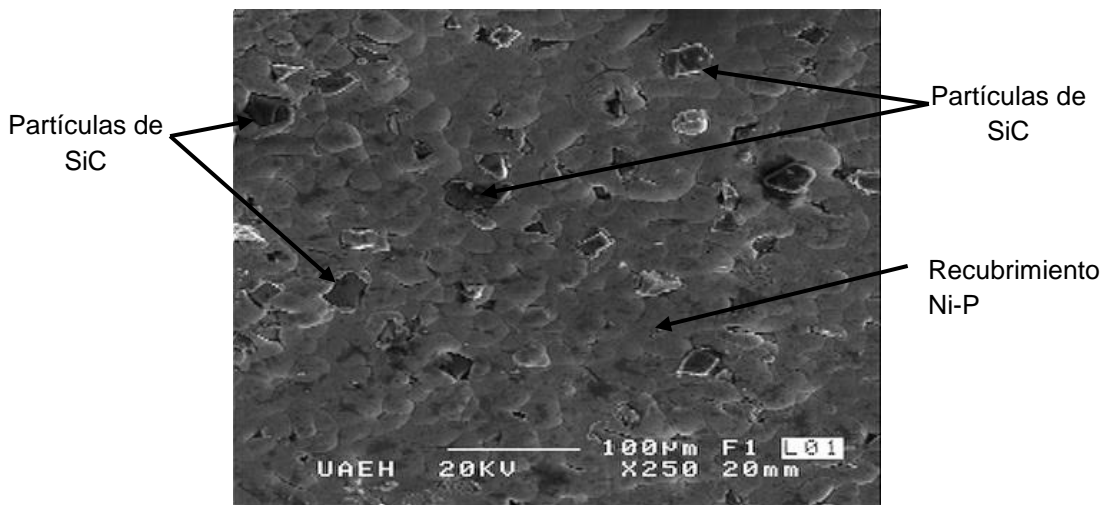


Figura 4.37.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 1 gr. de partículas de SiC.

La figura 4.38 corresponde al recubrimiento con 3g de SiC donde se logra apreciar una cantidad mayor de partículas adheridas que en el recubrimiento que se observa en la figura 4.37, de igual forma las partículas se acomodaron de manera no homogénea y no presenta poros el recubrimiento.

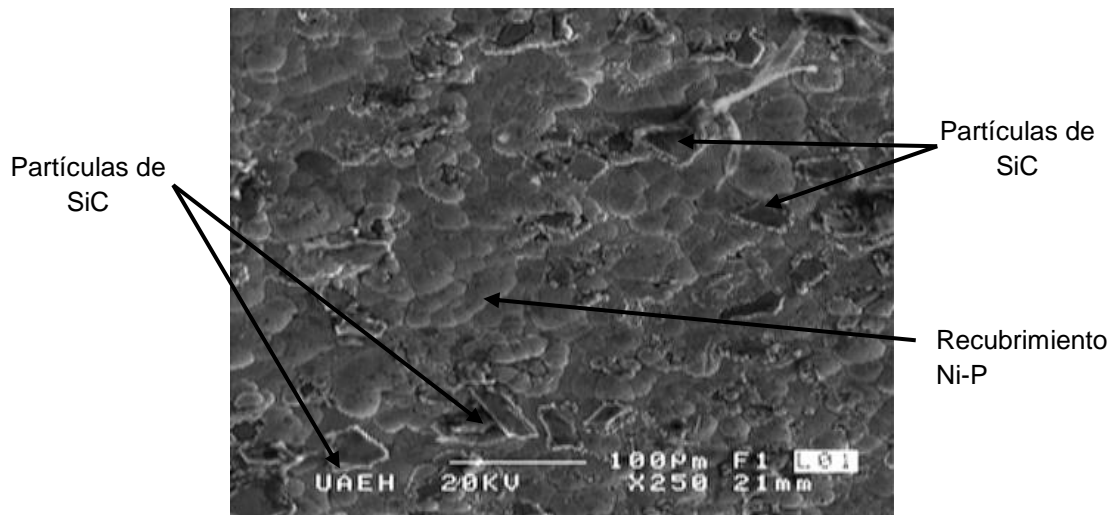


Figura 4.38.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 3 gr. de partículas de SiC.

