



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

**DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO QUIMICO
CON ADICION DE PARTICULAS DURAS
SOBRE ACEROS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
(AREA MECANICA)**

**P R E S E N T A N :
AGUSTIN HERNANDEZ QUINTERO
FELIX SANCHEZ DE JESUS**

DIRECTOR: M. C. ARTURO BARBA PINGARRON



MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INTRODUCCION	1
CAPITULO I	
GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE NIQUELACION QUIMICO	3
1.1 Definición.	
1.1.1 Introducción.	
1.1.2 Niquelado químico.	
1.1.3 Hipofosfito de sodio.	
1.2 Efecto de los parámetros en el proceso.	
1.2.1 Preparación de la superficie en el proceso ácido de recubrimiento.	
1.2.2 Variables de operación (parámetros).	
1.2.3 Descomposición de la solución empleada para recubrir	
1.3 Características del depósito.	
1.3.1 Introducción.	
1.3.2 Composición y constitución	
1.3.3 Uniformidad.	
1.3.4 Adherencia.	
1.3.5 Estructura.	
1.3.6 Propiedades físicas generales	
1.3.6.1 Propiedades mecánicas.	
1.3.6.2 Dureza y resistencia al desgaste.	
1.3.6.3 Esfuerzos internos.	
1.3.6.4 Propiedades eléctricas y magnéticas.	
1.3.6.5 Soldabilidad.	
1.3.7 Propiedades químicas.	
1.3.7.1 Porosidad.	
1.3.7.2 Resistencia a la oxidación.	
1.3.7.3 Resistencia a la corrosión.	
1.4 Uso y aplicaciones.	
1.4.1 Materiales metálicos.	
1.4.2 Materiales no metálicos.	
1.4.3 Procesos de niquelado químico especiales.	
1.4.4 El proceso industrial.	
CAPITULO II	
NIQUELADO QUIMICO COMPUESTO (ELECTROLESS COMPOSITES)	32
2.1 Recubrimiento químico de níquel con adición de partículas duras.	
2.1.1 Comparación entre electroless composites y electrocomposites.	
2.1.2 Procedimiento experimental para la deposición de electroless composite.	
2.1.3 Sistemas recubrimiento-partículas.	
2.2 Materiales que se pueden agregar.	
2.2.1 Recubrimientos químicos compuestos a base de níquel.	
2.2.1.1 Electroless Ni-SiC composites.	
2.2.1.2 Electroless Ni-Diamante.	
2.2.1.3 Electroless Ni-Cr ₃ C ₂ .	

- 2.3 Características que proporciona el recubrimiento.
 - 2.3.1 Estructura del electroless composite.
 - 2.3.2 Acabado superficial.
 - 2.3.3 Dureza y resistencia al desgaste.
- 2.4 Usos y aplicaciones.
 - 2.4.1 Recubrimientos electroless composite para mejorar la resistencia al desgaste
 - 2.4.2 Recubrimiento electroless composite para herramientas y maquinado de acabado.
- 2.5 Conclusiones.

CAPITULO III	
DESCRIPCION DE LA EXPERIMENTACION REALIZADA.	64
3.1 Introducción.	
3.2 Materiales a recubrir.	
3.3 Partículas duras empleadas.	
3.4 Equipo utilizado.	
3.5 Preparación previa de la superficie.	
3.6 Preparación de la solución.	
3.7 Proceso de recubrimiento.	
3.8 Evaluación de los recubrimientos.	
CAPITULO IV	
PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS.	77
4.1 Consideraciones para transferencia a la industria.	
4.2 Trabajos a futuro.	
4.3 Aplicaciones.	
CAPITULO V	
CONCLUSIONES	97
REFERENCIAS	99

INTRODUCCION

La necesidad de mejorar las propiedades de ciertos materiales metálicos tales como resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, etc., llevó y ha llevado a varios investigadores a desarrollar una serie de procesos que permitan la mejora de esas propiedades; podríamos mencionar procesos tales como tratamientos térmicos (endurecimiento superficial y endurecimiento total), tratamientos termomecánicos (tratamiento térmico conjuntamente con conformado mecánico), endurecimiento por solución sólida, recubrimientos superficiales (termorrociado, procesos electrolíticos y procesos químicos).

La aplicación de cualquiera de los procesos mencionados pretende la mejora en los materiales aunado con el ahorro de energía empleada en producir bienes y servicios.

Cualquier proceso industrial involucra movimiento y contacto entre los elementos que constituyen un mecanismo, cuyo funcionamiento se ve afectado por la fricción y el desgaste que existe y que sufre cada una de sus partes, esto significa que se requiera emplear una mayor cantidad de recursos energéticos y económicos para la reparación y sustitución de los elementos dañados.

En el presente trabajo, basados en estos antecedentes, se tiene como objetivo encontrar parámetros de operación que permitan lograr un recubrimiento superficial que se pretende mejore sustancialmente la resistencia al desgaste de los materiales revestidos empleando para ello un proceso químico; dicho proceso se denomina "Electroless Nickel Composite" ("Niquelado químico compuesto"). En el primer capítulo se hace mención de los requerimientos para obtener un niquelado químico

simple así como sus características y los materiales en los cuales puede ser aplicado; posteriormente el segundo capítulo se refiere al niquelado químico compuesto, características y aplicaciones; los capítulos restantes explican los pasos a seguir para lograr el recubrimiento deseado (Ni-P-Al₂O₃ sobre aceros nacionales), además, el análisis de los resultados obtenidos así como las conclusiones al respecto.

Este trabajo forma parte de un proyecto mas amplio encaminado a desarrollar revestimientos que permitan alargar la vida útil de aleaciones nacionales mediante diversas tecnologías.

CAPITULO I

GENERALIDADES SOBRE EL PROCESO DE NIQUELADO QUIMICO

1.1 DEFINICION

1.1.1 INTRODUCCION.

Con el paso del tiempo se ha dado un creciente aumento de condiciones de trabajo que deben cumplir ciertos materiales, especialmente en lo referente a propiedades mecánicas, elevadas temperaturas y medios agresivos y corrosivos. Considerando lo anterior como características necesarias que se deben tomar en cuenta para otorgar protección en los materiales, y no solamente como protección sino como algo secundario; por ejemplo en decoración de piezas. Se han realizado diversos tipos de recubrimientos, de los cuales podemos mencionar los siguientes para el caso del níquel:

- 1.- Recubrimiento por inmersión.- Se emplea cloruro de níquel y ácido bórico. Es posible lograr espesores muy pequeños (cerca de $1 \mu\text{m}$) uniformes con tiempos de veinte minutos de inmersión, siendo esto una ventaja pero a su vez como desventaja se presenta una porosidad y una adherencia moderada lo que provoca el no tener características protectoras.
- 2.- Recubrimiento por reducción química del óxido de níquel a elevada temperatura.- Se pueden lograr depósitos de níquel a partir de la reducción de una mezcla de óxido níqueloso y un fosfato de amonio, en atmósfera reductora, a temperaturas comprendidas entre $850 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1150 \text{ }^\circ\text{C}$. El método consiste en aplicar una

suspensión de la mezcla química a toda la superficie de la pieza y se efectúa la reducción en las condiciones ya mencionadas.

- 3.- Descomposición de vapores de compuestos carbonílicos de níquel.- Un proceso que se realiza a 180 °C y que, al parecer, tiene como gran desventaja de ser caro y bastante peligroso.
- 4.- Recubrimiento por reducción química autocatalítica de sales de níquel.- (Denominado también *Electroless*, no electrolítico o químico). Se tiene un gran desarrollo sobre este recubrimiento y es acerca de éste el presente trabajo.

1.1.2 NIQUELADO QUIMICO.

Los procesos químico-catalíticos empleados para recubrir materiales, se caracterizan por una reducción selectiva de los iones metálicos en la superficie de un sustrato catalítico, sumergido en una solución acuosa, y por la deposición continua sobre ese sustrato a través de la acción catalítica del depósito mismo.

Ahora bien, para llevar a cabo la deposición electrolítica del níquel se puede realizar por dos métodos, los cuales son: 1º consiste en aplicar corriente continua para lograr la reducción de iones de níquel a níquel sobre el cátodo; 2º el empleo del proceso químico-autocatalítico que se logra empleando sustancias químicas reductoras.

Una analogía entre las dos formas antes mencionadas es la siguiente:

Proceso electrolítico: $Ni^{++} + 2e \xrightarrow{\text{corriente}} Ni \text{ metálico}$

Proceso químico: $Ni^{++} + 2e \xrightarrow[\text{reductora}]{\text{sustancia}} Ni \text{ metálico}$

Así pues, el niquelado químico emplea un agente reductor que provoca la reducción de una sal de níquel que se encuentra en una solución acuosa, generalmente caliente y de este modo se deposita níquel sobre una superficie catalítica.

Existe un gran número de formulaciones para el niquelado químico, pero normalmente contiene y requiere de los siguientes componentes, en un baño típico:

- Una sal que suministre el níquel.
- Un agente reductor.
- Agua.
- Temperatura adecuada.
- Agentes complejantes, para controlar la cantidad de níquel "libre", disponible para la reacción.
- Un regulador de pH.
- Estabilizadores (para controlar la reducción).
- Aceleradores.
- Una superficie catalítica a ser recubierta.

En la producción industrial se emplean dos tipos de baños:

- 1.-ALCALINOS (pH = 7.5 - 10)
- 2.-ACIDOS (pH = 4.5 - 6)

Los baños alcalinos presentan menor difusión y aplicación dado que a las temperaturas de trabajo, se dan fuertes pérdidas de amoníaco, provocando inestabilidad en el baño; por tal motivo se ha incrementado el desarrollo e interés en el baño ácido.

Un aspecto importante y en el cual hay que tomarse el tiempo necesario es en el tipo de reductor empleado, pues esto ejerce una notable influencia en las propiedades del recubrimiento logrado. Los agentes reductores empleados con más frecuencia son:

- a) Borohidruro de sodio (NaH . BH₃)

b) Dietilamina de boro	$(\text{CH}_2) \text{NH}_2\text{BH}_3$
Dimetilamina de boro	$(\text{CH}_3)_2 \text{NH}_2\text{BH}_3$
c) Hidrazina	$(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2)$
d) Hipofosfito de sodio	$(\text{NaH}_2\text{PO}_2)$

El más empleado de todos ellos es el hipofosfito de sodio, el cual se detalla a continuación.

1.1.3 HIPOFOSFITO DE SODIO

La mayoría de los depósitos químicos de níquel sobre metales, plásticos y cerámicos, se obtienen mediante el uso de este agente reductor. Las ventajas que presenta en relación con las otras sustancias reductoras, son:

- Mejor resistencia a la corrosión
- El más fácil control
- El más bajo precio de producción.

El depósito no es de níquel puro, sino que se trata de aleaciones Ni(83 - 97 %) - P(3 - 17 %) en peso, según las condiciones de operación utilizadas.

Independientemente del agente reductor y la sal de níquel que componen al baño, las soluciones de níquelado químico contienen otros compuestos que permiten un mejor control de la operación del baño y una mejor calidad del depósito. Todos contienen algún tipo de agente regulador de pH, que cumple el papel de formador de complejos de níquel que retardan la precipitación del níquel en forma de ortofosfito de níquel. El retardo en la precipitación, provoca una reducción en la velocidad de producción del recubrimiento, esto implica el uso, en algunas formulaciones, de otros compuestos denominados generalmente como "aceleradores ó exaltantes". Entre los más comunes se encuentran ácidos

alifáticos, ácidos alifáticos saturados y fluoruros inorgánicos solubles. Como los baños tienden a descomponerse con el tiempo, se llegan a agregar compuestos que aumentan el periodo de estabilidad del baño, siendo su uso más frecuente en operaciones industriales.

La tabla I muestra algunos ejemplos de formulaciones de baños en los que se emplea hipofosfito de sodio como reductor (1).

TABLA I
FORMULACIONES DE ALGUNOS BAÑOS DE NIQUELADO CÚMICO QUE EMPLEAN HIPOFOSFITO DE SODIO COMO REDUCTOR (1)

COMPONENTES	UNIDAD	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	FUNCIÓN
Cloruro de níquel	g/l	28	37.5	-	-	-	16	-	10	30	1			
Sulfato de níquel	g/l	-	-	67	17.5	17.5	-	80	-	-	1			
Hipofosfito de sodio	g/l	8	9	20	20	20	20	24	10	20	2			
Hidrox-ácido de sodio	g/l	8.5 - 42	-	-	-	-	-	-	-	-	3.4			
Cloruro de sodio	g/l	-	-	-	-	-	-	-	36	63	3.4			
Ácido cítrico	g/l	-	-	-	10	-	-	12	-	-	3			
Fluoruro de sodio	g/l	-	-	-	1.8	2	-	-	-	-	2.6			
Succinato de sodio	g/l	-	-	-	-	12.3	-	-	-	-	6			
Moleno de sodio	g/l	-	-	-	-	-	21.7	-	-	-	3.4			
Ácido-ácido de sodio	g/l	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	3.4.5			
Cloruro de sodio	g/l	-	42	-	-	-	-	6	48	50	3.5			
Acido bórico	g/l	-	-	5	-	-	-	8	-	-	3			
Acido fólico 80 %	g/l	-	-	6.7	28.3	28.3	-	-	-	-	3.4.6			
Plomo	ppm	-	-	-	4.3 - 18.7	4.3 - 18.7	1.3 - 12.3	-	-	-	7			
Teluro	ppm	-	-	-	-	-	6.25	-	-	-	7.8			
Ácido arsenioso	g/l	-	-	-	1.70	-	-	-	-	-	6			
Ácido oxálico	g/l	-	-	-	-	-	-	-	12	-	7			

CONDICIONES

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
pH	-	-	3.5 - 9	4.2 - 9.8	4.3 - 4.7	4.5 - 4.7	6.3 - 6.7	4.8 - 6.8	3 - 6.3	9		
Temperatura	C	30	30 - 100	33	33	33	34	34	32	30		
Vel. en cm/min	cm/h	18	16	16 - 24	22 - 27	22 - 26	33	30	18	28		

FUNCIÓN: 1 - Suministro estas de níquel

5 - Medio formador de compuestos

2 - Suministro reductores

6 - Activador

3 - Regulador de pH

7 - Emulsificador

4 - Quelante

8 - Apantallador

1.2 EFECTO DE LOS PARAMETROS EN EL PROCESO

1.2.1 PREPARACION DE LA SUPERFICIE EN EL PROCESO ACIDO DE RECUBRIMIENTO.

Como se dijo en líneas anteriores, de los dos tipos de baños existentes a nivel industrial (alcalinos y ácidos) el más usado es el ácido ya que presenta una serie de ventajas con respecto al básico y, como en esta parte se estudian los parámetros del proceso utilizado, por lo tanto se debe de conocer algo respecto del proceso ácido de recubrimiento.

Las ventajas que presenta este tipo de baño son:

- a) La más elevada velocidad de deposición.
- b) La mayor estabilidad de la solución usada para el depósito.
- c) Más fácil control de las condiciones de operación.
- d) La mayor resistencia a la corrosión de los depósitos.

Ahora bien, todas las partes o equipos que se vayan a recubrir por este medio deberán tener una superficie limpia, sin ninguna partícula de óxido visible, removerse los aceites, grasas, pinturas e incluso secciones de soldadura existentes.

En general, el tratamiento previo a la realización de niquelado químico, es muy semejante al de los recubrimientos electrolíticos. En muchas ocasiones, las superficies deben ser adecuadamente activadas con el fin de que sean un catalizador eficiente de la reducción de los iones de níquel.

1.2.2 VARIABLES DE OPERACION (PARAMETROS).

Las variables que a continuación se mencionan guardan una relación directa con la velocidad que se deposita la aleación Ni-P composición constante del baño.

TENPERATURA.- La velocidad de recubrimiento es una función exponencial de la temperatura, siendo la temperatura óptima de recubrimiento entre 85 y 95 °C (en baños que trabajan a temperatura elevada), al alcanzar el punto de ebullición de la solución, la estabilidad disminuye y por el contrario, por abajo de los 65 °C no se produce el depósito.

CANTIDAD DEL AGENTE REDUCTOR.- Nos referimos a la cantidad de hipofosfito de sodio, puesto que el depósito es una función directa de dicha concentración. Un alto contenido de este ión hipofosfito sería deseable, pero tiene inconvenientes como:

- La estabilidad del baño disminuye como función directa de la concentración de hipofosfito. A mayor concentración de iones hipofosfitos mayor número de iones de níquel reducidos con lo que hay oposición en la selectividad propia del proceso.
- Trabajos hechos por Gutzeit (2) y colaboradores demostraron que existe un estrecha zona de proporciones deseables entre las concentraciones de níquel hipofosfito y una concentración óptima de iones de hipofosfito en el baño, que producen depositos a velocidades aceptables. La concentración de hipofosfito más recomendada, es de 0.22 a 0.24 (moles/lit) y la relación molar Ni-hipofosfito de 0.3 a 0.4.

pH.- La velocidad de recubrimiento aumenta con el pH de la solución. Para un baño ácido, la zona de pH preferida para una solución de níquelado químico, esta entre 4.3 y 4.8, con las cuales

se cumple con una velocidad de recubrimiento aceptable, estabilidad del baño y utilización óptima del hipofosfito.

AGITACION.- La agitación aumenta la velocidad de recubrimiento. La capa de difusión adyacente a la superficie catalítica, está a menor pH en el baño estático, por lo tanto, con la agitación se eleva en esa interfase el pH y así la velocidad de depósito.

1.2.3 DESCOMPOSICION DE LA SOLUCION EMPLEADA PARA RECUBRIR.

Las soluciones tienden a descomponerse con relativa facilidad, en pocos minutos o en algunos meses, con lo cual se disminuye la vida del baño, la eficiencia del proceso y aumenta el costo del recubrimiento. Ese comportamiento se explica por la permanente presencia del agente reductor en la solución, pues, si existe algún núcleo catalítico, la descomposición del baño se inicia y progresa rápidamente hasta agotar la solución.

Algunas recomendaciones en base a resultados empíricos para reducir el problema son:

- Evitar concentraciones elevadas del agente reductor.
- No realizar adiciones rápidas de reductor cuando se prepara o se ajusta el baño.
- Preparar adecuadamente la superficie a recubrir.
- Evitar ajustes violentos del pH. Esto elimina la posibilidad de formación de precipitados que pueden actuar como lugares preferenciales para iniciar la descomposición.

1.3 CARACTERISTICAS DEL DEPOSITO.

1.3.1 INTRODUCCION.

Las características a las que se refiere este apartado, son aún objeto de investigación y desarrollo, por lo que sólo se mencionaran las principales propiedades que tengan mayor utilidad en aplicaciones ingenieriles.

