



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFEECTO DE DIFERENTES ADITIVOS EN DEPÓSITOS
ELECTROLÍTICOS DE UN RECUBRIMIENTO DE
ALEACIÓN TERNARIA (Ni-Co-B)**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A:

PRISCILLA CHÁVEZ GONZÁLEZ



MÉXICO CD.MX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Francisco Javier Garfias Vásquez

VOCAL: Carlos Rosendo Arganis Juárez

SECRETARIO: Carlos Rodríguez Rivera

1er. SUPLENTE: Vianey Torres Mendoza

2° SUPLENTE: David Turcio Ortega

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, Edificio F2, laboratorio 101 Ingeniería Electroquímica
Ciudad Universitaria 04510
México, Cd. Mx.

ASESOR DEL TEMA:

Francisco Javier Garfias Vásquez

SUSTENTANTE:

Priscilla Chávez González

RESUMEN

Los recubrimientos, particularmente los electrolíticos, han sido muy usados como protección de metales a nivel industrial; sin embargo, es todavía un tema nuevo el empleo de las aleaciones como recubrimiento, puesto que hay poca investigación de algunas de ellas. Tal es el caso de la aleación Ni-Co-B (formada por los elementos Níquel, Cobalto y Boro), que es usada actualmente por la empresa MAM Tecnologías anticorrosivas®. Esta aleación tiene propiedades de gran interés como son: alta resistencia a la corrosión, al calor, al desgaste, alta dureza y crecimiento epitaxial (que se refiere a un crecimiento ordenado).

Se buscó conocer la contribución de cada elemento en la aleación ternaria de Ni-Co-B depositada electrolíticamente, haciendo una caracterización por separado de Ni, Co, Ni-Co y Ni-Co-B por medio de la técnica electroquímica Voltamperometría Cíclica (VC).

Pero principalmente se estudió el efecto de tres diferentes aditivos usados por la empresa: Nisol Wetter, Ultralight MTTO y UltralightCarrier; trabajando en un rango de cantidad de adición que contenía los usados actualmente, para ver si existían mejoras al aumentar o disminuir la cantidad. También se buscó encontrar una combinación ideal.

CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA.....	9
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	2
OBJETIVOS PARTICULARES.....	2
HIPÓTESIS.....	2
1 ANTECEDENTES.....	3
1.1 CORROSIÓN.....	3
1.1.1 TIPOS DE CORROSIÓN.....	3
1.1.1.1 ATMOSFÉRICA.....	3
1.1.1.2 MICROBIOLÓGICA.....	4
1.1.1.3 ALTAS TEMPERATURAS.....	6
1.1.1.4 PICADURAS.....	6
1.1.1.5 HENDIDURAS (CREVICE).....	7
1.1.1.6 FILIFORME.....	8
1.1.2 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN.....	9
1.1.2.1 INHIBIDORES.....	9
1.1.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA.....	10
1.1.2.3 RECUBRIMIENTOS.....	10
1.2 CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	11
1.2.1 RECUBRIMIENTO ORGÁNICO.....	11
1.2.2 RECUBRIMIENTO INORGÁNICO.....	13
1.2.2.1 RECUBRIMIENTO CERÁMICO.....	13
1.2.2.2 RECUBRIMIENTO METÁLICO.....	14
1.2.2.2.1 GALVANIZADO.....	14
1.2.2.2.2 CROMADO.....	14
1.2.2.2.3 NIQUELADO Y ALEACIÓN DE NÍQUEL.....	15
1.3 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS.....	20
1.3.1 RECUBRIMIENTO QUÍMICO O SIN CORRIENTE (ELECTROLESS).....	20
1.3.2 CHAPEADO.....	20
1.3.3 INMERSIÓN EN CALIENTE (HOT DIP).....	20
1.3.4 ELECTRODEPÓSITO.....	21
1.3.4.1 ELECTROLÍTO USADO PARA ALEACIÓN Ni-Co-B.....	23
1.3.4.2 USO DE ADITIVOS.....	23
1.3.4.3 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO.....	25
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	27
1.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	27
1.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	27
1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	28
1.5.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC).....	29
1.5.2 CRONOPOTENCIOMETRÍA.....	29
2 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
2.1 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO.....	31