En la figura 4.39 se observa el recubrimiento de Ni-P-(SiC) con una concentración de SiC de 6g, en la cual se puede observar que el recubrimiento no presenta poros y las partículas se distribuyeron de forma irregular al igual que en las figuras 4.37 y 4.38 con menor concentración de partículas de SiC.

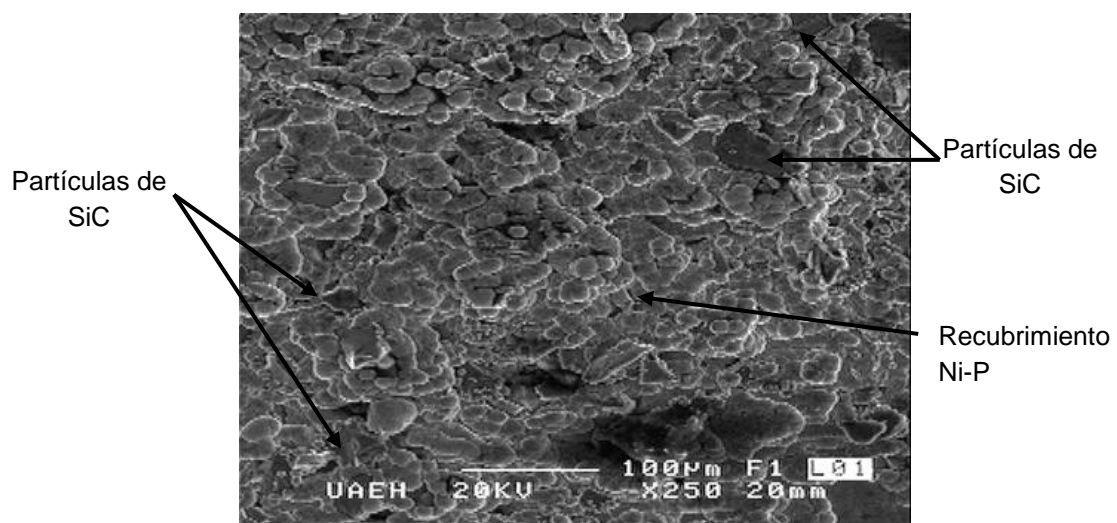


Figura 4.39.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 6 gr. de partículas de SiC.

En la figura 4.40 se muestra el recubrimiento compuesto con 0.3 gramos de WC, donde se observa un acomodo del cerámico un poco más homogéneo sobre el sustrato y no se encuentran poros sobre el recubrimiento.

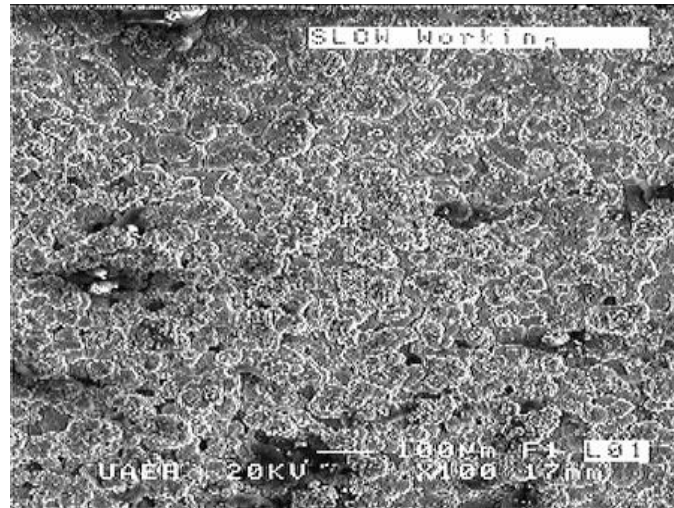


Figura 4.40.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 0.3 gr. de partículas de WC.

En la figura 4.41 se observa el recubrimiento Ni-P-(WC) con una mayor concentración de partículas (0.6 g) donde se aprecia como incrementa el contenido de WC adherido al recubrimiento.