Los datos se refieren a recubrimientos químicos Ni-P sin tratamiento térmico; tal como se depositan son uniformes, duros, relativamente frágiles, fácilmente soldables, autolubrificantes, sin poros y muy resistentes a la corrosión.

1.3.2 COMPOSICION Y CONSTITUCION.

Los depósitos son aleaciones Ni-P en contenidos de fósforos que pueden variar de 3 hasta 18-20 % en peso, dependiendo de las condiciones del proceso. En su mayoría los recubrimientos contienen entre 7 y 15 % de P.

Análisis de espectrografía y absorción atómica, han mostrado además, trazas de cobalto, aluminio, cobre, fierro, manganeso, plomo y silicio. Un análisis típico de elementos intersticiales muestra las siguientes cifras:

Carbono	0.04 %
Oxígeno	0.0023 %
Nitrógeno	0.0047 %
Hidrógeno	0.0016 %

El porcentaje de P del depósito (que es el que determina muchas de las propiedades del mismo) es una función de la cantidad de hiposfosfito de sodio y consecuentemente del pH del baño. La fig. 1.1 muestra esta relación para soluciones ácidas.

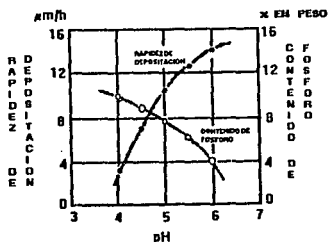


FIGURA 1.1 Efecto del pH de la solución sobre la velocidad de deposición y el contenido de fósforo en el depósito. [3]

Los diagramas de fases Ni-P no han sido muy estudiados. A continuación se muestran dos esquemas del diagrama Ni-P y por último la solubilidad de P en Ni en detalle. Figs.1.2,1.3,1.4

Además, se ha determinado la temperatura eutéctica con exactitud (875 °C).

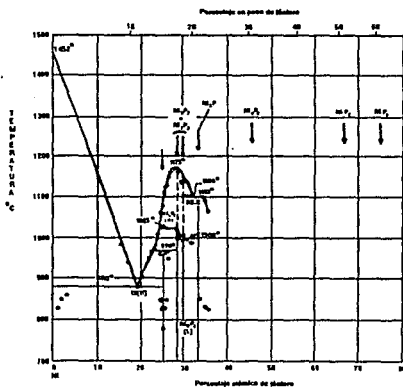


Fig. 1.2 Diagrama de equilibrio Ni-P [4].

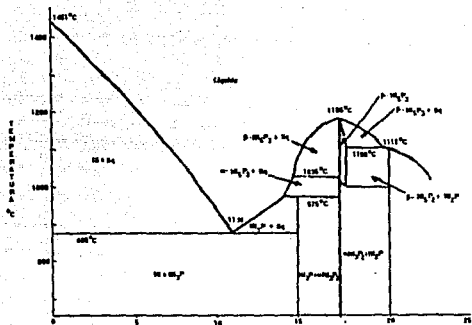


Fig. 1.3 Diagrama de equilibrio Ni-P [4]

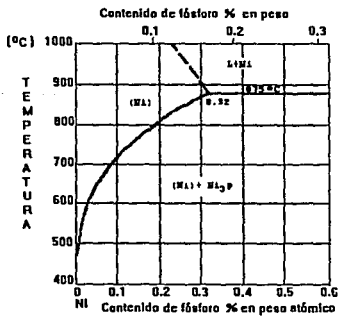


FIGURA 1.4 Detalle de la zona rica en Ni del Diagrama de Equilibrio Ni-P. [4]

En la región rica en níquel, hasta aproximadamente el 36 % en peso atómico (aprox. 24 % en peso de P), se han encontrado tres fosfuros: Ni₃P (14.96 % en peso), Ni₅P₂ (17.43 % en peso) el cual sufre una transformación polimórfica y Ni₂P (20.88 % en peso). Más allá del 36 % se han encontrado otras fases intermedias. Los parámetros de red de los diversos fosfuros son :

Ni₃P es tetragonal, con $a = 9.01 \text{ \AA}$
 $c = 4.42 \text{ \AA}$
T de fusión = 975 °C

Ni₂P es hexagonal, con $a = 5.859 \text{ \AA}$
 $c = 3.382 \text{ \AA}$
T de fusión = 1112 °C

Ni₅P₂ es hexagonal, con $a = 6.61 \text{ \AA}$
 $c = 12.316 \text{ \AA}$
T de fusión = 1185 °C

Todos los fosfuros de níquel son grises, de apariencia metálica y conducen electricidad. Son insolubles en agua, ácidos y bases diluidas y se disuelven en ácidos fuertemente oxidantes.

1.3.3 UNIFORMIDAD.

Una de las características que más han llamado la atención de estos depósitos, es la facilidad con que se recubren piezas de formas geométricas complejas con espesores de la capa de Ni-P uniformes a lo largo de la sección del material.

La comparación entre recubrimientos electrolíticos de Ni y níquelado químico en el sentido de uniformidad, revelan una mejor condición en el níquelado, dado que su espesor será el mismo en cualquier sección.

Además, en el níquelado químico se puede controlar el espesor de recubrimiento de acuerdo a la aplicación específica a la que se

va a destinar. Se pueden lograr capas tan delgadas como $2.5 \mu\text{m}$ para componentes electrónicos, capas mayores ($75\text{-}125 \mu\text{m}$) empleadas en ambientes corrosivos y capas hasta de $250 \mu\text{m}$, para reparación de partes de máquinas. La fig. 1.5 muestra una ilustración de este comportamiento.

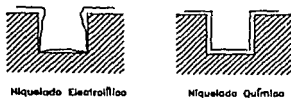


Fig. 1.5 Uniformidad del espesor.

1.3.4 ADHERENCIA.

En general, se puede calificar la adherencia del depósito al sustrato como muy buena, valorada a partir de diversos ensayos.

El mecanismo de la reacción, permite que se establezcan, en los metales que catalizan la reacción, enlaces metálicos y mecánicos con el sustrato. Por ejemplo se han reportado valores de adherencia sobre acero suave de 2100 a $4200 \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$ (30000 a $60000 \text{ (lb/plg}^2\text{))}$, en baños ácidos.

La adherencia del depósito es menor sobre metales no catalíticos como acero inoxidable, aceros aleados de alta resistencia, aleaciones de cobre, aluminio, titanio, berilio. Con una serie de pretratamientos y una buena ejecución del proceso de activación permite elevar la adherencia alrededor de $1400 \text{ (Kg/cm}^2\text{)}$. La adherencia se conserva aún a temperaturas tan bajas como la del nitrógeno líquido.

1.3.5 ESTRUCTURA.

A la fecha, no se ha alcanzado a reconocer de una forma

general la estructura formada, por lo que se han postulado esencialmente dos posiciones:

- 1) El recubrimiento, recién depositado es amorfo. Idea sustentada principalmente Gutzzeit, Rostoker y otros, (5) Marton (3) y recientemente Duncan (6); la afirmación se basa en estudios de difracción de rayos X y difracción de electrones.

- 2) El recubrimiento, recién depositado, es micro-cristalino. Argumentado por Brenell y Ridell (6), Maire (7) y principalmente Graham y sus colaboradores (8) (9). Sus estudios se basan también en la difracción de rayos X y de electrones.

Sin embargo, dado lo anterior, quedan claros algunos aspectos:

- 1.- La estructura de recubrimiento tal como se deposita, es un estado meta-estable de las aleaciones Ni-P.

- 2.- A medida que aumenta el porcentaje de P en el depósito, el grado de cristalinidad disminuye.

- 3.- Aunque no parece definitivo, existe aparente tendencia a pensar que la estructura del depósito guarda relación con las condiciones en que se realiza el proceso, el material base sobre el cual se deposita y el espesor de Ni-P.

1.3.8 PROPIEDADES FISICAS GENERALES.

La efectividad promedio de los depósitos provenientes de baños ácidos es alrededor del 45 al 50 % (la del níquel es de

60 %). La densidad varía a partir de 8.5 (g/cm^3), en función del contenido de fósforo (fig. 1.6) En la fig. 1.7 se presenta el efecto del % P en el coeficiente de expansión térmica de la capa de niquelado.

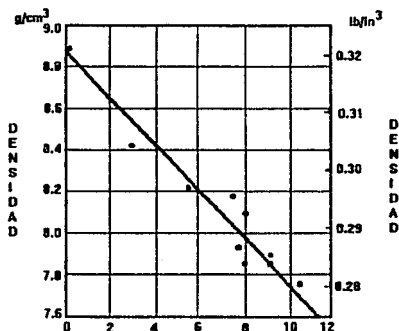


FIGURA 1.6 Efecto del Contenido de Fósforo sobre la Densidad del Depósito. [3]

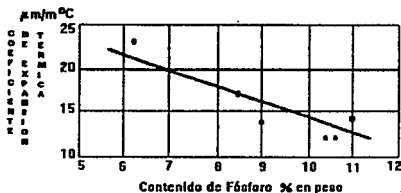


FIGURA 1.7 Efecto del Contenido de Fósforo en el Depósito sobre su Coeficiente de Expansión Térmica. [3]

PROPIEDADES FISICAS DE DEPOSITOS QUIMICOS NI-P. (10)

<u>Propiedad</u>	<u>Valor</u>
Densidad (g/cm^3)	7.75 - 8.5
Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	885 - 1010
Resistencia eléctrica ($\Omega \text{ cm}$)	50 - 90
Coefficiente de expansión térmica ($\text{mm/m } ^{\circ}\text{C}$)	23 - 12
Conductividad térmica ($\text{cal/cm seg. } ^{\circ}\text{C}$)	0.010 - 0.013

1.3.6.1 PROPIEDADES MECANICAS.

Los depósitos pueden considerarse en general como de buena resistencia, ductilidad limitada, y alto módulo elástico.

PROPIEDADES MECANICAS DE DEPOSITOS QUIMICOS NI-P (10)

	<u>Valor como función del % de P</u>	
	<u>5 - 6 %</u>	<u>8 - 9 %</u>
Resistencia máxima a la tracción (Kg/mm^2)	39 - 48	75 - 78
% Deformación en fractura	0.008	0.008 - 0.016
Módulo elástico (Kg/mm^2)	No hay datos	17 - 28

EFFECTOS DE RECUBRIMIENTOS QUIMICOS NI-P EN LA RESISTENCIA A LA FATIGA DE ACEROS DE ALTA RESISTENCIA. (10)

<u>% P</u>	<u>% Reducción de la resist. a la fatiga</u>	<u>Nº de ciclos</u>
6 - 15	30 a 40	--
8	42	5×10^6
8 - 9	16 a 46	10×10^6
9 - 10	10 a 13	5×10^6

1.3.6.2 DUREZA Y RESISTENCIA AL DESGASTE.

Estas dos propiedades son muy importantes y comúnmente buscadas al aplicar estos recubrimientos.

Las piezas recién niqueladas, muestran micro-durezas de 500 a 600 Hv (carga aplicada 100 g), lo que equivale aproximadamente a 48 - 50 HRC, valor semejante a aceros endurecidos. La microdureza parece no variar con diversos contenidos de fósforo en el depósito y presenta una excelente dureza en caliente. Como ejemplo, a 400 °C la dureza es igual o mejor a recubrimientos de cromo duro.

Debido a su elevada dureza, los depósitos tienen excelente resistencia al desgaste y abrasión. Por un lado la resistencia al desgaste es particularmente buena, con contenidos altos de fósforo; por otro lado, la resistencia a la abrasión es buena si se cuenta con lubricación y si la temperatura de la superficie no es demasiado elevada.

Las propiedades friccionales de los depósitos, son bastante favorables; pruebas implicando dos sistemas metálicos bajo lubricación de parafina clorinada (2), han mostrado los coeficientes de fricción siguientes:

Cromo vs Niquel	0.2
Cromo vs Acero	0.3
Niquel vs Acero	0.2
Ni-P vs Acero	0.26
Ni-P vs Niquel	0.25

La presencia de fósforo provee un lubricante natural.

1.3.6.3 ESFUERZOS INTERNOS.

Los esfuerzos internos influyen sobre las propiedades; elevados esfuerzos internos de tracción provocan agrietamiento, ampollas y pueden incrementar la porosidad y disminuir la adherencia y resistencia a la corrosión; esfuerzos compresivos aumentan la adherencia.

En el caso estudiado (Ni-P) que posee una ductilidad limitada, es deseable tener esfuerzos ligeramente compresivos. El tipo de esfuerzo de un depósito es función de las variables de operación, espesor y estructura del mismo, además de las características particulares del sustrato.

Con referencia a esto (*) se puede mencionar que:

- a) Esfuerzos sobre latón y aleaciones de aluminio, tienden a ser compresivos, en tanto sobre titanio y berilio de tracción.

En relación con el acero, para depósitos de más de 10 % de P, son compresivos, en contenidos más bajos podemos tener de tracción entre 15 y 45 (MPa):

- b) El contenido de P afecta el nivel de los esfuerzos, a mayor % de P los de tracción descienden y los de compresión aumentan. El pH puede controlar a los esfuerzos internos ya que el fósforo es una función del pH.
- c) Los esfuerzos pueden aumentar por co-deposición de ortofosfito o metales pesados.

1.3.6.4 PROPIEDADES ELECTRICAS Y MAGNETICAS.

La conductividad de depósitos químicos Ni-P oscila entre 1.6 y 5.7 % IACS, dependiendo del % de P. Su resistencia eléctrica de aleaciones con 8 - 9 % es cercana a 10 veces la resistencia del Ni puro. Sus propiedades magnéticas son muy bajas.

1.3.6.5 SOLDABILIDAD.

Se pueden soldar con facilidad y se usan en aplicaciones electrónicas para facilitar el soldado de metales ligeros como el Al.

1.3.7 PROPIEDADES QUIMICAS.

1.3.7.1 POROSIDAD.

La continuidad de un depósito depende de su composición. En recubrimientos con más de 10 % de P se reportan como continuos; si no hay continuidad se ven afectadas las propiedades del depósito, sobre todo en ductilidad y resistencia a la corrosión.

1.3.7.2 RESISTENCIA A LA OXIDACION.

No se ha estudiado ampliamente este terreno pero se puede mencionar a Marton (11) y Tomlinson (12).

El primero concluye que al calentar depósitos Ni-P, sobre vidrios de borosilicato en ambientes de O₂, resultan ser inoxidables a temperaturas menores a 280 °C y a superiores se forma una capa de óxido; resultados relativos, ya que se refieren a depósitos sobre vidrio cuyas condiciones son diferentes a los del recubrimiento (condiciones de operación).

El segundo relaciona la cinética de oxidación a temperaturas mucho más elevadas (850 - 990 °C). Concluyendo lo siguiente: después de un período inicial, la cinética de oxidación presenta una ley parabólica, indicando que la reacción es controlada por la difusión, y que la velocidad de oxidación del níquelado químico es aproximadamente 100 veces más rápida que la del Ni puro.

1.3.7.3 RESISTENCIA A LA CORROSION.

Una atracción importante de este tipo de recubrimiento de depósitos químicos Ni-P, es su resistencia a la corrosión en muchos ambientes.

Los recubrimientos se corroen por presencia de reactivos que atacan al Ni puro, pero su resistencia es función del % de P, superando en muchos casos a la del Cr-Ni.

Los recubrimientos muestran muy buena resistencia al alcális, soluciones salinas, salmueras, en ambientes industriales químicos

y "petroleros", hidrocarburos y solventes. Presentando buena resistencia a soluciones amoniacales, ácidos orgánicos y ácidos reductores. La tabla II muestra datos del comportamiento de los recubrimientos en algunos medios.

TABLA II

CORROSION DE DEPOSITOS NI-10.5P EN DIVERSOS MEDIOS

Medio Corrosivo	T(°C)	Micras/Año
Acido Acético Glacial	20	0.8
Acetona	20	0.08
Sulfato de Aluminio (27%)	20	5
Amoníaco (25%)	20	16
Nitrato de Amoníaco (20%)	20	15
Sulfato de Amoníaco, saturado	20	3
Benceno	20	No se corroe
Salmuera (3.5% sal), saturada con CO2	95	5
Salmuera (3.5% sal), saturada con H2S	95	No se corroe
Cloruro de Calcio (42%)	20	0.2
Tetracloruro de Carbono	20	No se corroe
Acido Cítrico, saturado	20	7
Cloruro Cúprico (5%)	20	25
Cloruro Férrico (1%)	20	200
Acido Fórmico (88%)	20	13
Acido Clorhídrico (5%)	20	24
Acido Láctico (85%)	20	1
Acetato de Plomo (36%)	20	0.2
Acido Nítrico (1%)	20	25
Acido Oxálico (10%)	20	3
Fenol (90%)	20	0.2
Acido Fosfórico (85%)	20	3
Hidróxido de Potasio (50%)	20	No se corroe
Carbonato de Sodio, saturado	20	1
Hidróxido de Sodio (50%)	95	0.2
Hidróxido de Sodio (45%)	20	No se corroe
Sulfato de Sodio (10%)	20	0.8
Acido Sulfúrico (65%)	20	9
Agua Acidulada, pH - 3.3	20	7
Agua Destilada, desareada	100	No se corroe
Agua Destilada, saturada O2	95	No se corroe
Agua de Mar (3.5% NaCl)	95	No se corroe

CORROSION ATMOSFERICA.- El niquelado químico es casi inmune al ataque en atmósferas rurales, industriales y marinas.

CORROSION EN AGUA DE MAR.- No se encuentran evidencias de corrosión después de 4 o 5 años de instalar equipos y válvulas en ambientes marinos. Muestran buena resistencia corrosión-erosión en agua de mar y buen comportamiento en condiciones de cavitación.

AGUAS NATURALES.- Se ha observado muy ligera corrosión, niveles de 0.3 a 0.8 (micras/año) a Tamb. Fig. 1.8, comparación de aceros al carbono sin recubrimiento y dichos aceros niquelados químicamente.

La resistencia se mantiene a temperaturas mayores y en vapor de H₂O. El pH de las soluciones ejerce influencia en la corrosión de los recubrimientos. Fig. 1.9.