2.2 SISTEMA DE TRABAJO	32
2.3 EQUIPO UTILIZADO PARA LA EXPERIMENTACIÓN	33
2.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN (CATÓDICA).....	36
2.5 CRONOPOTENCIOMETRÍA	37
2.6 ADITIVOS	38
2.6.1 CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE	40
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1 CONTRIBUCIÓN DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS DE LA ALEACIÓN TERNARIA	41
3.2 ADITIVOS	54
4. CONCLUSIONES.....	84
4.1 RECOMENDACIONES	84
5. BIBLIOGRAFÍA.....	86
6. ANEXO.....	90
6.1 MANEJO DE SOFTWARE EC-LAB.....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de recubrimientos orgánicos.....	12
Tabla 2. Reacciones posibles en el cátodo y ánodo.....	21
Tabla 3 Concentraciones usadas de los reactivos.....	31
Tabla 4 Condiciones experimentales de Voltamperometría Cíclica.....	37
Tabla 5 Condiciones para la primera parte de la cronopotenciometría.....	38
Tabla 6 Variación de concentración de los aditivos.....	38
Tabla 7 Combinación de dos aditivos.....	39
Tabla 8 Variación de concentración de los aditivos (combinaciones).....	39
Tabla 9 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para níquel.....	42
Tabla 10 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para cobalto.....	44
Tabla 11 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para níquel-cobalto.....	45
Tabla 12 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para.....	47
Tabla 13 Valores de potenciales para CP de níquel, a los.....	49
Tabla 14 Valores de potenciales para CP de cobalto, a los.....	50
Tabla 15 Valores de potenciales para CP de níquel-cobalto, a los.....	52
Tabla 16 Valores de potenciales para CP de níquel-cobalto-boro, a los.....	53
Tabla 17 Concentración electrolito y composición del depósito para el baño 4.....	54
Tabla 18 Variación de concentración de los aditivos.....	55
Tabla 19 Masa depositada usando diferentes cantidades de Nisol Wetter en el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm.....	56
Tabla 20 Valores finales del potencial para cada concentración de Nisol Wetter.....	59
Tabla 21 Masa depositada usando diferentes cantidades de Ultralight MTTO en el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm.....	63
Tabla 22 Valores finales del potencial para cada concentración de Ultralight MTTO.....	64
Tabla 23 Masa depositada usando diferentes cantidades de Ultralight Carrier en el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm.....	67
Tabla 24 Valores de finales del potencial para cada concentración de Ultralight Carrier.....	68
Tabla 25 Concentración electrolito y composición del depósito con tres aditivos (solución 1C).....	75
Tabla 26 Concentración electrolito y composición del depósito sin aditivos (baño 4).....	75
Tabla 27 Concentración electrolito y composición del depósito (solución 2C).....	78
Tabla 28 Concentración electrolito y composición del depósito (solución 4C).....	80
Tabla 29 Valores finales del potencial para las mejores combinaciones.....	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Pieza con corrosión atmosférica	4
Figura 2 Pieza con corrosión microbiológica	5
Figura 3 Pieza con corrosión a alta temperatura	6
Figura 4 Pieza con corrosión por picadura	7
Figura 5 Pieza con corrosión por crevice	8
Figura 6 Pieza con corrosión filiforme	9
Figura 7 Ejemplo de Voltagrama	29
Figura 8 Ejemplo de cronopotenciometría	30
Figura 9 Sistema de trabajo utilizado	32
Figura 10 Puntas de Acero usadas como Electrodo de trabajo	33
Figura 11 Potenciostato/Galvanostato BioLogic	33
Figura 12 Pantalla inicial del Software EC-Lab	34
Figura 13 Sistema de rotación PINE	34
Figura 14 Baño termostático HAAKE	35
Figura 15 Visión panorámica de los equipos utilizados	35
Figura 16 Balanza analítica marca OHAUS	35
Figura 17 PH-metro marca Thermo Scientific	36
Figura 18 Micrometro digital marca Fowler	36
Figura 19 Curva catódica de níquel con velocidad de barrido de 20mV/s, con ampliación en la zona de interés $-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	42
Figura 20 Fotografía de depósitos después de la prueba potenciodinámica con níquel	43
Figura 21 Curva catódica de cobalto con velocidad de barrido de 20mV/s	43
Figura 22 Fotografías de las puntas después de la prueba potenciodinámica con cobalto	44
Figura 23 Curva catódica de níquel-cobalto con velocidad de barrido de 20mV/s, con ampliación en la zona de interés $-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	45
Figura 24 Fotografía de las puntas después de la prueba potenciodinámica con níquel-cobalto	46
Figura 25 Curva catódica de níquel-cobalto-boro con velocidad de barrido de 20 mV/s, con ampliación en la zona de interés $-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	46
Figura 26 Fotografías de puntas después de prueba potenciodinámica con níquel-cobalto-boro	47
Figura 27 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de níquel con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo	49
Figura 28 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para níquel, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	50
Figura 29 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de cobalto con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo	50
Figura 30 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para cobalto, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	51
Figura 31 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de níquel-cobalto con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo	51
Figura 32 Fotografías de las puntas después de la prueba de CP con níquel-cobalto, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	52
Figura 33 Cronopotenciometrías a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de níquel-cobalto-boro con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo	53
Figura 34 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para níquel-cobalto-boro, 15 minutos a ...	53
Figura 35 Evidencias tomadas con diferentes cantidades de Nisol Wetter	57
Figura 36 Cronopotenciometría de la solución con diferentes cantidades de Nisol Wetter en el baño 4, a	59