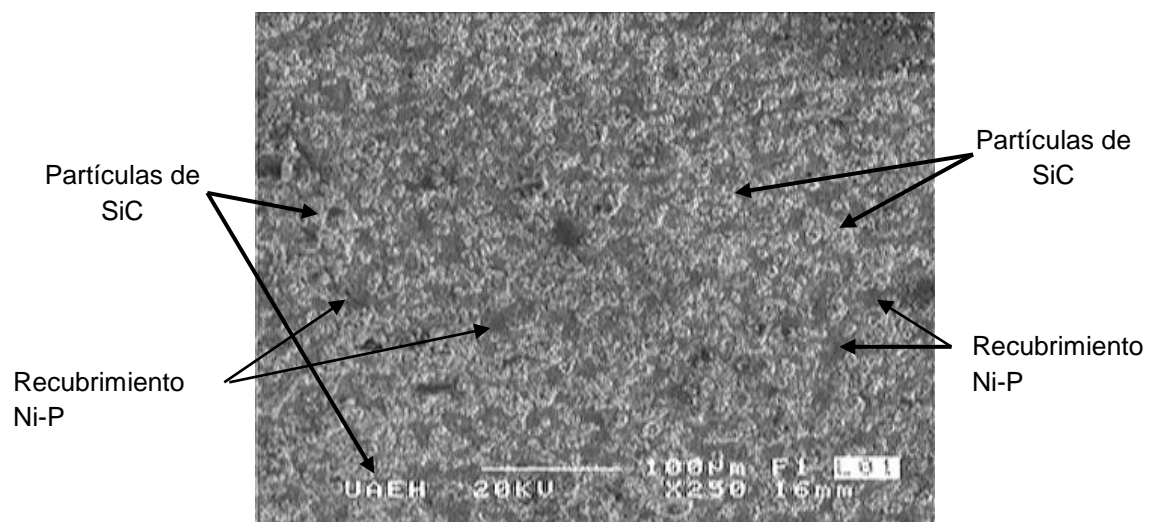


Figura 4.41.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 0.6 g. de partículas de WC.

En la figura 4.42 se muestra el recubrimiento con 1g. de partículas de WC, donde se observa que cubren por completo al sustrato, no se observan poros y por el tamaño de los polvos no se incrementa demasiado la rugosidad, ya que se lograron cubrir por el recubrimiento Ni-P.

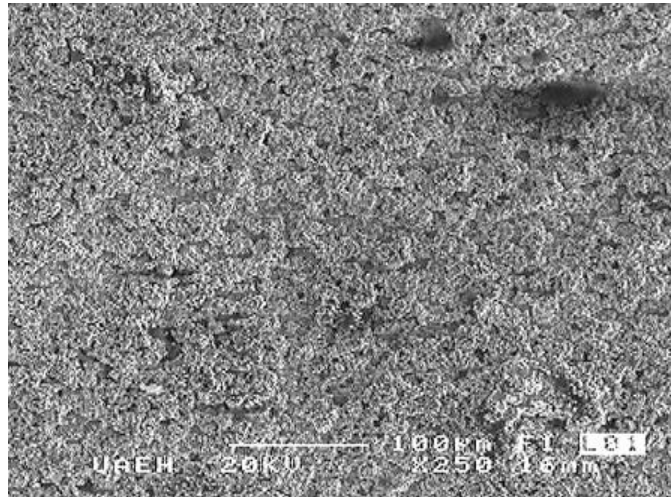


Figura 4.42.- Fotografía tomada por el MEB de la superficie a 4 horas de recubrimiento con 1 g. de partículas de WC.

4.3.2.4.- Micro-dureza.

En la gráfica de la figura 4.43 se exhibe la dureza de los recubrimientos de niquelado químico compuesto con partículas de SiC a distintas concentraciones de los polvos cerámicos.