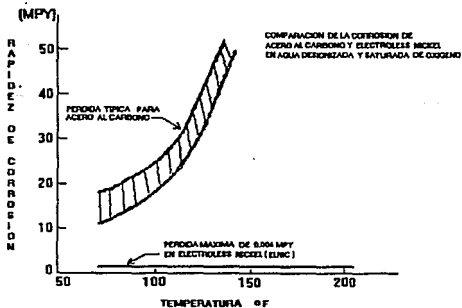


FIGURA 1.8 Comparación de la corrosión en aguas naturales de aceros al carbono y Depósitos Químicos Ni-P. [3]

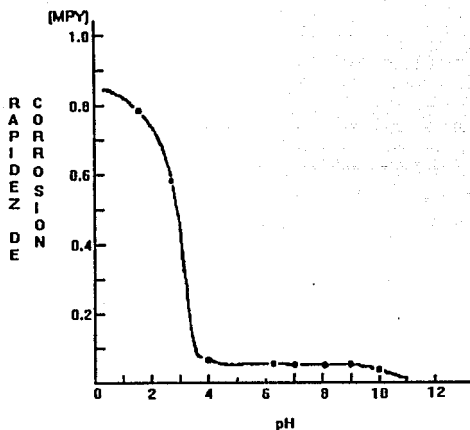


FIGURA 1.9 Efecto del pH sobre la corrosión de los depósitos químicos Ni-P [3]

ACIDOS INORGANICOS.- Buena resistencia a los ácidos reductores (aprox. 8 - 25 $\mu\text{m/año}$). Recomendables para una exposición de corta duración.

En ácidos oxidantes no deben emplearse depósitos Ni-P.

ACIDO SULFURICO.- Por debajo del 85 % de concentración de H_2SO_4 , presenta muy buena resistencia a temperatura ambiente (8 - 28 $\mu\text{m/año}$). Por arriba de dicho valor la corrosión aumenta rápidamente. Fig. 1.10.

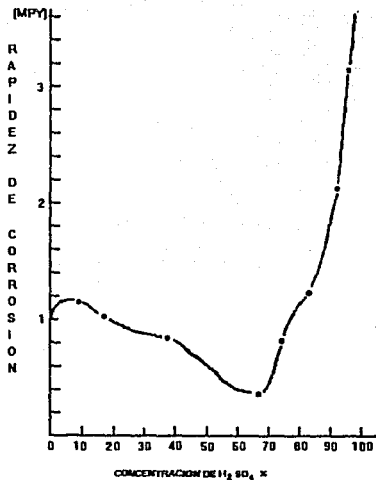


FIGURA 1.10 Corrosión de los depósitos químicos Ni-P en ácido sulfúrico. [3]

ACIDO CLORHIDRICO.- Buena resistencia hasta 10 % de concentración de HCl. Arriba de ese porcentaje, la velocidad se incrementa rápidamente. Fig. 1.11.

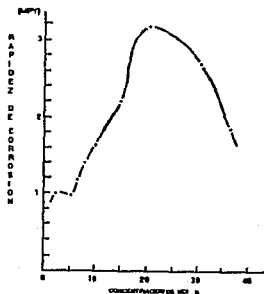


FIGURA 1.11 Corrosión de los depósitos químicos Ni-P en ácido clorhídrico. [7]

ACIDO FOSFORICO.- En general, buena resistencia en todas las proporciones. Fig.1.12. Si presenta pequeñas cantidades de sales en reactivos menos puros y elevada temperatura, la velocidad de corrosión aumenta peligrosamente.

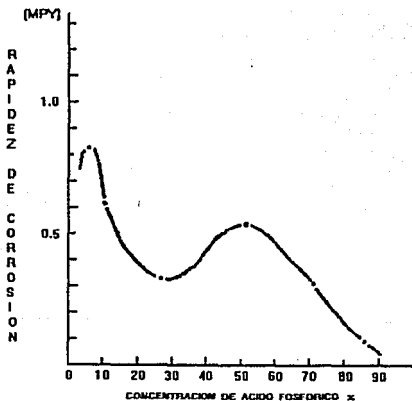


FIGURA1.12 Corrosión de los depósitos químicos Ni-P en ácido fosfórico. [3]

ACIDO NITRICO.- Es aceptable a condiciones de 5 % o menores a 5.

SUSTANCIAS ALCALINAS.- Excelente resistencia en álcalis tales como hidróxido de sodio, de potasio y otros, aún a temperaturas y concentraciones elevadas (72 % y 110 °C).

SOLUCIONES AMONIACALES. - Excelente resistencia en amoniaco-anhidro y útil resistencia a soluciones de hidróxido de amonio.

PLANTAS PETROLERAS. - Los medios corrosivos en una planta son: agua salada, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y, en menor escala, N, O y S. Fig. 1.13, comportamiento de un acero al carbono sin recubrimiento y recubierto de Ni-P.

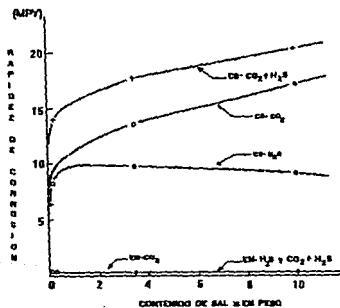


FIGURA 1.13 Comparación de la corrosión de aceros al carbono y depósitos químicos Ni-P en salmueras saturadas con CO₂ y H₂S a 55 °C. (7)

ACIDOS ORGANICOS. - Excelente resistencia a todo tipo de ácido orgánico concentrado, disminuyendo a medida que sea más diluido, y la temperatura y grado de aereación aumentan.

SUSTANCIAS A TEMPERATURAS ELEVADAS. - Aplicación restringida, dado que el punto de fusión del depósito es alrededor de 900 °C.

SALES.- En sales neutras y alcalinas, se presenta excelente resistencia. En sales ácidas, es más severo el ataque, aunque hay excepciones en donde puede trabajar satisfactoriamente.

En sales muy oxidantes se produce destrucción rápida del depósito, y por lo tanto, no debe emplearse.

CORROSION BAJO TENSION.- En algunos sistemas, el recubrimiento retrasa la presentación de agrietamientos en materiales que están sometidos a corrosión bajo tensión.

1.4 USO Y APLICACIONES.

Es de suma importancia el conocer el uso y aplicación de los recubrimientos, dado que de no ser así, no tendría importancia el realizarlos sin sacar provecho alguno; por lo tanto, a continuación se mencionan materiales susceptibles a ser niquelados químicamente, procesos especiales de niquelado químico y se comenta el proceso industrial.

1.4.1 MATERIALES METALICOS.

Experimentalmente se han logrado recubrir la mayoría de los metales comerciales. Con pormenores que consisten en tratamientos previos especiales en algunos metales para lograr el depósito. De tal forma se pueden separar los materiales en los siguientes grupos (*):

- 1.- Depósito por inmersión directa. Podemos mencionar al :
hierro, cobalto, rutenio, paladio y osmio. (se forma el depósito por simple contacto con la solución).
- 2.- Los que requieren de proceso de activación, con la

finalidad de aumentar sus cualidades catalíticas, tales como: acero inoxidable, aleaciones de aluminio, de berilio y de titanio.

- 3.- Algunos otros se depositan encima de una pequeña capa de níquel. Se incluyen aquí materiales como cobre, plata, oro, vanadio, molibdeno, tungsteno, cromo, selenio y uranio.
- 4.- Por último, aquellos que requieren de un proceso de activación que incluyan una capa de cobre sobre la cual, posteriormente, se pueda realizar el níquelado químico. Se tienen metales como: cadmio, zinc, estaño y antimonio o superficies que los contengan como piezas soldadas, galvanizadas o recubiertas con zinc-cadmio.

1.4.2 MATERIALES NO METALICOS.

Un campo interesante de los depósitos, es el empleo como recubrimiento conductor sobre sustratos no conductores (*):

Es posible, mediante un previo tratamiento adecuado de activación, lograr depósitos en materiales como vidrios, cerámicos, carburos, óxidos insolubles y plásticos. Inicialmente se recubrieron materiales que soportaban temperaturas empleadas en baños tradicionales (60 - 90 °C), ahora se han desarrollado formulaciones para trabajar a temperaturas más bajas (aprox. 30 °C) especialmente las que emplean compuestos de boro como reductores. Como ejemplo mencionaremos los siguientes.

En el terreno de polímeros, se han recubierto plásticos de tipo formaldehído-fenólicos, melaminas, acrílicos de temperatura elevada, resinas epóxicas, plásticos ABS, poliámidas, polipropileno, politetrafluoroetileno, polifenileno óxido, Mylar, polietileno-tereftalato, etc.

En cerámicos, diversos tipos de vidrios, óxidos tales como alúmina, zirconia, cuarzo, etc.

Se han logrado depósitos en materiales semiconductores.

1.4.3 PROCESOS DE NIQUELADO QUIMICO ESPECIALES.

A nivel laboratorio se han logrado procesos de niquelado químico más complejos, que permiten obtener recubrimientos con características particulares.

Como ejemplo, Schwarte (13) y Mallory (14), mencionan depósitos ternarios y cuaternarios para aplicaciones específicas.

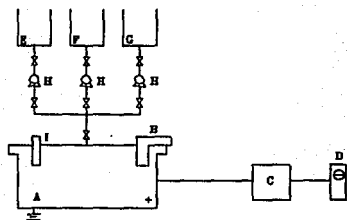
Se han adicionado sustancias muy duras en polvo, durante el proceso de recubrimiento que provocan los llamados "recubrimientos químicos compuestos", debido a la formación de cermets. Se han agregados materiales como óxido de aluminio, carburo de silicio, carburo de boro, carburo de zirconio, en tamaños entre 2 y 13 μm . Estos últimos empleados para resistir al desgaste en donde son casi insuperables, pero, resisten menos a la corrosión que los recubrimientos comunes de niquelado químico.

1.4.4 EL PROCESO INDUSTRIAL.

Entre los principales factores que se deben tener en cuenta para la operación adecuada de un sistema industrial de niquelado químico, conviene mencionar:

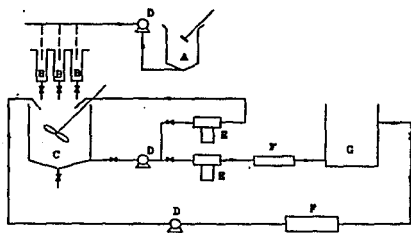
- a) Regeneración oportuna de la solución empleada para depositar.
- b) El control de las operaciones de filtración de dicha solución.
- c) La elección de los materiales de construcción adecuados para los equipos de manera que eviten depósitos químicos de níquel sobre ellos.
- d) Los equipos utilizados en operaciones antes y después del recubrimiento, son semejantes a los empleados para el proceso electrolítico. Sin embargo, el tanque de recubrimiento requiere de cualidades específicas.
- e) Tener un modo de calentar adecuado.

Las figuras 1.14 y 1.15 muestran ejemplos de diagramas de flujo de un proceso estadounidense y otro europeo (alemán), respectivamente.



- A.- Tanque para NI.
- B.- Filtro con bomba.
- C.- Equipo para polarización.
- D.- Electrodo.
- E.- Tanque con medio reductor.
- F.- Tanque con estabilizador.
- G.- Tanque con sales de NI.
- H.- Bomba para dosificación.
- I.- Termómetro de contacto.

Fig 1.14 Esquema de Tanque para Método Nibodur. (1)



- A.- Tanque para preparación de las sustancias químicas.
- B.- Tanques para dosificación de sustancias químicas.
- C.- Tanque para regeneración de baño.
- D.- Bomba.
- E.- Filtro.
- F.- Intercambiador.
- E.- Tanque para proceso Níquel Kanigen.

Fig. 1.15 Instalación para Método Kanigen. (1)

CAPITULO II

NIQUELADO QUIMICO COMPUESTO (ELECTROLESS COMPOSITES)

2.1 RECUBRIMIENTO QUIMICO DE NIQUEL CON ADICION DE PARTICULAS DURAS

2.1.1 COMPARACION ENTRE ELECTROLESS COMPOSITES Y ELECTROCOMPOSITES.

Antes de realizar la comparación entre los procesos mencionados conviene aclarar el significado de los términos aplicados en ambos procesos.

RECUBRIMIENTO QUIMICO (ELECTROLESS): Recubrimiento de níquel en el cual se realiza el depósito por medio de una reacción química (Niquelado químico).

ELECTRORRECUBRIMIENTO COMPUESTO (ELECTROCOMPOSITE): Recubrimiento de níquel en el cual para poder realizar el depósito se requiere de la aplicación de corriente directa, y además el recubrimiento contiene partículas duras.

RECUBRIMIENTO QUIMICO COMPUESTO (ELECTROLESS COMPOSITE): Recubrimiento idéntico al Electroless pero con una incorporación de partículas duras en el baño.

Una diferencia importante entre los procesos para lograr un recubrimiento que contenga partículas duras, es con respecto a la cantidad de las mismas, ya que para lograr un determinado porcentaje de incorporación en volumen o en peso en el depósito, es menor la cantidad de partículas requeridas para el proceso Electroless que para el Electrorrecubrimiento.

Como ejemplo podemos mencionar que en la aplicación de partículas tales como el carburo de silicio (SiC), para obtener un mismo porcentaje en volumen de partículas, en el depósito químico

(Electroless) se necesitan 10 g/l de SiC, y para el Electrocomposite se requieren 100 g/l de SiC. Así pues se puede observar que existe una relación de 1/10 favorable al proceso químico.

Una tendencia similar puede ser observada con la incorporación de alumina Al_2O_3 (Oxido de Aluminio). Esto se observa en la fig. 2.1, de la cual se puede decir lo siguiente.

Teniendo una misma concentración para ambos procesos, 10 g/l, notamos que por Electrocomposites se logra una incorporación menor al 1% en peso de Al_2O_3 , sin embargo, por Electroless se logra una incorporación del 8.8% en peso. De lo anterior se puede deducir que el proceso químico es más eficiente en relación a la cantidad de partículas incorporadas en el recubrimiento.

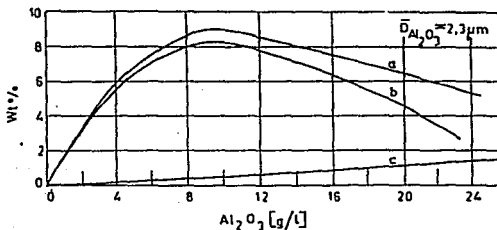


Fig. 2.1 Dependencia de la cantidad de partículas incorporadas con respecto a la concentración de Al_2O_3 en la solución. Deposición de $Ni-P-Al_2O_3$: (a) 83 °C y (b) 93 °C. (c) Resultados de Braszcit, Heinke y Wiegand [1971] mediante electrodeposición de $Ni-Al_2O_3$. [15]

Otra observación hecha por Dennis, Sheikh y Silverstone [16] con respecto a la deposición de carburo de cromo (Cr_3C_2) en el proceso químico, se refiere a que, aún cuando la concentración de partículas en el baño varíe de 10 a 200 g/l, el depósito permanece prácticamente constante (alrededor del 25 % en volumen).

El costo de un baño Electroless composite será más bajo que un baño Electrocomposite. El bajo costo es significativo para materiales particularmente costosos, tales como el diamante.

Otra, significativa diferencia entre ambas técnicas es que por Electrocomposite la cantidad de incorporación puede ser incrementada con la adición de surfactantes, mientras que por Electroless composites la activación superficial no afecta la cantidad de partículas incorporadas.

Para un elemento de forma geométrica compleja, aplicando el proceso Electroless composite se obtiene un recubrimiento uniforme. El espesor del recubrimiento y el grado de incorporación son uniformes. En un Electrocomposite; ambos, espesor y cantidad de incorporación dependen de una densidad de corriente, la cual es el límite para la no uniformidad en un objeto de figura compleja. Como consecuencia, el espesor y la fracción en volumen de las partículas incorporadas varía en diferentes puntos.

En compuestos basados en níquel, uno puede esperar diferencias en las propiedades para Electrocomposites y Electroless composites. Las matrices en los dos compuestos son diferentes, la matriz del Electroless composite es una aleación Ni-P o Ni-B, mientras que la matriz del Electrocomposite es Ni.

2.1.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL PARA LA DEPOSICION DE ELECTROLESS COMPOSITE.

La fig. 2.2 nos muestra un arreglo experimental para la deposición por Electroless composites. Se usa un vaso cilíndrico con un fondo cónico y una chaqueta exterior. El electrolito con partículas dispersadas a una temperatura apropiada es bombeado a través del fondo. La chaqueta exterior recoge el electrolito que se derrama. El sustrato que esta en la chaqueta es suspendido en el compartimiento inerte.

Para conservar las partículas en suspensión, el electrolito es agitado suavemente.

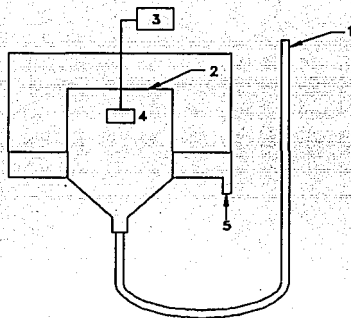


Fig. 2.2 Esquema de un arreglo experimental para la deposición del níquelado químico.
 1.- Entrada de la solución para el recubrimiento del níquelado químico compuesto. 2.- Nivel de deposición. 3.- Arreglo mecánico para la rotación lenta del material a recubrir. 4.- material a recubrir. 5.- Salida de la solución.

Se usan varios métodos de agitación similares a los usados en la deposición de Electrocomposites; siendo los más comunes los siguientes: Agitación por aire, Circulación del baño, Agitación por ultrasonido y los dos métodos descritos por Kedward, Addison, y Tennet (1976) (18) --El sistema líquido-aire y La técnica recubrimiento por bombeo--

El tipo de movimiento del material y la técnica de suspensión pueden afectar el resultado. Condiciones de un flujo irregular, impiden una dispersión uniforme de la segunda fase. Este factor es más crítico para Electroless composites que para

Electrocomposites. Varios trabajos de investigación establecen que la agitación por aire con una rotación lenta de los materiales a recubrir producen un mejor resultado.

Contrariamente a las estipulaciones normales para recubrimientos por baños Electroless los cuales deben de estar libres de impurezas, las partículas deben ser añadidas. Por esto el problema de estabilidad del baño es mayor que para un recubrimiento por baño electroless normal.

Invariablemente se deben adicionar estabilizadores para prevenir la descomposición espontánea.

Todas las precauciones normales recomendadas para el mantenimiento de recubrimientos por baños Electroless deben seguirse para los recubrimientos por baños Electroless composites. Sin embargo la filtración continua no puede ser usada, pero, durante su uso, la filtración periódica es esencial después de que son añadidas las partículas.

Las impurezas de las partículas podrán atraparse en el baño, por lo tanto el nivel de impurezas en el baño debe monitorearse frecuentemente.