Figura 37 Cronopotenciometría comparativa de Nisol Wetter (0.25 mL/L) sin y con acondicionamiento baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm	60
Figura 38 Puntas de las cronopotenciometrías de Nisol Wetter (0.25 mL/L) con y sin acondicionamiento, baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm	61
Figura 39 Evidencias tomadas de los recubrimientos con diferentes cantidades de Ultralight MTTO.....	62
Figura 40 Cronopotenciometrías de la solución con diferentes cantidades de Ultralight MTTO, baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm	64
Figura 41 Evidencias tomadas de los recubrimientos con diferentes cantidades de Ultralight Carrier.....	65
Figura 42 Cronopotenciometrías de la solución con diferentes cantidades de Ultralight Carrier	68
Figura 43 Fotografías comparativas del efecto de los aditivos	69
Figura 44 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter y 2.5 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X.....	70
Figura 45 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter y 7.5 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X.....	71
Figura 46 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (1.5 mL Nisol Wetter y 1.25 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X.....	72
Figura 47 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (1.5 mL Nisol Wetter y 7.5 Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X.....	72
Figura 48 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.....	74
Figura 49 Micrografías en MEB del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 Ultralight MTTO por Litro) a 500X.....	74
Figura 50 Curvas individuales de Co y Ni para explicar la "co-depositación anomala".....	75
Figura 51 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.....	77
Figura 52 Micrografía a 20X, en zona de crecimiento.....	77
Figura 53 Micrografía en MEB del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) a 500X.....	78
Figura 54 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.....	79
Figura 55 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.....	79
Figura 56 Micrografía en MEB del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) a 500X.....	80
Figura 57 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.1 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.....	81
Figura 58 Cronopotenciogramas de las mejores combinaciones	82
Figura 59 Ajustes de parámetros de la técnica, Ejemplo VC.	90
Figura 60 Ajuste de parámetros de la técnica, Ej. VC.	91
Figura 61 Ajustes de los dispositivos externos.	91
Figura 62 Ajustes de las características de la celda.	92
Figura 63 Ajustes avanzados.	92

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

B	Boro
CDC	Capacidad de Drenaje de Corriente
CE	Contra Electrodo
Co	Cobalto
Co ²⁺	Ion cobalto
Cr ⁶⁺	Cromo hexavalente
DMAB	Dimetilamino borano
E	Potencial
E°	Potencial normal a 25°C y 1 bar
EDR	Electrodo de disco rotatorio
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FEM	Fuerza electromotriz
Ni	Níquel
Ni ²⁺	Ion níquel
RDEC	Rotating Disk Electrode Control
Rpm	Revoluciones por minuto
T	Tiempo
VC	Voltamperometría Cíclica

INTRODUCCIÓN

En la industria petrolera se utilizan espárragos, que son tornillos sin cabeza que van roscados de los dos lados, para el soporte de piezas acopladas que queden fijas. Las condiciones de trabajo en este campo son principalmente de altas temperaturas y humedad, los cuales son grandes potenciadores de corrosión en las piezas que llevan al deterioro del material. Esto a nivel industrial se traduce en grandes pérdidas económicas anuales en reparación y cambio de piezas.