Como se presenta en esta gráfica, la concentración de partículas adheridas al sustrato modifican la dureza del recubrimiento haciendo elevar esta propiedad en gran medida en el recubrimiento con partículas de SiC, elevando la dureza de 1746.2 a 2806.3 HV₁₀₀₀ variando la concentración de 1 a 3 gramos de partículas respectivamente, sin embargo, no existe un aumento significativo en la dureza al incrementar la concentración de las partículas de SiC de 3 a 6 gramos existiendo una diferencia de tan solo 141.72 HV₁₀₀₀.

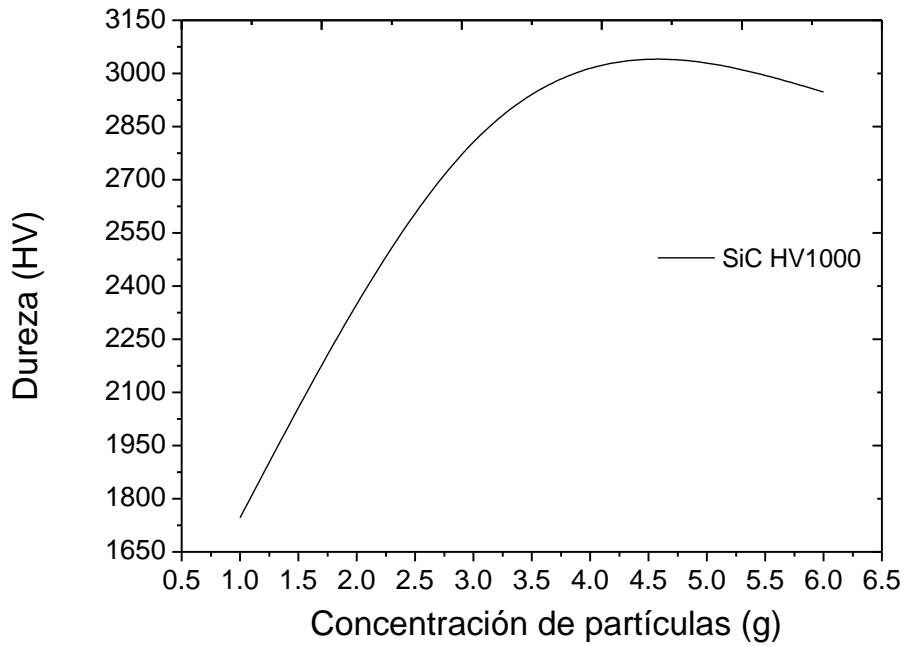


Figura 4.43.- Durezas de los recubrimientos con partículas de SiC.

En la gráfica de la figura 4.44 se muestra la dureza correspondiente a los recubrimientos de niquelado químico compuesto con partículas de WC con distintas concentraciones de este polvo cerámico.

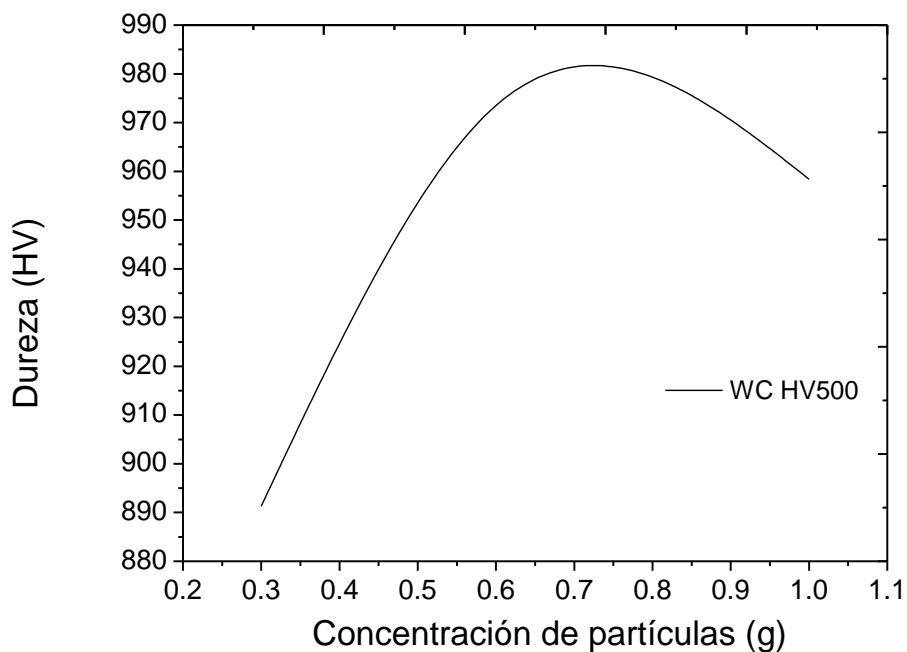


Figura 4.44.- Durezas de los recubrimientos con partículas de WC.