2.1.3 SISTEMAS RECUBRIMIENTO-PARTICULAS.

En principio es posible preparar materiales compuestos con cualquier metal que pueda ser usado como recubrimiento Electroless. Así depósitos químicos compuestos a base de Ni, Cu, Au, Co y Sn son por consiguiente factibles. De los anteriores la más extensa investigación se ha realizado en el sistema Electroless Ni-composite.

Ahora bien, los materiales susceptibles de ser niquelados químicamente se mencionaron en el capítulo anterior pero es importante recordarlos aunque sea brevemente para tenerlos presentes cuando se agregen al baño partículas inertes.

Dentro del grupo de materiales metálicos tenemos:

- Los que logran el depósito por inmersión directa.
 - Hierro, Cobalto, Rutenio, Paladio y Osmio.
- Los que requieren proceso de activación.
 - Acero inoxidable, Aleaciones de Aluminio, de Berilio y de Titanio.
- Las que se depositan encima de una pequeña capa de Ni.
 - Cobre, Plata, Oro, Vanadio, Molibdeno, Tungsteno, Cromo, Selenio y Uranio.
- Aquellos que requieren de un proceso de activación que incluya una capa de Cobre.
 - Cadmio, Zinc, Estaño y Antimonio.

Dentro del grupo de materiales no metálicos tenemos:

- En el terreno de los polímeros.
 - Formaldehído-fenólicos, Melaminas, Acrílicos de temperatura elevada, Resinas epóxicas, Plásticos ABS, Polipropileno, Politetrafluoroetileno, Poliámidas, Polifenileno óxido, Mylar, etc.
- En cuanto a los cerámicos.
 - Varios tipos de vidrios, óxidos tales como alúmina, Zirconia, Cuarzo, etc.

2.2 MATERIALES QUE SE PUEDEN AGREGAR

2.2.1 RECUBRIMIENTOS QUÍMICOS COMPUESTOS A BASE DE NIQUEL.

Partículas de diversos materiales pueden ser usados para lograr compuestos de EN, y estos se listan en la tabla III.

Básicamente todas las sustancias no metálicas usadas en la deposición por Electrocomposites son adecuadas para el depósito por Electroless composites. Sin embargo, compuestos con SiC y Diamante han sido estudiados ampliamente.

TABLA III

Materiales que son apropiados para la incorporación dentro de baños de níquelado químico (19)

A.	Caolín grafito	vidrio plástico	tafco diamante
B.	Oxidos, carburos, boruros, nitruros, silicidos, sulfuros silicatos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, oxalatos, y fluoruros de:		
	aluminio	tantalio	bario
	boro	vanadio	estroncio
	chromo	tungsteno	cerio
	hafnio	zirconio	hierro
	molibdeno	manganeso	níquel
	silicio	magnesio	titanio
	calcio		
C.	Metales y aleaciones de:		
	boro	titanio	zirconio
	chromo	tantalio	hafnio
	vanadio	molibdeno	tungsteno
	acero inoxidable		

Un recubrimiento típico con un baño Electroless composites presenta la siguiente formulación (Brown, 1985) (20)

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/l
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20 g/l
Acido láctico	25 g/l
Acido propiónico	5 g/l
Plomo	1-4 mg/l
pH	4.4-4.8
Concentración de partículas	0.25-2% en peso

El plomo adicionado al baño es necesario para lograr una estabilidad del mismo, y a su vez el incremento del porcentaje de plomo incrementa la concentración en volumen de partículas del baño. Por ejemplo para el 1 % en peso del plomo se presenta una concentración de 20 a 25 % en volumen en el depósito y para un 2% (por peso) se lograra aproximadamente un 30 % en volumen de partículas.

Dentro de la variedad de partículas que se pueden agregar en un baño Electroless se presenta los siguientes casos:

- 1.- Ni-P-TiO₂.- Para este depósito se utilizan partículas de óxido de titanio.
- 2.- Ni-P-Al₂O₃.- Empleando partículas de alúmina con un tamaño de 2-3 μm . El máximo grado de incorporación ocurre en una concentración de 10 g/l de alúmina en suspensión. Para los depósitos anteriormente mencionados se obtiene un incremento en su dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión.
- 3.- Ni-P-ZrO₂.- El diámetro medio de las partículas es de 0.7 μm , la incorporación que se obtiene es de 4.5 % en peso de ZrO₂. La tensión, microdureza y porosidad son virtualmente inafectados por el contenido de ZrO₂. La resistencia a la abrasión de estos compuestos es mejor para condiciones de baja fricción en seco. La máxima resistencia a la corrosión se obtiene para una concentración de partículas de 8 g ZrO₂ /l.
- 4.- Es factible incorporar B y C por arriba de 13 - 15 % en volumen en depósitos de Ni-P.
Estas capas también presentaron resistencia a la corrosión y baja resistencia a la tensión comparadas con depósitos de Ni-P.
- 5.- Se han hecho algunas pruebas para incorporar fibras en EN. Se incorporaron fibras de asbesto suspendidas en el

baño EN, los resultados exhibidos por el compuesto mejoraron las propiedades físico-mecánicas.

- 6.- Incorporación de partículas metálicas.- Se suspende polvo metálico en un baño de níquel por Electroless y se deposita un compuesto de EN-metal. Este compuesto es calentado levemente. Las partículas metálicas agregadas pueden ser las siguientes: Cr, Mo, W, Ti, Va, Zr, Hf, Nb, Ta u otras mezclas de metales (acero limpio). Las partículas pueden tener un tamaño de 0.1 - 50 μm .

Parker (1972) (21) obtuvo, por codepositamiento de polvo de Mo con EN, un depósito con un contenido de 70% Ni, 18% Mo, 4% Cr y 8% P. El estudio el efecto del tratamiento térmico en la dureza de éste compuesto y sus resultados son mostrados en la fig. 2.3.

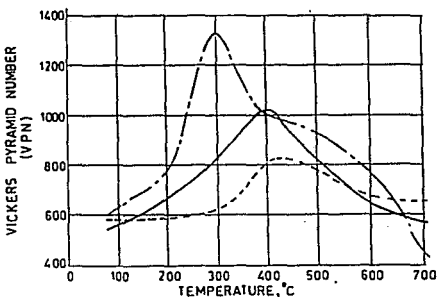


Fig. 2.3 Efecto del tratamiento térmico sobre la dureza en la escala Vickers del níquelado químico que contiene cromo y tungsteno. (21)

Los componentes Ni-P-Cr muestran una mejor resistencia a la corrosión que un depósito convencional EN.

Una muestra con una capa de 25 μm de Ni-P-Cr tiene una velocidad de corrosión de 22 mdd (tratado térmicamente) en comparación con el 91 mdd para una capa de Ni-P.

Los materiales codepositados son bastantes y hay una lista impresionante. De esos, sólo pocos se establecen para aplicarlos comercialmente.

2.2.1.1 ELECTROLESS Ni-SiC COMPOSITES

El Electroless Ni-SiC ha sido de los más populares. Dicha popularidad es debida a la naturaleza inerte del SiC, aprovechando su estado de alta pureza y alta dureza, el cual proporciona una buena resistencia contra el desgaste.

El mecanismo para combinar Electroless Ni y SiC es relativamente simple. Las partículas son suspendidas en la solución protectora y son más o menos enlazadas como un agregado así que en la capa de Ni se forma siendo un enlace mecánico lo que esta involucrado.

Para obtener las propiedades deseadas, se debe tener control en el contenido de partículas, tamaño de las mismas, dureza y/o ductilidad de la matriz, esto último viene a ser una función primaria del postrecubrimiento.

La concentración de partículas determina la dureza y la resistencia para ciertos tipos de aplicaciones. Puesto que el SiC es más duro que el Electroless Ni se deduce de esto que a concentraciones más altas de SiC la dureza será también más elevada. Sin embargo, cada partícula debe estar firmemente en su lugar para que el recubrimiento sea efectivo y prevenir la caída del mismo. Un 20 - 25 % en volumen de SiC por conducto de EN mejoran significativamente las propiedades físicas y mecánicas. El tamaño de las partículas puede dar varios efectos en el recubrimiento por lo que el tamaño deberá ser de 1-3 μm ya que se ha comprobado que con dicho tamaño se obtiene un recubrimiento apropiado.

El Electroless Ni no solamente va a proveer el encapsulado y la resistencia a la corrosión, sino que también da resistencia, ductilidad relativa y sirve de material base que soporta las partículas de SiC.

El Electroless Ni-SiC composite ha sido diseñado para usarse como un recubrimiento resistente al desgaste. H. S. Avery (22) dentro de su definición de desgaste ha separado dicho desgaste en seis factores, los cuales son: impacto, corrosión, abrasión, fricción, calor y vibración. Cada uno de estos tipos será definido a continuación:

IMPACTO.- Crea la condición en la que hay un juego instantaneo de esfuerzos, compresión y tensión involucrados en la superficie del material. Las fuerzas de compresión estan enfocadas al punto de impacto y el resto de las fuerzas involucradas estarán en tensión.

En muchas aplicaciones donde las fuerzas de compresión son equilibradas la cubierta Ni-SiC tiene que trabajar bastante bien.

CORROSION.- El desgaste-corrosión en los metales se manifiesta en dos diferentes formas. La primera cuando el material realmente entra en una solución o disolvente y la segunda cuando es intergranular, no hay pérdida de material ó ésta es muy poca, pero los granos del material literalmente quedan disociados debido a las areas corroidas en sus uniones. La subsecuenté pérdida de resistencia y dureza ante las otras formas de desgaste no sólo son substanciales, sino que catastróficas.

La resistencia de la cubierta Ni-SiC para este tipo de desgaste es típicamente idéntica a la cubierta Electroless Ni.

ABRASION.-El desgaste debido a este factor resulta en una verdadera pérdida del material y puede ser categorizada basandose en las fuerzas involucradas. En bajas presiones de abrasión las partículas abrasivas rozarán contra la superficie pero, las raspaduras no son significativas como para traspasarla. En altas

presiones de abrasión, las partículas se incrustan. Finalmente, en el peor de los casos se perfora la superficie y pedazos del sustrato se desprenden.

Debemos considerar dos puntos para el Ni-SiC. 1.- La cubierta Ni-SiC puede ofrecer suficiente protección para la vida de un sustrato blando. 2.- Si el sustrato por sí mismo es suficientemente duro para prevenir la microflexión en la superficie (pero no lo suficiente para prevenir raspaduras), el Ni-SiC puede aliviar completamente el problema.

FRICCIÓN.- Este tipo de desgaste ocurre entre la superficie de dos partes que están en contacto íntimo a la soldadura ó unión atómica que actualmente ocurre. La lubricación puede prevenir el contacto, reduciendo la tendencia a unirse y subsecuentemente se reduce el desgaste.

CALOR.- El desgaste debido al calor o a ciclos térmicos es un fenómeno ante el cual la cubierta Ni-SiC ofrece poca o nula protección. Las temperaturas que exceden los 399 °C producen un ablandamiento del Electroless Ni, y superiores a 538 °C el material no parece ser lo suficientemente fuerte para la unión adecuada de las partículas del SiC.

VIBRACIÓN.- Este factor puede crear condiciones de desgaste de la superficie común a las creadas por la abrasión y la fricción. La aplicación de un recubrimiento Ni-SiC puede proporcionar ayuda para este tipo de desgaste. Sin embargo, la carga y descarga interna que induce a la fatiga raramente puede ser aliviada por un recubrimiento.

2.2.1.2 ELECTROLESS NI-DIAMANTE

El diamante está disponible en diversas formas. Ampliamente hay dos tipos: monocristalino y policristalino. El diamante sintetizado por choque es policristalino y tiene una superficie irregular.

La elección del tipo de diamante que puede ser usado para

hacer composites depende sobre todo del uso final del composite. El diamante monocristalino es apropiado para esmerilaje o para aplicaciones abrasivas dadas las características de su superficie, ya que tiene bordes y puntos agudos.

Hay un problema en el uso del diamante sintético monocristalino para hacer un EN-Diamante. Este parece catalizar y producir la descomposición homogénea del baño. Feldstein et al. (1983) (23) sugirieron que esta dificultad podría deberse a ciertas impurezas en el diamante sintético tales como el Hierro, Níquel, Cobalto y Cobre, los cuales son usados como catalizadores en su manufactura.

En cuanto a la resistencia al desgaste, composites conteniendo sólo cristales de diamante no serán útiles por que su superficie es aspera y rasparía el acabado superficial. El diamante policristalino sintetizado por choque es idealmente apto para esta aplicación.

El Electroless Ni-Diamante policristalino tienen una buena superficie protectora y propiedades antifricción, aunque el primer uso de este composite fue para el mejoramiento de la resistencia a la corrosión, hoy en día una aplicación de más uso es para combatir el desgaste.

Los baños usados para el revestimiento con este composite tienen que ser cambiados más frecuentemente. Baños compuestos estándar de EN pueden ser operados arriba de 10 ocasiones; pero el baño EN-Diamante tiene que ser descartado (claro, después de recuperar el diamante) después de 3 ocasiones.

Aun cuando la suspensión puede ser bastante uniforme, la proporción de inclusión es fuertemente dependiente de la orientación. Si el elemento a recubrir no es rotado, las superficies superiores contendrán 2 veces más partículas que las superficies orientadas verticalmente y 3 ó 4 veces más que las superficies orientadas hacia abajo. Es por eso que la rotación es esencial. Con figuras intrincadas esto puede ser un problema; el

espesor del depósito será uniforme sobre una figura compleja pero la distribución de la segunda fase no será uniforme.

Normalmente las partículas de un diámetro de 6 μm son usadas para la resistencia al desgaste.

Otros diámetros estándar son 1,3 y 4 μm . Un recubrimiento estándar contendrá de 20-30% de diamante en volumen y el espesor debará ser alrededor de 20 μm .

2.2.1.3 ELECTROLESS Ni-Cr₃C₂.

Este composite ha sido investigado en detalle por Dennis, Shelkh y Silverstone (1981)(16). Estos autores produjeron este composite usando Ni-Foss 80 y una concentración de 10 g/l de partículas de Cr₃C₂ con un tamaño de 2 - 9 μm . El baño puede operarse con un pH de 4.5 y una temperatura de 92°C. Se usa un sistema con agitación por aire para conservar las partículas en suspensión. La cantidad de deposición es cerca de 18 $\mu\text{m/hr}$. En el composite se encontro un contenido de 64.8 % de Ni, 7.2% de P y 27 % de Cr₃C₂. El depósito de EN de ese baño ha sido analizado para 90.8 % de Ni y 9.1 % de P. El depósito contiene 25 % en volumen de partículas.

En el estado codepositado el depósito tiene una dureza de 645 HV. Con un óptimo tratamiento térmico (500 °C durante 5 hr. en vacío) se logra una dureza de 1225 VHN.

Los autores concluyen que la elevada dureza del EN-Cr₃C₂ es causada por los efectos aditivos del mecanismo de endurecimiento por precipitación.

2.3 CARACTERISTICAS QUE PROPORCIONA EL RECUBRIMIENTO.

2.3.1 ESTRUCTURA DEL ELECTROLESS COMPOSITE.

Las secciones transversales de diversos elementos cubiertos

por medio de Electroless Ni composite han sido estudiadas por microscopía óptica. Esto nos muestra que las partículas son dispersadas uniformemente en el depósito.

La fig. 2.4 nos muestra una sección de un EN-Al₂O₃ composite típico. La microestructura de EN - SiC y EN - Diamante son mostrados respectivamente en las fig. 2.5 y 2.6. En todos los casos, la distribución uniforme es claramente vista.



Fig. 2.4 Micrografía óptica de la sección transversal de un recubrimiento compuesto EN-Al₂O₃. 400 aumentos.[24]

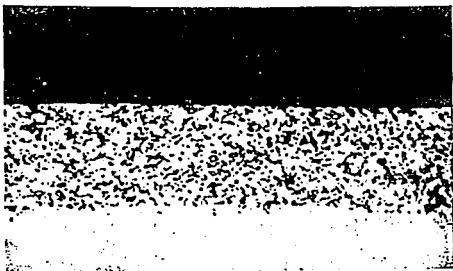


Fig. 2.5 Micrografía óptica de la sección transversal de un recubrimiento compuesto EN-SiC, 600 aumentos. [25]

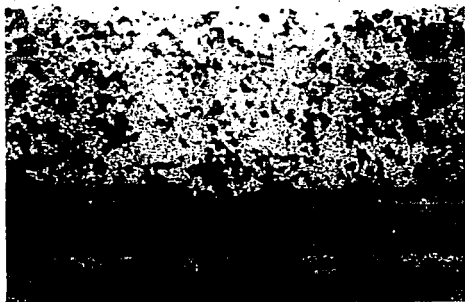


Fig. 2.6 Micrografía óptica de un recubrimiento compuesto EN-diamante, conteniendo partículas de diamante de 1.5µm de diámetro. [26]

En un baño Electroless composite, donde han sido tomados los cuidados para asegurar homogeneidad en la suspensión, la proporción de incorporación de partículas es la misma a cualquier altura de la solución.

Sin embargo, esto depende, como se señalo anteriormente, de la orientación de la pieza.

2.3.2 ACABADO SUPERFICIAL.

Es inevitable que la aspereza de la superficie se incremente por la incorporación de partículas dentro del depósito Electroless. Esta es una consecuencia de las partículas que sobresalen de la superficie y resultan una apariencia característica. Una topografía típica de la superficie del EN - SIC composite es mostrada en la fig. 2.7.

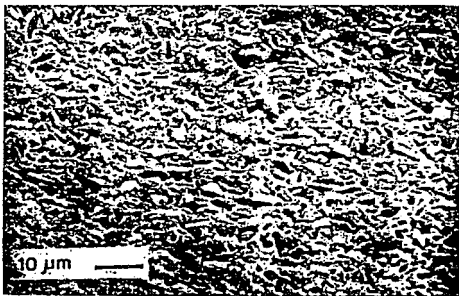


Fig. 2.7 Micrografía electrónica de la superficie de un recubrimiento compuesto EN-SIC con partículas de 1-3 μm de diámetro.[25]

La aspereza de un recubrimiento Electroless composite depende de varios factores, tal como el acabado superficial del sustrato, el tamaño de la partícula y su distribución, grado de inclusión de partículas y el espesor de la capa.

El efecto de aspereza de sustrato en el acabado final del compuesto Ni - SIC es mostrado en la tabla IV. La tabla V proporciona datos sobre el acabado superficial de un EN - Diamante composite, la aspereza del depósito se ve incrementada con el espesor del mismo, el tamaño de las partículas y el acabado del sustrato. La tabla VI nos muestra que el depósito llega a ser más aspero cuando partículas burdas son incorporadas.