De lo anterior, deriva la importancia de entender la parte electroquímica para prevención de la corrosión. Hoy en día se conocen tres modos de prevención de la corrosión: inhibidores, protección catódica y recubrimientos.

En este trabajo se optó por elegir como prevención de la corrosión los recubrimientos, siendo más específicos, del tipo metálico. Se han utilizado recubrimientos de níquel y níquel-cobalto, que presentan ciertas ventajas en cuanto a la resistencia a la corrosión pero al ser muy parecidos, no se ve muy justificable en gasto su uso. La introducción del boro a esta aleación imparte principalmente mayor dureza y soldabilidad a la aleación; de ahí el motivo porque se conozca como un recubrimiento que ofrece propiedades anticorrosivas, decorativas y mecánicas.

Por otra parte, el empleo de recubrimientos implica la elección de la técnica con la que se llevará a cabo el recubrimiento, de las cuales se conoce una gran variedad. Se eligió el depósito electroquímico, que ha sido una de las más utilizadas y ofrece ventajas sobre la facilidad de diseño a comparación de otros métodos más sofisticados.

Partiendo de la elección de recubrimientos electrolíticos de la aleación ternaria, se decidió finalmente darle un enfoque más industrial, por lo que la variable principal del trabajo fueron los aditivos; estudiándose su efecto y mejores cantidades de adición.



OBJETIVO GENERAL

Conocer el efecto de los aditivos utilizados para la obtención de los recubrimientos electrolíticos Ni-Co-B y establecer una combinación adecuada.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Por medio de la Voltamperometría Cíclica, determinar la influencia de cada elemento aleante y el efecto de las condiciones hidrodinámicas (rpm) en la variación de potencial.
- Buscar una adecuada concentración de aditivos en la solución para la obtención de un recubrimiento con nivelación, brillo, adherencia entre el sustrato y el recubrimiento.

HIPÓTESIS

- ▶ La caracterización elemental de la aleación brindará información valiosa para saber la contribución de cada uno de dichos elementos en la composición de la película, lo que provocará mayor control en el depósito. Además del estudio de los aditivos, se puede llegar a los valores adecuados para la obtención de un recubrimiento homogéneo, adherente y con buen brillo.





1 ANTECEDENTES

Se conoce por recubrimiento a la película con la que se cubre la superficie de un metal con el objetivo de aislarla del medio y así retardar su posible corrosión; sin embargo, puede cumplir también tareas decorativas.

1.1 CORROSIÓN

Se entiende por corrosión a la degradación de un metal en la mayoría de los casos, también se ha presentado en plásticos, cuando se encuentra en contacto con un ambiente agresivo, provocando reacciones óxido– reducción en las que cambia su estado de oxidación a uno más estable, similar a los que tiene en la naturaleza al estar combinado en forma de óxidos, carbonatos, etc. Por lo anterior, a la corrosión también se le conoce como el proceso inverso de extracción de un metal^{XXII}.

Debido a esta inestabilidad en el entorno al que se expone, es muy importante su prevención para evitar posibles fallas y así prolongar la vida útil de los metales, ayudando a evitar gastos económicos por el reemplazo de piezas y sobretodo evitar pérdidas humanas.

1.1.1 TIPOS DE CORROSIÓN

Hay diversos tipos de corrosión, dependiendo las causas, pero se clasifican en dos grupos con respecto a la forma de evolución en que ocurre: *Generalizada* y *localizada*.

En el caso de corrosión generalizada, el metal presenta corrosión de forma visible y podría decirse que uniforme. Dentro de éste grupo, encontramos la *corrosión atmosférica, microbiológica y a altas temperaturas*.

Dentro del segundo grupo, en corrosión localizada, se presenta sólo en algunas partes del metal y se puede decir que es puntual. Dentro de éste grupo, encontramos la *corrosión por picaduras, hendiduras y filiforme*. A continuación, se describe cada una de ellas.

1.1.1.1 ATMOSFÉRICA

Tiene lugar al formarse un electrolito sobre el metal, éste viene de precipitaciones acuosas y la condensación de humedad por cambios de temperatura. Este tipo de corrosión tiene como característica que es presentado uniformemente en toda la superficie del metal.



Las principales variables consideradas son el tiempo de humectación, tipo y concentración de contaminante; aunque dependiendo del tipo de zona que se trate se tomarán otras en cuenta, por ejemplo: en zonas rurales cercanas al mar se considera la pulverización marina y en zonas urbanas el impacto está en la presencia de industrias y de núcleos de población.