Como se observa en la gráfica de la figura anterior correspondiente a las durezas de los recubrimientos de niquelado químico compuesto con partículas de WC a distintas concentraciones, al incrementar la cantidad de partículas adicionadas de 0.3 a 0.6 gramos se eleva la dureza del recubrimiento de 891.3 a 973.5 HV₅₀₀, sin embargo, al seguir acrecentando la concentración de WC la dureza no sufre un cambio considerable ya que se mantiene en el rango de dureza correspondiente a la obtenida con 0.6 g de partículas.

CONCLUSIONES.

Los resultados muestran que al incrementar el espesor del revestimiento aumenta la concentración de Ni-P y disminuyen la cantidad de poros en el recubrimiento, desde 85.72 hasta 87.54 % en peso de Ni y desde 5.9 a 6.35 % en peso de P. Al someter al recubrimiento de Ni-P a un tratamiento térmico por encima de 350°C produce la cristalización del mismo, ya que tal como se deposita es amorfo.

Al incrementar la concentración de partículas duras dentro del baño de niquelado químico, de 1g/L a 6g/L en el caso del SiC y de 0.3g/L a 1g/L de WC, se incrementa la cantidad de partículas adheridas al sustrato, aumentando propiedades como la dureza, la resistencia al desgaste y a la corrosión, pero existe un decremento en el espesor del recubrimiento ya que las partículas interfieren de manera negativa sobre el depósito de éste en el sustrato.

Con las partículas de SiC se incrementó de manera considerable la rugosidad, ya que el tamaño de los polvos cerámicos es relativamente grande, en el orden de <math><25\mu\text{m}</math>, por lo que en el recubrimiento aumentó esta propiedad. Con las partículas de WC se incrementó la rugosidad, pero no de la misma manera que con las de SiC, ya que el tamaño de las partículas de WC es mucho más pequeño y se lograron adherir de mejor forma al recubrimiento quedando de igual forma, recubiertas de Ni-P.

El aspecto superficial de los sustratos se ve afectado al incorporar los polvos cerámicos debido al color opaco de éstos, de manera que el aspecto brillante del recubrimiento Ni-P quedó a un lado al ser incorporadas partículas duras y formar un recubrimiento de niquelado químico compuesto.

PROBLEMÁTICA PENDIENTE

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta tesis se puede dejar como trabajo a futuro el hacer las pruebas de corrosión pertinentes para poder determinar con exactitud qué tan resistentes son estos recubrimientos a distintos medios corrosivos.

Al igual que tratar de co-depositar cantidades mayores a 1 gramo para el caso de las partículas de carburo de tungsteno sin que se precipite o descomponga el baño de niquelado químico.

De igual manera, se deja abierta la forma de colocar la probeta dentro del baño, para una mejor depositación de las partículas de carburo, para que se adhieran de una forma más uniforme sobre la superficie a recubrir. También la forma de ir agregando la cantidad de partículas para que se adhieran al recubrimiento en la superficie del sustrato sin descomponer el baño de niquelado químico (en el caso de las partículas de WC).

Para estar más seguros sobre un buen desempeño de estos recubrimientos se pueden caracterizar éstos con otros métodos como el realizarle pruebas de adherencia y verificar la resistencia al desgaste del recubrimiento compuesto.

REFERENCIAS.