TABLA IV

Efecto de la rugosidad del sustrato sobre el acabado superficial de un recubrimiento compuesto EN-SIC. [25]

Muestra No.	Acabado superficial ^b antes del recubrimiento (RMS)	Acabado superficial ^b después del recubrimiento (RMS)
1.- 8000 Acabado pulido	0.5 - 1.0	4.0 - 7.0
2.- 1200 Acabado pulido	1.0 - 2.0	6.0 - 13.0
3.- 320 Acabado paño de cruzado	7.0 - 7.5	7.0 - 12.0
4.- 280 Acabado por perlas de vidrio	12.0 - 15.0	14.0 - 16.0
5.- 240 Acabado por rodillo de trazo en seco	26.0 - 32.0	15.0
6.- 24 Acabado de trazo en seco	168.0 - 190.0	58.0 - 68.0

a.- Espesor del recubrimiento: 37.5 - 50 μm ; tamaño de las partículas de SIC: 1 - 3 μm .

b.- Las unidades no son dadas en el reporte. Juzgando a partir de los valores numéricos, sentimos que el acabado superficial está en micropulgadas.

TABLA V

Efecto de la rugosidad del sustrato y el tamaño de las partículas sobre el acabado superficial de un recubrimiento compuesto EN-diamante. (27)

Tamaño de las partículas (µm)	Cantidad de partículas de diamante en el depósito (% vol.)	Espesor del recubrimiento (µm)	Acabado superficial del compuesto (µm) ^a	
			Rugosidad del sustrato (0.15 µm ²)	Rugosidad del sustrato (0.30 µm ²)
15	—	20	0.35	0.50
3.0	—	12.5	0.67	0.50
3.0	—	20	0.53	0.50
6	25	12.5	0.70	1.00
6	25	20	0.12	1.33
6	Max.	20	0.55	1.02

a.- Exactitud de la rugosidad superficial ±1-10 %

Datos de Elmer y colaboradores dados en micropulgadas convertidos a micrómetros.

TABLA VI

Efecto del tamaño de las partículas y el pulido posterior al depósito sobre el acabado superficial del recubrimiento compuesto EN-diamante (23)

Tamaño de las partículas de diamante (µm)	Acabado superficial del compuesto ^{a,b}	
	Como depósito (µm)	Después del pulido por el nuevo método (µm)
6	1.00 - 1.13.	0.30 - 0.46
4	0.66	0.34
3	0.40	0.30
1.5	0.10	—

a.- Rugosidad superficial del sustrato: 0.025 - 0.050 µm.

b.- La caracterización de los parámetros de la rugosidad superficial no es mencionada en el informe.

Mejorar el acabado superficial del composite por una operación final de postrecubrimiento no es fácil. Con EN - SiC esto puede ser logrado con el empleo de una pasta de diamante y zafiro. Un acabado de postrecubrimiento es extremadamente difícil en el EN - Diamante composite por la alta dureza del diamante. Donde quiera que el acabado superficial es importante, uno comenzara con un substrato de baja aspereza empleando partículas tan pequeña como sea permisible para el uso final particular.

Una técnica reciente para pulir parece ser prometedora. Dicha técnica consiste en la deposición de una segunda capa metálica, la cual tapa todas las partículas expuestas y subsecuentemente se deposita parcialmente. En la fig. 2.8 se muestra una superficie con dicha técnica, y los datos se presentan en la tabla VI.

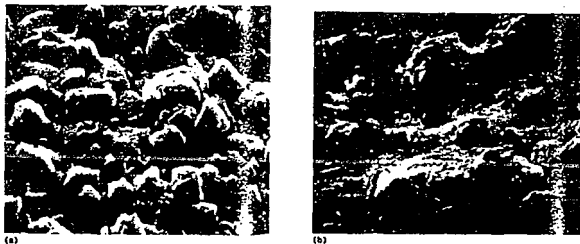


Fig. 2.8 Micrografs con un microscópio electrónico de barrido de un recubrimiento compuesto EN-diamante, 2000 aumentos.
(a) Como depósito; rugosidad superficial 87.5 μm .
(b) Después de aplicar la técnica de pulido; rugosidad superficial 40 μm . [23]

2.3.3 DUREZA Y RESISTENCIA AL DESGASTE.

Destacando la importancia de los recubrimientos resistentes al desgaste el departamento de energía de Estados Unidos en Septiembre de 1985 publicó un reporte basado en datos de producción y pruebas reales, el cual muestra que las pérdidas debido a la fricción son estimadas en 6×10^9 KW Hr/año. Por medio de avanzadas tecnologías que modifican las características de las superficies para reducir la fricción, 9 % de las pérdidas de energía pueden ser ahorradas (540×10^6 KW Hr/año).

Las tecnologías consideradas son: Implantación de iones, endurecimiento superficial por laser, endurecimiento superficial por haz de electrones y deposición de recubrimientos resistentes al desgastes.

La pérdida de energía debida al desgaste es estimada en 2.3×10^9 KW Hr/año.

Esta cifra toma en cuenta pérdidas indirectas relacionadas con el costo por reemplazo de herramientas, tiempos muertos y reparaciones. Aproximadamente 71 % de las pérdidas por desgaste pueden ser ahorradas por medio de las tecnologías que mejoran la características de las superficies.

La mayor aplicación del Electroless composite es la de combatir el desgaste. En general, la dureza y resistencia al desgaste están relacionadas. A más elevada dureza, mayor resistencia al desgaste. La dureza de un composite depende de la matriz y de la resistencia adicional proporcionada por las partículas.

Los depósitos EN exhiben un incremento en su dureza después de aplicarles un tratamiento térmico. La tabla VII muestra la mejora en dureza originada por tratamiento térmico de EN y EN composite.

TABLA VII

Efecto del tratamiento térmico sobre la microdureza de un recubrimiento EN y un recubrimiento compuesto EN. (28)

	Dureza Vickers (Kg/mm ²)
Matriz EN, como depósito	500
Matriz EN, tratada térmicamente	870 ^a
Compuesto con SIC, como depósito	700
Compuesto con SIC, tratado térmicamente	1300 ^a

a.- Calentada durante 5 hrs. a 290 °C

La resistencia al desgaste de los composites depende de diversos factores, particularmente del tamaño de la partícula y la fracción en volumen de la fase dispersada, dureza de las partículas y la matriz, y de la compatibilidad entre la fase dispersada y la matriz. Adicionalmente, el coeficiente de fricción, la lubricación, el acabado superficial, etc., también influyen notablemente.

El tamaño de las partículas tienen una influencia significativa en el desgaste, grandes partículas producen un pequeño porcentaje de desgaste.

La tabla VIII muestra los resultados obtenidos en la prueba "Du Pont's accelerated yarnline wear test" (17), la cual ilustra que composites conteniendo grandes partículas resisten mejor el desgaste. También se observa que el porcentaje de desgaste es menor para composites que contienen una gran cantidad de partículas.

TABLA VIII

Efecto del tamaño y porcentaje de incorporación de las partículas sobre la resistencia al desgaste cuantificado mediante la prueba Yarnline. (23)

Prueba #	Datos de la fase dispersada		Tiempo (min.)	Rapidez de desgaste ($\mu\text{m/hr}$)
	Tamaño promedio de las partículas (μm)	Vol. (%)		
1	12 - 22 ^b	20	85	3.4
2	9	20	85	5.1
3	5	20	85	6.2
4	3	29	30	11.6
5	3	5	18	65.0
6	1	20	2	216.0

a.- Las partículas fueron examinadas y seleccionadas en el rango de 12 - 22 μm .
 Nota.- La matriz NI-B fue usado con el codépósito de diamante policristalino.

Los índices de la "Prueba de desgaste abrasivo Taber" (17) de varios composites son mostrados en la tabla IX.

TABLA IX

Resistencia al desgaste de recubrimientos químicos compuestos cuantificados mediante la prueba de desgaste abrasivo Taber. (28)

Tipo de partículas	Tamaño de partículas (μm)	Dureza de la partícula (Knoop)	Dureza del material de la matriz (Vickers Kg/mm^2)	Índice de desgaste Taber
Ninguna	—	—	500	10.75
Ninguna	—	—	870	3.75
Carburo de silicio	10 - 15	2480	500	2.6 - 3.6
Carburo de silicio	10 - 15	2480	870	1.5 - 1.9
Carburo de silicio	1 - 3	2480	500	2.9 - 3.3
Carburo de silicio	1 - 3	2480	870	1.7 - 2.1
Carburo de boro	7 - 10	2600	500	2.1 - 2.3
Carburo de boro	7 - 10	2600	870	1.0
Carburo de tungsteno	5	1850	500	3.0
Carburo de tungsteno	5	1850	870	2.0

Índice de desgaste Taber = Pérdida de peso en $\text{mg}/1000$ ciclos, usando discos CS-10, carga 1000 g, promedio de 4000 ciclos. (Los números pequeños del índice de desgaste Taber indican la mejor resistencia contra la abrasión.)

La resistencia al desgaste parece ser mejor para partículas grandes. Los composites que contienen partículas duras exhiben un bajo nivel de desgaste. Del mismo modo, una matriz dura obtenida por tratamiento térmico del composite también contribuye para disminuir la velocidad de desgaste. También se observa que la incorporación de cualquier partícula de carburo reduce la proporción de desgaste de EN en un factor de 3 ó más.

La resistencia al desgaste de la mayor parte de composites en la condición sin tratamiento térmico es levemente más baja que para depósitos EN tratados térmicamente, la tabla X y XI respaldan estas conclusiones.

TABLA X

Resistencia al desgaste de recubrimientos químicos compuestos y otros revestimientos cuantificados mediante la prueba de desgaste abrasivo Taber. (21)

Partículas	Dureza [Knoop]	Índice de desgaste Taber	
		Como depósito	Tratada térmicamente ^a
Ninguna	—	18	8
Grafito	suave	15	8
Carburo de cromo	1735	8	2
Carburo de tungsteno	2080	3	2
Oxido de aluminio	2100	10	5
Carburo de titanio	2470	3	2
Carburo de silicio	2500	3	2
Carburo de boro	2800	2	1
Diamante(Du Pont)	7000 EST	2	2
Cubierta de aluminio duro	—	2	—
Cromo duro	1000	3	—

a.- 10 - 16 hrs. a 290°C

Índice de desgaste Taber = Pérdida de peso mg/1000 ciclos (promedio de 5000 ciclos, discos CS-10, carga 1000 g.)

Fracción de volumen de partículas = 15 - 20%

TABLA XI

Efecto del tamaño y porcentaje de incorporación de partículas con respecto a la rapidez de desgaste de un recubrimiento compuesto Ni-B-diamante, cuantificado mediante la prueba de desgaste Accelerated Yamline. (29)

Tamaño promedio de las partículas (μm)	%V incorporado	Rapidez de desgaste ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)
17	20	3.4
5	20	6.2
3	30	12
3	5	65
1	20	216

Nota.- Fase dispersada - diamante formado explosivamente

Los resultados de la "Prueba de desgaste Dow-Corning alpha" (17) se muestran en las tablas XII y XIII. Los recubrimientos compuestos son más resistentes al desgaste que el EN; pero el composite tiene una superficie más abrasiva que el EN.

En la tabla XIV se indica la importancia de elegir el apropiado acabado superficial de un depósito EN composite. Es sorprendente que el coeficiente de fricción es más bajo para el compuesto de SIC deslizando contra el mismo. Consecuentemente el desgaste es bajo para esta combinación. Este resultado es particularmente interesante por que la abrasión de un material contra sí mismo generalmente exhibe gran fricción y elevado desgaste. Ambos EN y Cromo duro parecen ser compatibles con SIC composite, desde el punto de vista de la fricción.

TABLA XII

Prueba LFV-1 de desgaste por fricción. Bloques revestidos. (17)

Recubrimiento químico de níquel	Diámetro de las partículas (µm)	Dureza superficial del bloque (HV _{0.05})	Condiciones de fricción				Pérdida en el bloque (mg)	Pérdida en el eje (mg)	Pérdida de desgaste (mm)
			Estática		Cinética				
			Inicial	Final	Inicial	Final			
Como depósito	—	645	0.133	0.133	0.165	0.128	9.8	8.8	3.5
285°C/1 hr.	—	724	0.247	0.148	0.169	0.132	8.8	8.8	3.5
285°C/16 hr.	—	665	0.257	0.169	0.133	0.133	2.8	8.5	2.8
445°C/1 hr.	—	1064	0.190	0.117	0.178	0.129	2.3	8.5	1.8
545°C/1 hr.	—	832	0.168	0.100	0.197	0.163	1.7	8.7	1.8
Compuestos									
- Teñido ^a	—	800	0.213	0.148	0.168	0.113	2.8	8.5	2.5
- SiC ^b	2	724	0.150	0.137	0.133	0.124	1.8	1.8	1.8
- B ₄ C ^c	5	724	0.177	0.112	0.112	0.107	2.2	8.8	0.7
- B ₄ C ^b	5	724	0.128	0.113	0.113	0.103	2.8	8.8	0.7
- VC	1	787	0.187	0.168	0.113	0.123	2.2	2.1	0.7
Diamante ^a	3	1108	—	0.128	0.128	0.128	1.2	4.5	0.5
Sin recubrimiento	—	480	0.233	0.133	0.148	0.123	3.8	8.3	2.8

Condiciones de prueba: rapidez = 72 rpm, carga max. 98 Kg., anillo = RC65, lubricante = aceite blanco, duración = 2800 ciclos, bloque = 25 mm revestido.

a.- Tratado térmicamente

b.- Como depósito

c.- Superficie pulida, como depósito

TABLA XIII

Prueba LFV-1 de desgaste por fricción, anillos revestidos. (17)

Recubrimiento químico de níquel	Diámetro de las partículas (µm)	Dureza superficial del anillo (HV _{0.05})	Coeficiente de fricción estática		Pérdida de peso en el anillo (mg)	Daño	
			Inicial	Final		Pérdida de peso (mg)	Marca de desgaste (mm)
Como depósito	—	523	0.106	0.104	102	8.2	1.90
285°C/1 hr.	—	743	0.117	0.101	50	8.2	1.87
285°C/16 hr.	—	1070	0.133	0.113	13	8.8	2.06
445°C/1 hr.	—	1000	0.106	0.100	1	8.8	1.43
445°C/1 hr.	—	858	0.187	0.128	8	8.1	1.88
Compuestos							
- SiC ^a	2	1038	0.134	0.127	8.1	8.1	1.25 ^b
- B ₄ C	5	878	0.133	0.104	3	8.1	1.13
- VC	1	790	0.187	0.121	86	2.9	2.38
Sin recubrimiento	—	500	0.183	0.142	—	3.6	2.48

Condiciones de prueba: rapidez = 72 rpm., carga max. = 284 Kg., anillo = 25 mm revestido, bloque = 68 VC, lubricante = aceite blanco.

duración = 2800 ciclos.

a.- Calentado a 215°C/16 hr.

b.- Prueba continua hasta 101,400 ciclos, marca del desgaste 4.5 mm.

TABLA XIV

Coefficiente de fricción y desgaste de recubrimientos químicos compuestos cuantificados mediante la prueba LFV-1 (29)

Anillo de prueba		Bloque de prueba		Coeficiente de fricción				Pérdida de peso (mg)	
Recubrimiento	Dureza Superficial (Kg/mm ²)	Recubrimiento	Dureza Superficial (Kg/mm ²)	Estática		Cinética		Anillo	Bloque
				Inicial	Final	Inicial	Final		
Carburo de silicio compuesto	1300	Niquelado químico	970	0.16	0.13	0.1	0.1	0.0	6.4
Carburo de silicio compuesto	1300	Cromo duro	1890	0.15	0.10	0.07	0.07	0.5	1.1
Carburo de silicio compuesto	1300	Carburo de silicio compuesto	1300	0.10	0.07	0.05	0.06	0.2	0.2

Condiciones de prueba: carga 68 Kg., rapidez = 72 rpm., duración = 5000 ciclos, lubricante = aceite mineral, material del anillo = SAE 4620 (ASTM STD D2614-68), material del bloque = SAE 01 (ASTM STD D2614-68)

El desgaste que sufren recubrimientos Electroless composite, se ha observado que es más pequeño que el de uno depositado electrolíticamente; lo que es aún más importante es que la tasa de aumento de desgaste con el número de revoluciones es mucho mayor para los Electrocomposites que para los Electroless composite.

Se cree que la reducción del desgaste de Electroless composite es probablemente debido a que se incremente la dureza de la matriz y a una mejor unión entre las partículas y la matriz.

Tan fuerte interacción puede ser debido a la nucleación del recubrimiento del Niquel sobre diferentes puntos de la partícula, y adicionalmente al encapsulación de la partícula por el recubrimiento.

En el caso de los Electrocomposites, las partículas son sostenidas únicamente por sus salientes, las cuales penetran dentro de la irregular topografía de la superficie. La nucleación sobre la superficie de la partícula es improbable ya que esta no es un conductor. De aquí pues que la interacción partícula-matriz puede ser supuesta más fuerte en Electroless composite que en Electrocomposites.

Las tablas XV y XVI comparan la resistencia al desgaste de distintos revestimientos y materiales.

TABLA XV

Rapidez de desgaste de recubrimientos y materiales cuantificados mediante la prueba de desgaste abrasivo Taber. (23)

Recubrimiento o material	Rapidez de desgaste	
	Por 1000 c/dos (10 ³ mil ²)	Relativo a EN-diamante
1.- EN-diamante policristalino 20 - 30 % por volumen de partículas de 3µm de diámetro.	1.159	1.00
2.- Cementada grado WC C-9	2.746	2.37
3.- Electrorecubrimiento de cromo duro.	4.699	4.05
4.- Acero para herramientas endurecido hasta 62 RC.	12.815	13.25

TABLA XVI

Comparación de la rapidez de desgaste para diferentes recubrimientos o materiales mediante la prueba de desgaste Accelerated Yastline. DQ]

Resistencia al desgaste de recubrimientos o materiales	Rapidez de desgaste	
	mil ³ /hr	Rapidez relativa
Recubrimiento con diamante sintetizado policristalino ^a	1.26	1.0
Recubrimiento con diamante natural ^a	3.24	2.5
Recubrimiento con diamante simple ^a	4.20	3.3
Cementado grado carburo de tungsteno C-3 (85 % VC, 12 % Co)	43.74	35
Óxido de aluminio sintetizado 99.5 %	59.40	47
Óxido de cromo rociado por flama	198.86	85
Óxido de aluminio rociado por flama	173.56	138
Recubrimiento con carburo de silicio ^a	312.80	278
Cromo duro electrodepositado	566.50	767
Aceite para herramientas endurecido, 62 HRC	3478.80	2761

a.- Todos los recubrimientos compuestos contienen 20 - 30 % (Vol.) de partículas cuyo tamaño promedio es 3 μ m, en una matriz de níquelado químico.