La magnitud de la corrosión es una combinación de múltiples factores, de los cuales se pueden mencionar los siguientes: lluvia, humedad relativa, temperatura, condiciones de exposición, contaminación atmosférica, composición del metal, propiedades del óxido formado, entre otras ^{XIX}.

La humedad relativa (HR) tiene su importancia en el hecho de que a un determinado porcentaje no es probable la corrosión por no formarse un electrolito apreciable sobre la superficie (por ejemplo, para metales como el Hierro tiene que ser un porcentaje de HR mayor de 60 o 70%). Una combinación de un elevado porcentaje de HR y presencia de contaminantes provocará una velocidad importante de corrosión ^{XIX}.



Figura 1 Pieza con corrosión atmosférica

1.1.1.2 MICROBIOLÓGICA

La corrosión microbiológica es la degradación que se genera con la participación de microorganismos en los procesos electroquímicos, siendo capaz de iniciar, facilitar o acelerar una reacción de corrosión sin modificar su naturaleza electroquímica ^{VII}.

Los principales responsables de este tipo de corrosión son los hongos, algas y bacterias. Algunas de las industrias afectadas son la petrolera, nuclear, eléctrica y de alimentos.

Entre los requisitos que se necesitan para que siga este proceso están: metal (que será donde se alojará el microorganismo huésped), nutrientes (por



ejemplo, carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno), un donador de electrones, un aceptor de electrones y agua.

Una parte importante en este proceso es la biopelícula que es un conglomerado compuesto por microorganismos con un alto contenido de agua, la cual modifica las condiciones de interfase metal/solución llevando a cabo las reacciones de los metabolitos y el metal.

Hay dos mecanismos que se conocen al respecto:

- *Ataque activo de sustancias producidas biológicamente.* Aquí se encuentra una interacción de organismos con materiales para producir o acelerar reacciones químicas corrosivas. Este tipo produce una corrosión localizada con mayor incidencia de perforaciones.
- *Ataque pasivo de sustancias producidas biológicamente.* Aquí el desgaste es una consecuencia indirecta de la biomasa y productos biológicos, implicando una corrosión debajo de los recubrimientos, abarcando muchas áreas con una gran cantidad de pérdida de peso.

Algunos autores como Videla^{XLVIII}, mencionan que los procesos metabólicos en los que asimilan los nutrientes existentes en el medio para producir energía, influyen en la corrosión mediante el aumento de la heterogeneidad de la superficie del metal, haciéndolo de diferentes maneras como las que se mencionan a continuación ^{XXVII}:

- Destrucción de la película protectora
- Generación de ambientes ácidos localizados
- Alteración de reacciones anódicas y catódicas
- Interferencia en mecanismos de protección



Figura 2 Pieza con corrosión microbiológica



1.1.1.3 ALTAS TEMPERATURAS

Este es un problema muy serio para industrias de generación de energía, con equipos como turbinas, incineradores, etc. La corrosión puede ocurrir cuando un metal está sujeto a una temperatura elevada en una atmósfera que contenga oxígeno, sulfuros u otros compuestos capaces de oxidar los metales expuestos.

No todos los óxidos formados son capaces de proteger, sólo los que cumplen ciertas propiedades tales como:

- Buena adherencia
- Coeficiente de expansión térmico cercano al del metal
- Baja conductividad eléctrica y baja difusividad para iones metálicos y oxígeno



Figura 3 Pieza con corrosión a alta temperatura

1.1.1.4 PICADURAS

Tiene como característica la formación de agujeros en la superficie que son generalmente pequeños de profundidad y diámetro, estos funcionan como una pila en la que el fondo de la picadura tiende a comportarse anódicamente mientras que la superficie donde tiene más oxigenación actúa catódicamente.

Este fenómeno se da en metales que tiendan a pasivarse en el medio donde se encuentran sumergidos, siendo considerada una condición de este tipo de corrosión que haya presencia de películas pasivas. Ocurre como consecuencia de que esta capa pasiva se rompa en alguna zona.



Se consideran dos etapas:

- ❖ Rompimiento de la película, suele presentarse cuando existe una heterogeneidad en la superficie y se inicia la picadura.
- ❖ Acidificación localizada, una zona empieza a actuar como ánodo.