- [1] G. S. Huang; Tao; L.; Zhou, G. X.; Huang. L. Electroless nickel-phosphorus plating process, electroplating and finishing, pg. 20,21 (2001).
- [2] B. Liebig, Ann., Chim. et Phar., pg. 14,15 (1835).
- [3] A.Wurtz, C. R. Acad. Sci. Paris, pg. 18, 21 (1845).
- [4] A.Brenner, G. Riddel, J. Res. Nat. Bur. Std, pg. 39-41 (1943).
- [5] G. G. Gawrilov, `Chemical (Electroless) Nickel plating (portcullis Press, Surrey, UK) pg. 35, 58-60 (1979).
- [6] A. Grosjean, M. Rezrazi and M. Tachez, Ann. Chi. Sci. Mat. pg. 23 (1998).
- [7] M. Cázares, I. Efecto del porcentaje de partículas de alúmina en la Resistencia al desgaste de recubrimientos compuestos de níquelado químico. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. (2001).
- [8] S. M. Monitor, Saatch, V. The effect of agitation on electroless nickel-phosphorus-molybdenm, Disulfide composite plating, Metal finishing. pg. 104 (1997).
- [9] A. Bolarín, F. Sánchez y M. Méndez, Efecto del sistema de agitación sobre la codepositación de alúmina en recubrimientos de níquelado químico compuesto. pg. 9 (2005).
- [10] A. Bolarín, F. Sánchez y M. Méndez, Estudio cinético y mecanismos de reacciones en el proceso de depósito de aleaciones ternarias de Ni-P-Mo. pg. 8 (2004).

-
- [11] <http://wikipedia.org/wiki/Recubrimiento.com>, (2009).
- [12] S. S. Djokic, J. Electrochem. Soc. pg. 143-151 (1996).
- [13] N.Hall, "Immersion Plating", in Metal Finishing Guidebook and Directory, Metals and Plastics Publications, Inc., Hackensack, N. Jersey, pg. 393 (1986).
- [14] G.O. Mallory and J.B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* AESFS, Orlando, Florida, pg. 351 (1990).
- [15] J.B. Hajdu and G.O. Mallory: *Electroless Plating*, pg. 86 (1990).
- [16] *Metals Handbook*, ASM, Metals Park, OH, vol. 1, pg. 273 (1973).
- [17] R.N. Rhoda: J. Electrochem. Soc., vol. 108, pg. 707 (1961).
- [18] E.L. Gostin and S.D. Swan: U.S. Patent, pg. 436 (1962).
- [19] R.N. Duncan and T.L. Arney: U.S. Patent, vol. 7, pg. 49 (1984).
- [20] V.S. Kulkarni: *Electroplating and Metal Finishing (National Seminar Proc.)*, National Productivity Council, India, vol. 59, pg. 35-44 (1981).
- [21] G.O. Mallory and J.B. Hajdu, *Fundamentals and Applications*, AESF, Orlando, FL, pg. 154, (1990).
- [22] *Metals Handbook*, ASM, Metals Park, OH, vol. 2, pg. 443 (1973).
- [23] G. Gutzeit: *Electroplating Engineering Handbook*, 3rd ed., Van Nostrand, New York, pg. 389 (1968).
- [24] K. Murski: *Met. Finishing*, vol. 68, pg. 36 (1970).
- [25] A. Brenner: *Met. Finishing*, vol. 52, pg. 12 (1954).

[26] G. Gutzeit and W.J. Crehan: U.S. Patent, vol. 2, pg. 690 (1954).

[27] H. Brenner and G.E. Riddell: J. Res. Nat. Bur. Standards, vol. 39, g. 385 (1960).

[28] G. Gutzeit: Plating, vol. 46, pg. 1158 (1959).

[29] R.N. Rhoda: J. Electrochem. Soc., vol. 107, pg. 604 (1961).

[30] E.L. Gostin and S.D. Swan: U.S. Patent, pg. 436 (1962).

[31] J. H. Adair; J. A Casey; C. A Randall and S. Venigalla Science. The American Ceramic Society, USA, pg. 154, 227 (1995).

[32] F. Sánchez; H. Quintero, A. Desarrollo de un recubrimiento químico con adición de partículas duras sobre aceros. Tesis de Licenciatura. U.N.A.M. pg. 35 (1995).