Ninguna tecnología esta libre de limitaciones, y el Electroless composite no es la excepción. Condiciones de Alto impacto, flexión y presión muy elevada pueden dañar el recubrimiento. En tales condiciones, el Electroless composite no debe ser usado.

Debido al incrustamiento de partículas, en los revestimientos compuestos es probable que tengan una muy baja ductilidad. Por lo tanto, no deben ser sometidas a cargas las cuales puedan dañar el depósito.

La real limitación de un composite basada en una matriz Ni-P es su pobre funcionamiento a elevadas temperaturas (500°C).

Ha sido reportado que la codeposición de 20-30 % en volumen de partículas de fluoruro de calcio proporcionarán un

significativo mejoramiento en altas temperaturas. Esta sugerencia amplia el potencial de aplicación de Ni-P composites.

2.4 USOS Y APLICACIONES.

Los recubrimientos Electroless composites en un nivel de aplicación industrial son relativamente recientes.

De las diferentes partículas incrustadas dentro de EN, SiC, Al_2O_3 , y Diamante tienen aplicaciones comerciales descubiertas.

Aunque diferentes matrices pueden ser usadas, muchas aplicaciones usan únicamente Ni-P.

Las aplicaciones pueden ser clasificadas ampliamente dentro de 3 categorías: (1) Resistencia al desgaste, (2) Una superficie con un coeficiente de fricción deseado y (3) Una superficie dura para herramientas y maquinado de acabado.

2.4.1 RECUBRIMIENTOS ELECTROLESS - COMPOSITE PARA MEJORAR LA RESISTENCIA AL DESGASTE.

La vida útil de los moldes para plásticos, caucho, etc., han sido mejorados con el recubrimiento de Ni-P-SiC. Los moldes para dados de forja empleados para la manufactura de fibra de vidrio reforzada con plásticos termofijos son elementos de hierro, normalmente duran para cerca de 10,000 moldeadas.

Los depósitos Electroless Ni-P para este molde ha incrementado la vida útil por un factor de 3. Una cubierta Ni-P-SiC de 50 μm después de un tratamiento térmico incrementa la vida útil 15 veces.

En la industria de los plásticos, se ha incrementado el uso de retardantes de flama y reforzamientos con fibras de vidrio los cuales ocasionan una acelerada corrosión y abrasión de los moldes. Un recubrimiento Ni-P-SiC ha sido encontrado extremadamente útil

para combatir esos problemas.

Una cubierta de 50 μm sobre un tornillo extrusor, usado para la extrusión de materiales como el Noryl de la General Electric (30 % fibra de vidrio-resto polímero), ha probado ser mejor que el chapeado de cromo.

Otro ejemplo es, el dado de la bisagra de la puerta de un automóvil requiere, un promedio de una hora para repararlo después de haber producido 3,000 partes, cuando el dado fue cubierto con 37 μm de EN-SiC, necesita atención sólo después de producir 400,000 partes.

Un recubrimiento de Ni-P-SiC ha sido usado en fundición para resistir el desgaste y ayudar a liberar los corazones de arena sin rotura de la parte principal de las cajas. Debido a la forma compleja de muchos modelos de fundición, el revestimiento Ni-P-SiC composite parece ser un revestimiento ideal para mejorar la superficie, propiedad necesaria para la fundición.

Las cubiertas Ni-P-Diamante composite son aplicadas para mejorar la resistencia en el desgaste de las herramientas. algunos ejemplos son los escariadores usados para aleaciones de aluminio altamente abrasivas.

2.4.2 RECUBRIMIENTO ELECTROLESS COMPOSITE PARA HERRAMIENTAS Y MAQUINADO DE ACABADO.

En relación al composite diamante con partículas de 6-12 μm de diámetro causan el mayor desgaste de las superficies en contacto. Estas propiedades son explotadas haciendo perfiles de diamante, herramientas usadas para microacabados de los filetes de las cuerdas, ranuras para la guía de los balines y otras secciones de contorno. Para estas aplicaciones la precisión demandada es tan grande que los métodos convencionales de Electrorecubrimiento no pueden ser usados dado que el perfil de la superficie no puede ser corregida después del recubrimiento.

Para estas aplicaciones, es casi obligatorio el uso del Electroless composite.

2.5 CONCLUSIONES.

Se pensaría que la introducción de micropartículas sólidas en un baño Electroless amenazan la estabilidad del baño, sin embargo esto ha sido superado y se han logrado obtener recubrimientos seguros contra el desgaste.

Diferentes aplicaciones industriales de estos recubrimientos especialmente Ni-P-SiC, Ni-P-Al₂O₃ y Ni-P-Diamante, han sido estabilizados y más aplicaciones están a la vista.

En estos compuestos la tasa de incrustamiento para proporcionar una concentración de partículas en suspensión es mucho más alta que la observada en la Electrodeposición Electrolítica de composites.

Este fenómeno y el mecanismo de codeposición de partículas en la deposición por Electroless composite no han recibido una atención significativa.

CAPITULO III

DESCRIPCION DE LA EXPERIMENTACION REALIZADA

3.1 INTRODUCCION

En los capitulos anteriores se hizo mención de las definiciones, características y aplicaciones de los recubrimientos químicos (Electroless y Electroless Composite). La información presentada nos indica que se han logrado obtener recubrimientos compuestos utilizando una gran variedad de partículas duras como elementos de segunda fase y además, estos recubrimientos han sido depositados sobre materiales tales como: metales, cerámicos y polímeros. En este capítulo describiremos el trabajo realizado para lograr un Niquelado Químico Compuesto sobre distintos aceros de fabricación nacional agregando partículas de óxido de aluminio en el recubrimiento de Ni-P.

3.2 MATERIALES A RECUBRIR

Pensando en las posibles aplicaciones del Niquelado Químico Compuesto y debido a sus características Físico-Químicas ya mencionadas, durante el desarrollo de este trabajo se lograron recubrimientos sobre los siguientes aceros nacionales:

Norma AISI 1018.

Composición química: 0.18 - 0.23 % C

0.3 - 0.6 % Mn

Este acero de bajo carbono es muy utilizado en la industria metal-mecánica de nuestro país, y esto se debe principalmente a su bajo costo, pero, es un acero cuyas propiedades mecánicas no son adecuadas para condiciones de carga y desgaste muy elevadas. En este caso el recubrimiento puede mejorar su funcionalidad sobre todo cuando se requiera de un endurecimiento superficial para obtener una mayor resistencia contra al desgaste.

Norma AISI 4140.

Composición química: 0.38 - 0.43 % C
0.75 - 1.0 % Mn
0.15 - 0.30 % Si
0.8 - 1.10 % Cr
0.15 - 0.25 % Mo

Este es un acero aleado utilizado principalmente para la fabricación de herramientas, las cuales en la mayoría de los casos están sometidas a condiciones severas de desgaste, por esto, el recubrimiento es una alternativa para el incremento de la vida útil de las mismas.

Norma AISI M2.

Composición química: 0.82 % C
0.40 máx. % Si
0.40 máx. % Mn
4.2 % Cr
5.0 % Mo
6.40 % W
1.90 % V

Este es un acero rápido para herramientas, en el cual el recubrimiento puede ser útil para maquinados de acabado.

Norma AISI P5

Composición química: 0.10 máx. % C
0.25 máx. % Si
0.25 máx. % Mn
2.5 % Cr
0.75 % Mo

Este acero aleado para moldes es utilizado ampliamente en la

industria del plástico en la fabricación de moldes tanto de inyección como para soplado. Considerando que algunas veces se moldean polímeros reforzados con fibra de vidrio, la cual es muy abrasiva, el recubrimiento proporcionaría a los moldes una superficie resistente que prolongaría su vida útil, este efecto representaría un gran ahorro económico ya que la fabricación de un molde es muy costosa.

Como podemos ver todos los aceros recubiertos fueron elegidos porque son aceros de uso frecuente en la industria metal-mecánica, pero, en aplicaciones específicas requieren de una mejora en sus propiedades físicas y químicas para obtener un mejor rendimiento.

Conviene aclarar que la intención de este trabajo fue lograr recubrimientos de Ni-P-Al₂O₃ sobre cada uno de los aceros mencionados anteriormente y analizar la influencia (en el recubrimiento), de parámetros tales como: Cantidad de partículas agregadas en la solución, temperatura, agitación de las partículas, material base (aceros) y rotación del material a recubrir. Por lo tanto, únicamente se hicieron depósitos en pequeñas muestras de forma cilíndrica fig.3.1

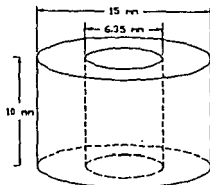


Fig. 3.1 Probeta cilíndrica.

El desarrollo de un sistema de recubrimiento para un determinado objeto o una(s) pieza(s) que tenga(n) una aplicación específica queda fuera de los alcances de este trabajo.

3.3 PARTICULAS DURAS EMPLEADAS

Aunque la información respecto al tema menciona que se pueden lograr recubrimientos compuestos con una gran diversidad de partículas inertes, en este trabajo se emplearon únicamente partículas de óxido de aluminio cuyo tamaño promedio (según el proveedor) es de 1 μm , éste es un tamaño que se encuentra dentro del intervalo recomendable por la literatura (tamaño de partículas 1 - 5 μm (17)), y del cual dependen el que se logre la incorporación de las partículas en el sustrato y una adecuada cantidad de incorporación de las mismas. El motivo por el cual no se utilizaron otro tipo de partículas fue debido a su baja disponibilidad (respecto a los tamaños recomendados) en el mercado nacional.

A continuación se listan algunas propiedades del óxido de aluminio (31):

Densidad	3.8	g/cm^3
Conductividad térmica	0.29	$\text{J cm}^2/\text{C cm}^2 \text{ s}$
Expansión lineal	9×10^{-6}	C^{-1}
Resistividad eléctrica	$> 10^{14}$	$\mu\Omega \text{ cm}$
Módulo de elasticidad promedio	350000	MPa
Dureza	2400	Dureza Vickers
Punto de fusión	> 2000	C
Estructura cristalina		HC (Hexagonal Compacta)

3.4 EQUIPO UTILIZADO

A continuación se hace una breve descripción de los aparatos e instrumentos utilizados para llevar a cabo los recubrimientos.

Equipo de limpieza ultrasónica.

Este es un aparato que facilita la etapa de preparación previa de la superficie del material a recubrir. El aparato tiene

una tina en la cual se agrega una solución limpiadora, se introduce el material que se desea limpiar y se activa el sistema de ultrasonido generandose una señal de alta frecuencia (33 KHz), esta produce vibraciones en la solución limpiadora que remueven la suciedad y grasas que tengan las piezas a recubrir. Aunque este equipo permite realizar la limpieza más eficiente, el uso de un proceso convencional similar al de los recubrimientos electrolíticos también resulta efectivo.

Descripción del equipo: Aparato de ultrasonido modelo T310, marca ELMA, medidas internas 190 X 85 X 60 mm. (LXA-XP), medidas externas 200 X 95 X 140 mm. (LX-AXP), contenido en litros 0.8, peso 1.2 Kg., frecuencia 35 KHz., caja en acero inoxidable afinado con reloj conmutador.

Balanza analítica.

Se utilizó para pesar los reactivos químicos y la cantidad de partículas necesarias en cada prueba. La balanza empleada tiene una resolución de 0.01 g.

Descripción del equipo: Balanza analítica, marca Gebr-Bosch, voltaje 127 V, capacidad máxima 1000 grs., resolución 0.1 gr.

Vasos de precipitados.

Se utilizaron vasos de dos distintas capacidades: 600 y 1000 ml., el vaso de mayor capacidad fue empleado como pequeño tanque para el proceso de recubrimiento y el de 600 ml. para la preparación del baño. El vidrio es un material no autocatalítico, por lo tanto es adecuado para usarlo como tanque de proceso ya que no se logra depósito sobre el mismo.

Parrilla con calentamiento y agitación.

Esta nos proporciona el calor que se requiere para lograr el recubrimiento, lo cual ocurre dentro de un rango de temperatura que se ha determinado ser el más óptimo dado que la velocidad de

recubrimiento es adecuada y el riesgo de descomposición es reducido. Además tiene un sistema de agitación accionado por un motor que tiene acoplado un imán, este imán tiene una forma de herradura para crear un campo magnético en el área superior de la parrilla, y con la ayuda de un imán cubierto de teflón que se deposita en las soluciones ó líquidos contenidos en el vaso ha utilizar se genera un vórtice al colocarse éste sobre la parrilla. Se puede alcanzar una temperatura y rotación máxima de 400 °C y 1850 rpm. respectivamente.

Descripción del equipo: Parrilla calentadora-agitadora modelo 53166, marca LINDBERG (Industrias Sola Basic), voltaje 127 V, frecuencia 60 Hz, temperatura 400 °C, agitación 1850 rpm., dimensiones exteriores 147 X 200 X 225 mm., dimensiones de trabajo 18 X 145 mm., peso 3.6 Kg.

Medidor de pH digital.

Con este instrumento se midió la concentración de los iones hidrógeno del baño. Como resultado de diversas investigaciones se ha determinado que el rango óptimo de operación del baño es 4.4 - 4.8 pH (20), por lo tanto, se requería de un instrumento que tuviera una resolución mínima de 0.1 pH; las tradicionales tiras de papel para medir pH no resultan en este caso muy exactas. Este parámetro es muy importante ya que de él dependen aspectos tales como: velocidad de recubrimiento, utilización óptima del hipofosfito de sodio y una adecuada estabilidad del baño.

Descripción del equipo: Medidor de pH modelo PS-15, marca CORNING, rango de operación 0.0 - 14.0 pH, tolerancia de +/- 0.2 pH, resolución 0.1 pH, temperatura de operación 0 a 50 °C, 3 baterías de 1.4 V, dimensiones 154 X 29 X 16 mm., con un peso de 65 grs.

Termómetro.

Se empleó un termómetro con bulbo de mercurio cuyo rango de

operación es -20 hasta 150 $^{\circ}\text{C}$ y una resolución de 1 $^{\circ}\text{C}$. La temperatura, como ya se mencionó, es otro de los factores sobre los que se debe tener muy buen control, pues en la mayoría de las soluciones ácidas abajo de los 65 $^{\circ}\text{C}$ difícilmente se produce el depósito y con forme se alcanza el punto de ebullición la estabilidad del baño tiende a disminuir con la consecuente descomposición del mismo.

Dispositivo para la rotación de las probetas durante el recubrimiento.

En la fig. 3.2 se aprecia este dispositivo, el cual se construyó para rotar las piezas a recubrir en forma continua y a muy bajas revoluciones; el objetivo es lograr una distribución homogénea de las partículas sobre la superficie ubicada paralelamente al eje de rotación.

Los materiales empleados para la elaboración de los elementos sumergidos dentro de la solución son tales que evitan depósitos sobre ellos. El marco principal y el eje son de acrílico, la polea es de Nylamid y la banda es de hule.

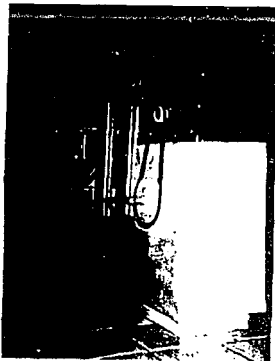


Fig. 3.2

3.5 PREPARACION PREVIA DE LA SUPERFICIE

En el Capítulo I ya se hizo mención de la importancia que tiene la limpieza del material base previa al proceso de recubrimiento. Las partes a ser recubiertas mediante un niquelado químico compuesto deben tener una superficie limpia, sin ninguna partícula de óxido visible.

Los aceites, grasas o pinturas para ser removidas requieren métodos ordinarios de pre-tratamiento. La soldadura deberá ser cepillada con alambre ó pulida con un abrasivo fino.

El pre-tratamiento aconsejable es muy similar a los usados para recubrimientos electrolíticos, es necesario producir una superficie limpia para lograr un catalizador eficiente en la reducción de los lones de níquel.

A continuación se describen los pasos a seguir en el proceso de limpieza de aceros al carbono: (31)

- 1.- Desengrase al vapor (Tricloroetileno).
- 2.- Limpieza alcalina ó por emulsión.
- 3.- Enjuage en caliente.
- 4.- Enjuage en frío.
- 5.- Decapado, HCl 20 - 30 % (sin inhibidores)
- 6.- Enjuage en frío.
- 7.- Repetir puntos 2 - 6.
- 8.- Enjuage en caliente (agua desmineralizada)

El proceso anterior es necesario cuando los materiales a recubrir estan cubiertos de una gran cantidad de impurezas (óxido, grasa, polvo, etc.), situación que obliga a realizar una limpieza exhaustiva siguiendo todos los pasos mencionados anteriormente.

En nuestro caso, a las probetas sólo se les aplicó una limpieza introduciendolas en un baño de acetona empleando el aparato de ultrasonido, ya que el maquinado realizado, prácticamente dejó sin suciedad la superficie del material; y sólo fue necesario limpiar las probetas de polvo y grasa debido al maquinado.

3.6 PREPARACION DE LA SOLUCION.

Tomando como base la formulación propuesta por Brown (32) que contiene las cantidades siguientes:

Sulfato de níquel	30	g/l
Hipofosfito de sodio	20	g/l
Acido láctico	25	g/l
Acido propionico	5	g/l
Plomo	1 - 4	mg/l
pH	4.4 - 4.8	
Concentración de partículas	0.25 - 2	% en peso

a la cual se le realizaron diversas modificaciones con la intención de encontrar la formulación que resultase más favorable para lograr los recubrimientos compuestos; ésto debido a que inicialmente se procedio a preparar un baño en 500 ml de agua agregando la cantidad correspondiente de elementos indicados anteriormente, pero, los resultados no fueron satisfactorios, ya que al medir el pH éste resulto diferente al esperado según la fórmula original, y al introducir el material a recubrir dentro de la solución para tratar de realizar el depósito, no ocurría ningún tipo de reacción que indicara que se estaba realizando el recubrimiento.

Una vez establecida la formulación adecuada se prepararon distintos baños variando el porcentaje en peso de partículas en la solución con la siguiente secuencia de pasos:

Se disuelven los reactivos en agua a temperatura ambiente, se verifica que el pH se encuentre en el intervalo recomendado, posteriormente se pone a calentar la solución hasta que alcanza una temperatura comprendida entre los 85 y 90 ° C y a continuación se agregan las partículas.