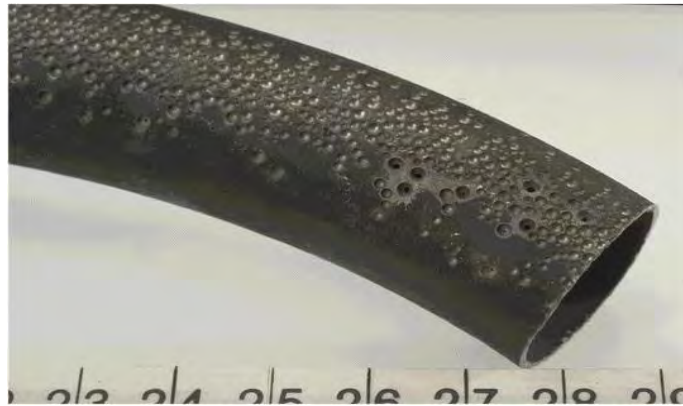


Figura 4 Pieza con corrosión por picadura

1.1.1.5 HENDIDURAS (CREVICE)

Esta corrosión, al igual que la de picaduras, es casi imperceptible por su pequeño tamaño y tienen una alta velocidad de corrosión por lo que son localizadas hasta que hay una mayor progresión de daño en la superficie.

Aquí se han encontrado múltiples causas de corrosión como: estancamiento de pequeños volúmenes de soluciones corrosivas, remaches, defectos superficiales y soldaduras u otros elementos de sujeción.

Es más peligrosa que la de picaduras porque sucede a temperaturas más bajas, no hay manera de observarla, se presenta en cavidades muy estrechas que no sean mayores de 1mm y no depende de la presencia de cloruros.

También presenta 2 etapas:

- Iniciación, en la que se localizan las zonas ánodo y cátodo
- Progreso, en la que se propaga la hendidura

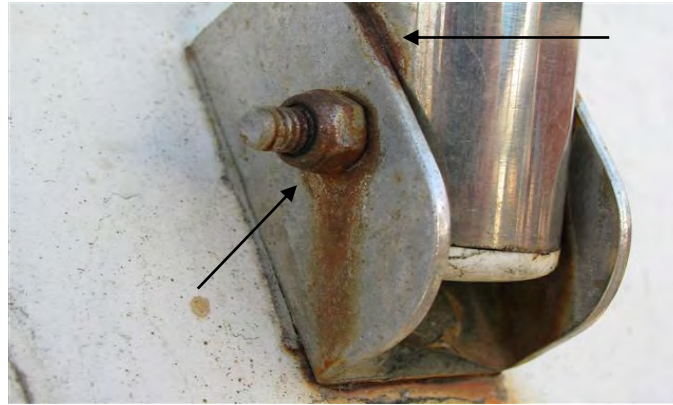


Figura 5 Pieza con corrosión por crevice

1.1.1.6 FILIFORME

Al igual que las dos anteriores, esta corrosión debe su nombre a que aparece y avanza en la superficie afectada en forma de filamentos o hilillos que nacen a partir de algún defecto en la capa de pintura (siendo esta una condición para su aparición, que el metal se le haya aplicado previamente una capa de pintura)^V.

Los filamentos están compuestos por dos partes: cabeza (que es la zona activa en donde se desarrolla el proceso de corrosión, estando llena de una disolución líquida concentrada) y cola (zona inactiva y formada por los productos de corrosión deshidratados)^V.

Se ha observado que en la mayoría de los casos se presentan las siguientes circunstancias para su aparición^V:

- Presencia de sal agresiva
- Recubrimiento orgánico (pinturas) con defectos
- Humedad relativa en un porcentaje de 60 a 95%
- Presencia de oxígeno

Las otras dos circunstancias van a cambiar la forma en que aparezca y sí es el caso, en que se propague:

- Composición
- Tratamiento de la superficie metálica

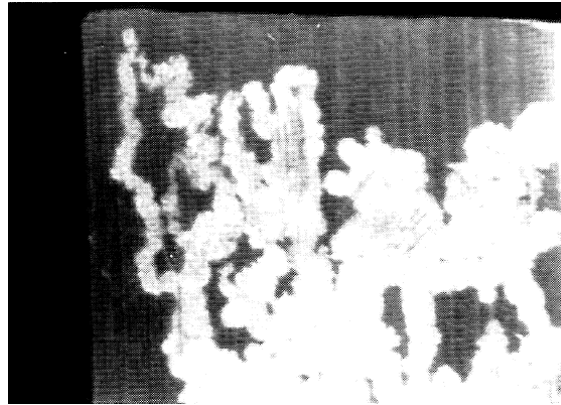


Figura 6 Pieza con corrosión filiforme

1.1.2 PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN

La prevención de la corrosión se logra mediante tres maneras, las cuales se mencionan a continuación. La utilización de alguna depende de su valoración porque brinda diferentes beneficios, pero al mismo tiempo se deben cumplir ciertas condiciones en algunos casos.