3.7 PROCESO DE RECUBRIMIENTO

El material se introduce al baño procediéndose a realizar el recubrimiento, en esta etapa se variaron los tiempos de permanencia dentro del baño para distintas muestras entre 10 y 60 min. (tabla XVII), con la finalidad de observar su influencia sobre el espesor de la capa de Ni-P-Al₂O₃ y el grado de incorporación de las partículas.

TIPO DE ACERO NORMA AISI	CANTIDAD DE PARTICULAS % EN PESO	TIEMPO DE PERMANENCIA min.
1018	1.0	10
1018	0.5	40
1018	1.0	40
P5	1.5	60
P5	1.5	30
*P5	1	90
M2	0.5	40
M2	0.5	60
4140	1.0	60

La temperatura de los procesos se mantuvo entre 85 y 90 °C. La agitación de la solución se llevó a cabo de diversas formas. Inicialmente se utilizó un agitador magnético, el cual giraba a muy bajas revoluciones dentro de la solución, pero debido al movimiento giratorio que se induce a las partículas éstas tienden a separarse del material (por efecto centrifugo), sin codepositarse.

También se aplicó el método de agitación con burbujas de aire, el cual resultó hasta cierto punto adecuado ya que se logró algún grado de incorporación de las partículas en el depósito, aunque de manera no homogénea debido a que la agitación proporcionada por las burbujas se adiciona a la generada por la

ebullición propia del baño (efecto convectivo), resultando esto, finalmente, en una agitación excesiva.

Debido a los malos resultados obtenidos, se continuaron haciendo diversos ensayos, dotando por un lado, al sistema de un mecanismo para hacer girar lentamente las muestras y por el otro proveyendo la agitación a través de la propia ebullición de la solución. Esta combinación nos permitió lograr depósitos de mayor homogeneidad respecto a la distribución de las partículas en la capa. La figura 3.3 nos muestra el arreglo final mediante el cual se lograron obtener recubrimientos satisfactorios.

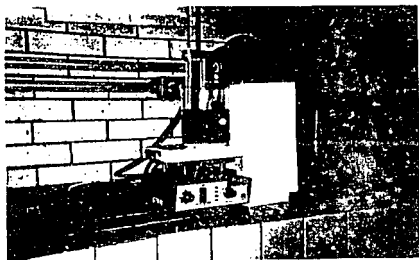


Fig. 3.3

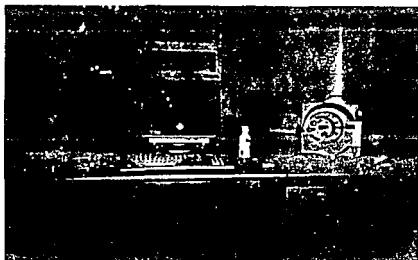


Fig. 3.4

A fin de evitar, en la medida de lo posible una descomposición repentina de la solución, se mantuvo un control de parámetros del proceso tales como pH, temperatura, presencia de impurezas, etc. que pueden afectar significativamente la estabilidad del baño.

3.8 EVALUACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

Tomando en cuenta las etapas anteriores se han logrado obtener recubrimientos con distintos espesores y diversos niveles de incorporación de partículas, los cuales han sido analizados por medio de microscopía electrónica de barrido. Para ello se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo XL20 (Fig. 3.4), del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Facultad de Ingeniería, en el cual se llevaron a cabo observaciones desde 300 hasta 3000 aumentos, con voltajes de 20 a 25 KV.

Por otro lado, se realizaron estudios adicionales en un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss, modelo DSM 962, del Laboratorio Voor Algemene Metallurgie, Siderurgie en Fysische Metaalkunde de la Universidad de Gante, Bélgica, que cuenta con un sistema de microanálisis químico tipo EDS. En este microscopio se observaron muestras de acero al carbono y acero para moldes revestidos con recubrimientos químicos de níquel con adición de partículas de óxido de aluminio. Se hicieron observaciones bajo diferentes aumentos (1000 a 3000 X). Las observaciones se llevaron a cabo empleando un voltaje de 15 KV y se realizaron a lo largo de todo el contorno de las piezas y a través de ello fué posible verificar aspectos tales como el espesor y uniformidad de los recubrimientos así como la distribución de las partículas de Al_2O_3 .

También se hicieron algunas observaciones en el microscopio óptico Metalloplan (Fig. 3.5) siendo dichas observaciones de 160, 320 y 800 aumentos, con la intención de comparar y apreciar las ventajas de la microscopía electrónica.

Para evaluar la dureza del recubrimiento de Ni-P-Al₂O₃ se llevarón a cabo mediciones empleando el microdurómetro Vickers del Laboratorio de Pruebas Mecánicas del Departamento de Ingeniería Mecánica de esta Facultad, (Fig. 3.6) utilizando para ello una carga de 50 grs.

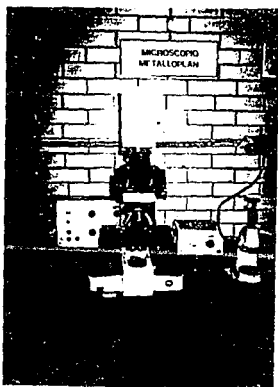


Fig. 3.5

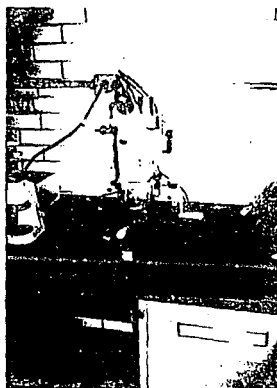


Fig. 3.6

CAPITULO IV

PRESENTACION Y DISCUSION DE RESULTADOS

En primer lugar desearíamos comentar que, en relación con los resultados obtenidos al aplicar diversos métodos de agitación, se encontró que este parámetro resulta de la mayor importancia para mantener adecuadamente en suspensión las partículas. Un grado de agitación insuficiente provoca precipitación significativa de las partículas (sedimentación), en tanto condiciones de agitación excesivas generan la formación de vórtices y turbulencia dentro de la solución, con lo cual las partículas no se incorporan en la capa de Ni-P con la que se esta recubriendo al metal base.

Otra condición encontrada de gran influencia sobre la homogeneidad de la distribución de las partículas en el depósito, es la conveniencia de que también la pieza a revestir mantenga un movimiento rotatorio, dicho efecto se pudo constatar mediante las observaciones realizadas en el microscópio electrónico de barrido.

En resumen, los resultados más favorables se obtuvieron con un sistema que combinó la rotación lenta de las muestras con la agitación de las partículas provocada por la ebullición de la solución recubridora, esto no disminuye la estabilidad del baño ó se puede afirmar que se logro mantener una estabilidad adecuada del baño.

En cuanto al aspecto superficial, se encontró, por otro lado, que pese a la buena preparación superficial realizada a las muestras antes de recubrirlas, la adición de las partículas provocó una disminución de la brillantez del recubrimiento, notorio a simple vista.

Es necesario remarcar la importancia que tiene el mantener en suspensión las partículas y evitar con esto una sedimentación en el fondo del recipiente que las contiene, pues al suceder esto, se forma una capa aislante que impide una buena transferencia de

calor (Recuerdese que el óxido de aluminio se utiliza como refractario en hornos), esta situación provoca un incremento localizado de temperatura en la zona de la capa aislante, dando inicio la descomposición del baño en dicha zona.

Las observaciones realizadas mediante microscopía óptica y electrónica, revelaron un serie de aspectos que seran comentados a continuación basándonos en las distintas fotografías obtenidas.

En primer lugar la Figura 4.1 corresponde a una fotografía de la sección transversal de un recubrimiento obtenido sobre un acero AISI 1018, el tiempo de proceso fue de 40 min., 1 % (en peso) de partículas agregadas al baño y un espesor aproximado de 13 μm .

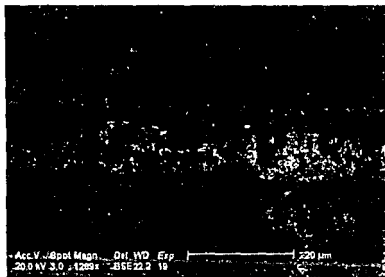


Fig. 4.1 Acero AISI 1018, 1289 aumentos.

En esta fotografía se puede apreciar que el nivel de incorporación de partículas de Al_2O_3 es pobre y su distribución no es muy homogénea, ya que las partículas tienden a juntarse formando aglomerados, los cuales se perciben como si fueran partículas de mayor tamaño, cabe señalar que el diámetro promedio de las partículas es de 0.5 μm y no 1.0 μm como fue indicado por el proveedor.

La Figura 4.2 corresponde al mismo recubrimiento mencionado anteriormente, pero la observación fue realizada con menos aumentos. Se puede apreciar que el espesor del recubrimiento se mantiene constante a lo largo de toda la zona analizada, además podemos asegurar que esto es cierto para todo el contorno de la pieza recubierta, ya que se hizo un barrido a lo largo de todo el perímetro de la misma, encontrándose una evidente homogeneidad en el espesor.

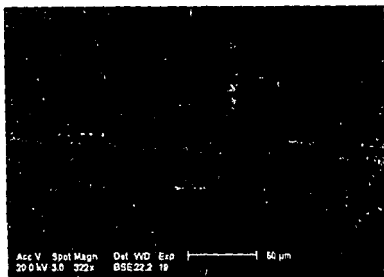


Fig. 4.2 Acero AISI 1018, 322 aumentos.

A pesar de que el nivel de incorporación de partículas no es muy grande, se puede apreciar que la forma en que están distribuidas es la misma en toda la periferia de la pieza.

La Figura 4.3 nos muestra una fotografía de la sección transversal de un recubrimiento obtenido sobre un acero AISI M2, tiempo de proceso 40 min., 0.5 % (en peso) de partículas agregadas en el baño y un espesor aproximado de 5 μm .



Fig. 4.3 Acero AISI M2, 6009 aumentos.

El espesor del recubrimiento obtenido sobre este material fue pequeño, además se aprecia la presencia de una zona amplia de una interface la cual se percibe como una franja oscura con cierta profundidad entre el material base y el recubrimiento, lo cual nos hace pensar que la adherencia del revestimiento no es apropiada.

La Figura. 4.4 corresponde a una fotografía de la sección transversal del recubrimiento logrado sobre un acero AISI 4140, tiempo de proceso 60 min., 1 % (en peso) de partículas agregadas en la solución y un espesor aproximado de 11 μm .

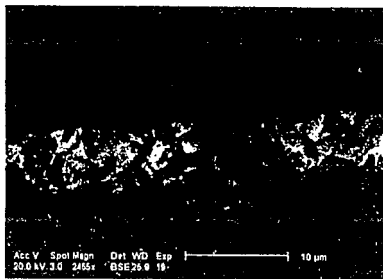


Fig. 4.4 Acero AISI 4140, 2465 aumentos.

Se aprecia que el grado de incorporación de partículas es alto y su distribución es homogénea, aunque la aglomeración de las partículas continua presente. El espesor del recubrimiento es constante y su adherencia es mejor que la observada en el caso descrito en la fig. 4.3.

La Figura 4.5 corresponde a una fotografía de la sección transversal de un recubrimiento obtenido en un acero AISI P5, tiempo de proceso 30 min., 1.5 % (en peso) de partículas agregadas en la solución y un espesor aproximado de 6.6 μm .

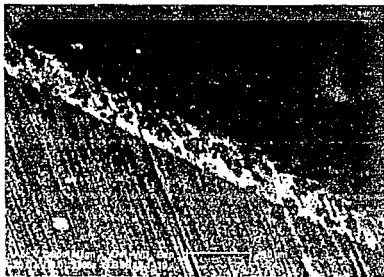


Fig. 4.5 Acero AISI P5, 1566 aumentos.

Se observa que el nivel de incorporación de partículas es alto y su distribución muy homogénea, el espesor es constante en todo el perímetro del material y la adherencia del recubrimiento puede considerarse bastante buena.

La figura 4.6, corresponde a una fotografía del mismo recubrimiento de la fig. 4.5, pero, con un menor número de aumentos.

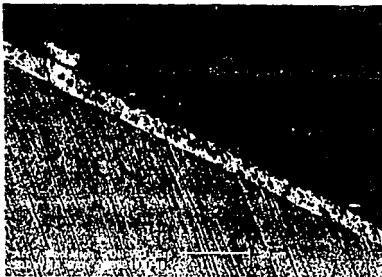


Fig. 4.6 Acero AISI PS, 783 aumentos.

Esta fotografía nos sirve para corroborar el nivel de uniformidad del espesor y la homogeneidad de la distribución de las partículas en una zona más extensa del material recubierto.

Las siguientes figuras corresponden a fotografías adicionales de observaciones realizadas con un microscópio electrónico de barrido marca Zeiss modelo DSM 962 de la Universidad de Gante, Bélgica.

La Figura 4.7 nos muestra una fotografía de la sección transversal de un recubrimiento obtenido sobre un acero AISI 1018, tiempo de proceso 40 min., 1 % (en peso) de partículas agregadas al baño y un espesor aproximado del recubrimiento de 13 μm .

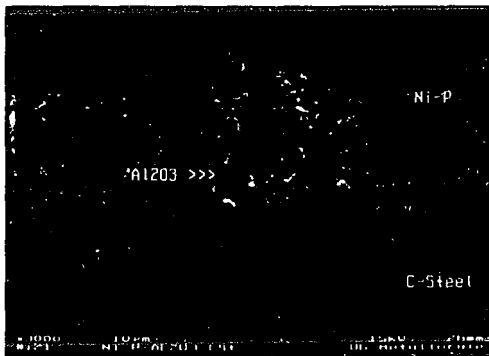


Fig. 4.7 Acero AISI 1018, 3000 aumentos.

Se puede apreciar que el nivel de incorporación de partículas, es mayor con respecto al caso de la figura 4.1 (acero AISI 1018), el tiempo de proceso y el espesor obtenido son idénticos, pero, la cantidad de partículas agregadas en la solución fue mayor en este caso.

La fotografía también nos muestra que la adhesión del recubrimiento sobre el material base es bastante buena.

Figura 4.8 correspondiente a la fotografía de la sección transversal del recubrimiento logrado sobre un acero AISI P5, tiempo de proceso 60 min., 1.5 % (en peso) de partículas agregadas al baño y un espesor aproximado de 11.5 μm .

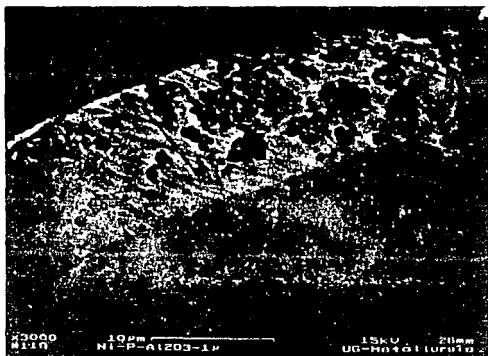


Fig. 4.8 Acero AISI P5, 3000 aumentos.

Esta fotografía muestra claramente un elevado nivel de incorporación de partículas y una distribución homogénea de las mismas. El espesor del recubrimiento es constante a lo largo de todo el perímetro del material y se observa que existe una excelente unión entre la capa de $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ y el acero.

A continuación las Figuras 4.9 y 4.10 nos muestran el espectro y el análisis químico respectivamente de la capa de Ni-P-Al₂O₃ lograda sobre un acero AISI 1018. (Resultados obtenidos mediante un sistema de microanálisis químico tipo EDS).

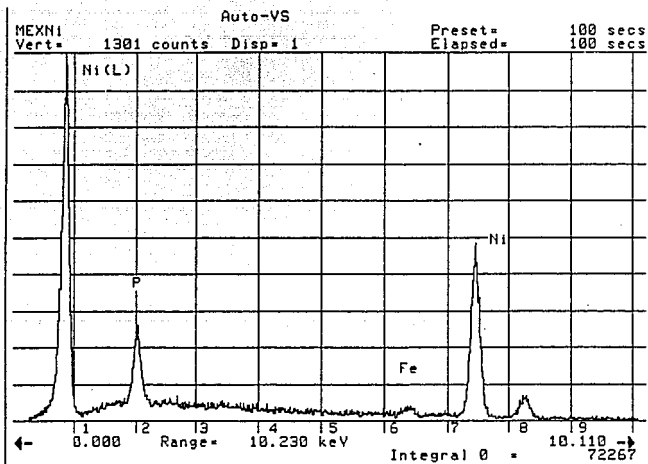


Fig. 4.9

Accelerating voltage	15.0 KeV
Beam - sample incidence angle	90.0 degrees
Xray emergence angle	35.0 degrees
Xray - window incidence angle	0.0 degrees

STANDARDLESS EDS ANALYSIS
(ZAF CORRECTIONS VIA MAGIC V)

ELEMENT & LINE	WEIGHT PERCENT	ATOMIC PERCENT*	PRECISION 2 SIGMA	COMPUTED K-RATIO**
Al KA	0.39	0.79	0.18	0.0017
P KA	8.14	14.31	0.71	0.0540
Fe KA	1.56	1.53	0.44	0.0194
Ni LA	89.90	83.37	3.97	0.8740
TOTAL	100.00			

ITERATIONS 9

*NOTE: ATOMIC PERCENT is normalized to 100

**NOTE: K-RATIO = K-RATIO x R
where R = reference(standard)/reference(sample)

Fig. 4.10

Estas figuras confirman, como habitualmente se señala en la literatura que el recubrimiento esta constituido en su mayor porcentaje por Niquel y Fósforo, el contenido de Fósforo depende de los parámetros de operación del baño. (*)

Análisis químicos puntuales adicionales, aplicados sobre las partículas confirmaron que se trata de Al₂O₃.

Las siguientes figuras corresponden a fotografías tomadas con el microscópio óptico Metalloplan.

La Figura 4.11 correspondiente a una fotografía de la sección transversal del mismo recubrimiento mencionado en la fig. 4.7. (Material base AISI 1018, tiempo de proceso 40 min., 1 % (en peso) de partículas agregadas al baño y 13 μm de espesor).

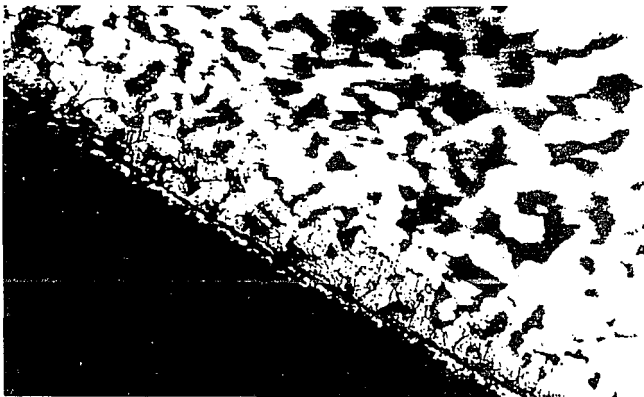


Fig. 4.11 Material base AISI 1018, 320 aumentos.

Esta fotografía se obtuvo con 320X aumentos, la probeta fue atacada con nital al 5 %, se puede observar la estructura predominantemente ferrítica del acero de bajo carbono y el recubrimiento se observa como una delgada franja con pequeñas manchas oscuras (partículas de Al_2O_3), ubicada entre el acero y la resina en que esta incrustada la probeta

La figura 4.12 nos muestra otra fotografía del recubrimiento anterior (fig.4.11), pero, tomada con 160X aumentos.



Fig. 4.12 Material base AISI 1010. 160 aumentos.

En esta figura se aprecian más claramente los microconstituyentes del material base (ferrita y perlita), pero, por el número de aumentos es más difícil apreciar el recubrimiento, sin embargo observando cuidadosamente se distingue una delgada franja de poco espesor ubicada entre la zona oscura (resina) y la zona blanca (acero)

Finalmente, la Figura 4.13 corresponde a una fotografía de la sección transversal del recubrimiento mencionado en las figuras 4.5 y 4.6 (acero AISI P5, tiempo de proceso 30 min., 1.5 % (en peso) de partículas agregadas al baño y 6.6 μm de espesor).



Fig. 4.13 Material base AISI P5, 160 aumentos.

La fotografía fue obtenida con 160X aumentos, la probeta se atacó químicamente con nital al 5 %, la estructura del material base no se aprecia claramente, pero, el recubrimiento se distingue como una franja oscura que se extiende con un espesor uniforme a lo largo de toda la zona analizada, además se distinguen pequeñas manchas brillantes en el recubrimiento, las cuales son partículas de óxido de aluminio que están aglomeradas.

Podemos darnos cuenta, haciendo una comparación entre las fotografías obtenidas mediante microscopía óptica y electrónica, que el análisis obtenido mediante microscopía electrónica es mucho más confiable y exacto, nos proporciona información que sería casi imposible o muy difícil de conseguir mediante otras técnicas (por ejemplo el análisis químico), en este sentido podemos asegurar que el haber contado con el equipo de microscopía electrónica nos permitió observar acontecimientos que indicaron el camino a seguir durante la experimentación.

Enseguida mostramos una tabla que indica las condiciones y parámetros bajo los cuales fueron realizados los recubrimientos en los distintos aceros, así como los espesores obtenidos y una evaluación cualitativa de la homogeneidad de la distribución de las partículas en cada uno de ellos.

RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS Y SU EVALUACION

Tipo de acero Norma AISI	Cantidad de partículas % en peso	Tiempo de permanencia min.	Espesor del recubrimiento µm	Homogeneidad de la distribución de las partículas
1018	1.0	10	6	Mala
1018	0.5	40	11	Regular
1018	1.0	40	13	Buena
P5	1.5	30	8.5	Muy Buena
P5	1.5	60	12	Muy Buena
P5	1.0	90	20	Muy Buena
M2	0.5	40	5.5	Regular
4140	1.0	60	11	Muy Buena

Observando las columnas correspondientes al tiempo de proceso y espesor del recubrimiento se puede inducir que existe una relación entre ambos.

Para un mismo tipo de acero (AISI 1018) con la misma cantidad de partículas agregadas, 1 % (en peso), pero con diferentes tiempos de proceso, se observa y es evidente que la probeta que permaneció mayor tiempo sumergida en el baño es la que presenta un mayor espesor, es arriesgado (con el número de pruebas efectuadas), indicar un determinado tipo de comportamiento (lineal, logarítmico, exponencial, etc.), y se requiere de mayor experimentación.

Creemos adicionalmente, que en cierta medida, influyen los elementos de aleación que contiene cada uno de los tipos de acero, para corroborar esto será necesario realizar un mayor número de pruebas.

Para evaluar la dureza del recubrimiento se hicieron 10 pruebas de microdureza Vickers, la carga empleada para tal efecto fue de 50 grs, las indentaciones se hicieron de tal forma que se "barrio" la mayor área posible de una superficie circular de 20 mm de diámetro, los resultados obtenidos fueron:

1) 509 HV	6) 509 HV	
2) 509 HV	7) 549 HV	VALOR
3) 473 HV	8) 473 HV	= 510.2 HV
4) 473 HV	9) 549 HV	PROMEDIO
5) 549 HV	10) 509 HV	

El valor de dureza obtenido es relativamente bajo, este corresponde al que se obtiene del niquelado químico simple (sin partículas), lo anterior nos hace suponer debido al tamaño de las partículas ($\sim 0.5 \mu\text{m}$), estas son tan pequeñas que el indentador del microdurómetro imprime su huella sin percibir la presencia de las mismas, esto es que el efecto en la dureza es, en principio reducido.

Sin embargo, consideramos que bajo condiciones de desgaste, el hecho de que el recubrimiento contenga partículas más duras que la matriz que las contiene, redituara en una mayor resistencia. Algo que se podría hacer para mejorar el problema de la dureza superficial, es el incorporar partículas de un mayor tamaño promedio ($1-5 \mu\text{m}$) y considerar mayores porcentajes.

4.1 CONSIDERACIONES PARA TRANSFERENCIA A LA INDUSTRIA.

A continuación haremos unos comentarios acerca de los cuidados que se deben tener para retrasar o evitar la descomposición del baño, los cuales son validos para el caso del diseño e implementación de un proceso a nivel industrial.

-Evitar introducir impurezas.

La preparación previa de las piezas a recubrir es importante, ya que óxidos y partículas metálicas sirven como puntos de nucleación para la descomposición del baño.

Es necesario agregar partículas con un grado de pureza adecuado (un elevado estado de pureza aumenta considerablemente el costo de las mismas y por lo tanto del baño), pero en función que la cantidad agregada es pequeña comparado con un proceso electrolítico, consideramos que puede ser justificable su uso en función de los posibles beneficios que se pueden alcanzar.

-Evitar el calentamiento localizado del baño.

Se debe hacer una transferencia de calor lo más homogénea posible, es necesario hacerlo de tal forma que todas las paredes del recipiente de proceso reciban más o menos la misma cantidad de calor al mismo tiempo; con esto se logra evitar que existan grandes diferencias de temperatura entre una región y otra dentro de la solución, pues la región que tenga una temperatura mayor al valor máximo de operación, podría dar inicio a la descomposición total del baño.

Otro aspecto, que ya se mencionó, y que genera un calentamiento localizado, es la sedimentación de las partículas por lo tanto se debe de contar con un sistema de agitación adecuado que evite tal acontecimiento.

-Monitoreo continuo de los parámetros de operación.

Evitar que la temperatura se "dispere" o salga de su rango de operación repentina y bruscamente.

Verificar que el pH se encuentre en el rango óptimo de operación (4.4 - 4.8), el cual nos permite una velocidad de

deposición adecuada y estabilidad del baño.

-Realizar un análisis químico periódico del baño para verificar la concentración adecuada de los reactivos químicos que lo constituyen.

-Es necesario establecer el tiempo de proceso requerido para lograr un espesor deseado. En este aspecto es conveniente aclarar que no debe de interrumpirse el proceso de recubrimiento. Durante el desarrollo de algunas pruebas, en las cuales por curiosidad y con la intención de observar algunos cambios sobre la superficie del material recubierto con la finalidad de verificar que se realizaba el recubrimiento, se sacó la probeta del baño provocando la formación de un recubrimiento no continuo, es decir, se formó una segunda capa, en la que se observó una pobre adherencia con respecto a una capa inicial.

Características básicas para un sistema de recubrimiento a nivel industrial.

Un sistema que permita la obtención de recubrimientos compuestos con un nivel de incorporación de partículas y distribución homogénea de las mismas, y que además sea lo suficientemente estable para lograr el mayor número de recubrimientos posibles, debe de contar con los siguientes elementos y dispositivos básicos:

- 1.- Un medio de suministro de calor adecuado, el cual puede estar constituido por un tanque forrado con una chaqueta externa dentro de la cual se inyecte vapor con la finalidad de alcanzar una temperatura de trabajo homogénea dentro de la solución.
- 2.- Un sistema de agitación para mantener en suspensión las partículas agregadas a la solución. Para tal efecto es fuertemente recomendable la agitación por medio de burbujas de aire, las cuales deberán ser inyectadas y distribuidas desde la superficie del fondo del tanque de proceso, debe disponerse

de un control sobre la presión del aire para evitar una agitación excesiva o por el contrario, agitación insuficiente.

- 3.- Un mecanismo para la rotación lenta de la pieza. El arreglo de este dispositivo dependerá de la geometría y tamaño de la pieza a recubrir.
- 4.- Un sistema que permita realizar filtraciones periódicas para atrapar impurezas. Inevitablemente durante este proceso también las partículas agregadas al baño son capturadas, por consiguiente este sistema deberá permitir recuperarlas, sobre todo cuando sean partículas de un costo elevado.

4.2 TRABAJOS A FUTURO

El desarrollo del presente trabajo es el inicio de una serie de estudios más detallados para la evaluación cuantitativa de aspectos tales como:

- Resistencia al desgaste.
- Influencia del tamaño de las partículas.
- Relación; Tiempo de proceso/ Espesor del recubrimiento.
- Incorporación de otro tipo de partículas.
- Resistencia a la corrosión.
- Influencia de la composición química del metal base sobre El espesor y adherencia del recubrimiento.

4.3 APLICACIONES

- Industria del automóvil: Aparatos de inyección para motores Diesel, pistones de servo-frenos, pistones para frenos de disco, cabezas de pistones.
- Industria química: Filtros, compresores, válvulas, elementos de bombas, tuberías.

- Industria de plásticos: Moldes para plásticos, gusanos extrusores para máquinas moldeadoras de plásticos.
- Industria del papel: Rodillos para producción de papel, rodillos para máquinas de imprimir.
- Industria textil: Vías de hilos, cuerpos de bobinas.
- Industria relojera: Partes con tamaños exactos.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- 1.- Se obtuvieron recubrimientos químicos compuestos Niquel-Fosforo con adición de partículas de Al_2O_3 , a través de la experimentación realizada, variando parámetros tales como: cantidad de partículas agregadas al baño (% en peso), tiempo de proceso y condiciones de agitación de la solución. Se utilizaron distintos tipos de aceros nacionales de uso frecuente en la industria metal-mecánica de nuestro país.
- 2.- El parámetro más crítico para alcanzar el depósito compuesto, es el logro de las condiciones apropiadas de agitación de las partículas de Al_2O_3 . El resultado más favorable en este sentido (para nuestro caso) se consiguió empleando un sistema basado en el uso de la agitación generada por la ebullición de la solución y una rotación lenta de la pieza que se va a recubrir.
- 3.- En base a las observaciones realizadas en el microscopio electrónico y en las fotos obtenidas de él, se puede asegurar que el espesor obtenido por el recubrimiento es uniforme en toda la periferia de las piezas recubiertas sin importar la complejidad geométrica de la misma.
- 4.- Los mejores resultados obtenidos con respecto al nivel de incorporación y la homogeneidad de la distribución de las partículas, se lograron en los aceros AISI 1018 y AISI P5.
- 5.- En base a las pruebas realizadas, podemos afirmar que el espesor del recubrimiento esta en función del tiempo de

permanencia del material a recubrir dentro del baño (pero no se puede afirmar que tipo de relación se presenta: lineal, exponencial, etc., ya que es necesario desarrollar una experimentación más a fondo en relación a este parámetro).

6.- Anticipándonos a los resultados que se pudieran obtener de una experimentación más detallada, creemos que los elementos de aleación de cada tipo de acero influyen sobre el espesor obtenido (ver sección 1.4.1, Capítulo 1). Esta aseveración la hacemos en base a los resultados logrados, ya que se observó que para el acero AISI M2 cuyos principales elementos de aleación son Cr 4.2 % , Mo 5.0 % , W 6.4 % y V 1.9 % , las características del recubrimiento obtenido, comparado con los aceros que no contenían tales elementos fueron inferiores, los aleantes anteriormente mencionados están dentro del grupo de metales que requieren procesos de preparación previos al niquelado químico.

7.- Basándonos en experimentos realizados anteriormente, en los cuales se lograron recubrimientos de Ni-P sin adición de partículas, se observa que la velocidad de depositación es más lenta para el proceso de niquelado químico compuesto (por ejemplo: para un mismo material, en el niquelado sin partículas se han obtenido recubrimientos con una velocidad de 30 $\mu\text{m/hr}$ y en el proceso de recubrimiento compuesto la velocidad de depositación lograda es de 15 $\mu\text{m/hr}$). Esto es debido al uso de estabilizadores que tienen que adicionarse al baño para evitar la descomposición del mismo.

REFERENCIAS

- 1.- Postolko, Janusz., "Obtención, Propiedades y Aplicaciones Industriales de Recubrimientos No Electrolíticos de Níquel". II Encuentro de Investigación Metalúrgica., p. 612 - 635. Instituto Tecnológico Regional de Saltillo, 1980.
- 2.- Gutzeit, Gregoire., Saubestie, E. B., "Métodos Químico Catalíticos" en Graham A. K., Manual de Ingeniería de los Recubrimientos Electrolíticos., CECSA., p. 520 - 536., 1980.
- 3.- Duncan, R. N., "Corrosion Control With Electroless Nickel Coatings".. Memoria de la VII Conferencia Interamericana en Tecnología de Materiales., p. 131 - 138., México, 1981.
- 4.- Hansen, M., "Constitution of Binary Alloys".. McGraw-Hill., New York, 1958.
- 5.- Marton, J. P., Schlesinger, M., "The Nucleation, Growth and Structure of Thin Ni - P Films".. Journal Electrochemical Society., Vol. 115., No. 1., p. 16 - 20., Enero, 1968.
- 6.- Brenner, A., Ridell, G. E., "Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction".. Proc. Am. Electroplaters Soc., Vol. 34., p. 156.
- 7.- Randin, J. P., Malre, P. A., Saurer, E., Hintermann., "DTA and X-Ray Studies of Electroless Nickel".. Journal Electrochemical Society., Vol. 114., No. 5., p. 442 - 444., Mayo, 1967.
- 8.- Graham, A. H., Lindsay, R. W., Read, H. J., "Structure of Electroless Nickel".. Journal Electrochemical Society., Vol. 109., No. 12., p. 1201 - 1202., Diciembre, 1962.

- 9.- Jovanovic, S., Smith, C. S., Journal Applied Physics., Vol. 32., p. 121., 1961.
- 10.- Spencer, L. F., "Electroless Nickel Plating. A Review", Metal Finishing., Octubre, 1974., p. 35 - 38, 45., Noviembre, 1974., p. 50 - 54., Diciembre, 1974., p. 58 - 64., Enero, 1975., p. 38 - 44.
- 11.- Pal, S. J., Marton, J. P., "Effect of Oxidation on the Resistivity of Ni - P Films", Journal Applied Physics., p. 4972 - 4976., 1973.
- 12.- Tomlinson, W. J., Randall, S. C., "Oxidation Kinetics of Electroless Ni Plating in Air", Corrosion Science., Vol. 18., p. 573 - 574., 1978.
- 13.- Schwarte, M., Mallory, G., "Effect of Heat Treatments on Magnetic Properties of Electroless Nickel Alloys", Journal Electrochemical Society., Vol. 123., No. 5., p. 606 - 614., Mayo, 1976.
- 14.- Graham, A. H., Lindsay, R. W., Read, H. J., "The Structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel", Journal Electrochemical Society., Vol. 112., No. 4., p. 401 - 413., Abril, 1965.
- 15.- Rajagopal, I., "Electroless Composites.", Editado por Sudarshan, T. S., "Surface Modification Technologies An Engineer's Guide.", p. 77 - 125, 1989
Reproducida de la "Chemical Nickel - Plating" por Gawrilov con el permiso de Port Cullis Press Ltd., Surrey. p. 81
- 16.- Dennis, J. K., Sheikh, S. T., Silverstone, E. C., 1981., "Trans. I. M. F.", 59:118.

- 17.- Rajogopal, I., Op. cit. p. 78
- 18.- Kedward, E. C., Addison, C. A., Tennet, A. A. B., 1976., "Trans. I. M. F.", 54:8.
- 19.- Metzger, W., Florian, Th., 1976., "Trans. I. M. F.", 54:174.
- 20.- Brown, L., 1985., "Trans. I. M. F.", 62:139.
- 21.- Parker, K., 1972., Prof. "Interfinish - 72"., SGT. Basel, Switzerland., p. 202.
- 22.- Avery, H. S., Editado por Albert G. H. Dietz., "Surface by Welding for Wear Resistance"., Composite Engineering Laminates (Cambridge, Mass.: The MIT Press, 1969).., p. 3.
- 23.- Feldstein, N., Lancsek, T., Lindsay, D., Salerno, L., "Metal Finish"., 1983., Aug:35.
- 24.- Rajogopal, I., Op. cit., p 91
Reproducido de la "Trans. I. M. F.", 1976., 56:174., Con el permiso del Institute of Metal Finishing., London, U. K.
- 25.- Hubbell, F. N., 1978a., "Plating Surf. Finish"., 65 (12):58.
- 26.- Rajogopal, I., Op. cit., p 92
Reproducido de "Metal Finish"., 1983., Aug. 35., Con permiso de Metals and Plastics Publications Inc., U. S. A.
- 27.- Barras, R., Spencer, R., Bailey, N., Feldstein, N., Lancsek, T., 1979., Proc. "Electroless Nickel Conference"., Gardner Publications., Ohio., p. 255.
- 28.- Hubbell, F. N., 1978b., "Trans. I. M. F.", 56:65.

- 29.- Graham, A. H., Gibbs, T. W., 1975., "Chapter 16 in Properties of Electrodeposits", "Their Measurements and Significance (Sard, R., Leidhaiser, Jr. H., Ogburn, F., eds.)", The Electrochemical Society.
- 30.- Feldstein, N., Lancsek, T., Barras, R., Spencer, R., Bailey., 1980., "Prod. Finish", July:65.
- 31.- Vlack, V., "Materiales Para Ingeniería.", p. 305, apéndice C., CECSA., 1985
- 32.- Postolko, J., Op. cit., p. 623.
- *.- Barba, A., Tesis "Efecto De La Aplicación De Tratamientos Térmicos En La Resistencia A La Corrosión De Depósitos Químicos Níquel-Fósforo Sobre Acero De Bajo Carbono.", I.P.N., México, D.F., 1985.