1.1.2.1 INHIBIDORES

Son sustancias que ayudan a impedir reacciones o modificar condiciones del medio. Como estos inhibidores son agregados “in situ” para su interacción, se debe de cumplir la condición de ser un sistema cerrado.

Entre los problemas que se presentan con estos inhibidores, es que algunos son tóxicos, por lo que está restringido su uso con las nuevas regulaciones ambientales. Otro problema es que su efectividad disminuye debido a que debe estar presente en cierta concentración. Otro problema más, es que tienen que existir condiciones de temperatura y pH para servir como inhibidor para un metal en específico, ya que estas condiciones son únicas para cada uno; al modificar alguna de las condiciones, se puede convertir en corrosivo ^{XXI}.

Se tienen diversas clasificaciones de inhibidores, de las cuales la más general es verlos como:

- *Scavenger*. Inhibidor encargado de modificar el medio para eliminar las especies corrosivas, como por ejemplo el oxígeno.
- *Interfase*. Estos inhibidores intervienen entre el metal y el medio, y se dividen según su estado, pues los encontramos en fase vapor y en fase líquida. Los de fase líquida son los más usados, dentro de estos se encuentran:



- *Anódicos*. Se les conoce también como pasivantes ya que mediante la modificación del potencial llevan al metal a una zona donde se proteja (aunque no pasa en todos los caso).
- *Catódicos*. Modifican el potencial aumentándolo para disminuir la presencia de las reacciones anódicas.
- *Mixtos*. No presenta un comportamiento específico como los dos anteriores. Es un inhibidor que modifica las pendientes anódica y catódica en el diagrama de Tafel.

También se pueden clasificar sólo por su naturaleza en:

- *Orgánicos*. Están formados de cadenas largas y contienen carbono.
- *Inorgánicos*. Compuestos sin presencia de carbono.

1.1.2.2 PROTECCIÓN CATÓDICA

Se utiliza como método de protección en corrosión galvánica y se puede llevar a cabo de dos formas: por *ánodo de sacrificio* y por *corriente impresa*.

En el primer caso, se busca generar un par galvánico en el que se coloque un metal que actúe como ánodo y al oxidarse provocará que nuestro metal de interés se proteja actuando como cátodo.

Algunas condiciones importantes que debe de cumplir este ánodo de sacrificio son las siguientes:

- Tener un potencial redox más negativo
- Que no tienda a pasivarse
- Ser económico
- No se necesite polarizar tanto
- Tenga un valor alto de capacidad de drenaje de corriente (CDC)
- Que su corrosión sea uniforme

En el segundo caso, se siguen algunos criterios, de los cuales los más conocidos son:

- *Criterio de los 100 mV*. Es decir, se debe de aplicar una corriente para polarizarlo tal que al interrumpirlo el nuevo potencial de corrosión se encuentre al menos 100 mV abajo del original.
- *Criterio de los 300 mV*. Se debe aplicar una corriente tal que baje el potencial al menos 300 mV mientras circule la corriente.

1.1.2.3 RECUBRIMIENTOS

Los recubrimientos son una de las soluciones a las que se recurre para combatir la corrosión, junto con los inhibidores y la protección catódica.



Los recubrimientos tienen una gran influencia en las propiedades ligadas a la superficie: resistencia a la corrosión, reflectividad, color, soldabilidad, resistencia eléctrica por contacto, resistencia a la abrasión, coeficiente de rozamiento, etc.^{xxviii}.

1.2 CLASIFICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Existen muchos tipos de recubrimientos, se clasifican principalmente en dos grupos:

- Recubrimiento orgánico
- Recubrimiento inorgánico

A su vez el inorgánico se clasifica en:

- Recubrimiento cerámico
- Recubrimiento metálico

También existe otro tipo de recubrimiento que es una combinación de los anteriores, por ejemplo, puede realizarse primero un recubrimiento inorgánico como metálico y después uno orgánico que puede ser una pintura ¹.

1.2.1 RECUBRIMIENTO ORGÁNICO

El recubrimiento orgánico consiste en la aplicación de varias capas de polímero con el que se cubre la superficie del sustrato y principalmente está constituido por moléculas con carbono. Este recubrimiento es también conocido como pintura.

Este tipo de recubrimiento es ampliamente usado como recubrimiento protector por su facilidad de aplicación y sus diversas combinaciones, aunque no son muy duraderos hablando de largos períodos de tiempo como 20 años y necesitan mantenimiento.

La pintura ejerce tres tipos distintos de protección sobre los objetos metálicos ^{xxviii}.

- *Carácter aislante*. El efecto protector de la capa de pintura se limita al efecto barrera que aquella ejerce debido a la impermeabilidad a los reactivos del medio que rodea a la superficie pintada.
- *Inhibidor*. El efecto protector se presenta cuando algún componente de la pintura actúa formando una película de material dificultando el contacto del metal protegido con el ambiente desacelerando las reacciones electroquímicas.



- *Protección catódica*. El efecto protector se presenta cuando algún componente de la pintura es más activo electroquímicamente que el metal protegido. Esto se traduce en una mayor facilidad del componente para corroerse en el medio, protegiendo el metal base.

La pintura tiene dos componentes principales ^{LVI},

- El *vehículo*, el cual está formado por el disolvente y el aglutinante:
 - El *disolvente* disminuirá la viscosidad cuando se encuentre en forma líquida para facilitar su aplicación y tener una película fina, continua y de composición química homogénea.
 - El *aglutinante o resina* es la base del recubrimiento, es el grueso de la capa física que protege al metal. Su composición y densidad determinarán en gran medida las propiedades del recubrimiento como permeabilidad, resistencia química, etc.
- *Pigmentos*, son sólidos insolubles finamente molidos, dispersos en aglutinante y que proveen además del color muchas de las propiedades esenciales^{XXVIII}. Los diferentes tipos de pigmento que encontramos son:
 - *Inertes*. Ejercen un papel de relleno, dificultando el paso de los reactivos químicos a través de la capa de pintura.
 - *Coloreados*. Dan color a las capas de pintura.
 - *Anticorrosivos*. Existen los inhibidores y los metales de sacrificio.
 - *Ignífugos*. Consumen el oxígeno del ambiente, disminuyendo la facilidad de combustión.
 - *Dispersantes*. Actúan facilitando la dispersión de los componentes de la suspensión que es la pintura.
 - *Plastificantes*. Aumentan la plasticidad, elasticidad, tenacidad y adherencia de las capas de pintura.

Estos contienen resinas y disolventes que facilitan la aplicación y la uniformidad de la capa, por eso la clasificación principal está basada en el tipo de resina utilizada en su fabricación ^{XI}. Algunos ejemplos se encuentran en la tabla 1 ^{XXXIII}:

Tabla 1. Ejemplos de recubrimientos orgánicos		
Tipo de recubrimiento	Ventajas	Desventajas
Époxico	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Buenas propiedades mecánicas ✓ Gran adherencia al sustrato ✓ Excepcional resistencia a medios alcalinos y ácidos ✓ Alto grado de impermeabilidad 	<ul style="list-style-type: none"> × Susceptible a degradarse en presencia de los rayos de luz ultravioleta × Presenta formación de caleo¹superficial × Alto costo

¹Formación de una fina capa de polvo, como de tiza, sobre la superficie pintada.



Acrílico	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Destaca estabilidad frente a la acción de los rayos ultravioleta ✓ Buenas propiedades mecánicas (principalmente dureza) 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Por lo general son base agua o formulaciones de látex, frente a soluciones alcalinas tienden a una reacción de saponificación
Alquídicos	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Económicos ✓ Buena retención de brillo ✓ Resistencia a ambientes secos y húmedos sin salinidad o gases corrosivos 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Muy vulnerable a la saponificación al encontrarse en contacto con soluciones alcalinas
Poliuretano	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Excelente resistencia al agua ✓ Buenas propiedades mecánicas (sobre todo abrasión) ✓ En comparación con otros recubrimientos tienen una buena resistencia a los ácidos y solventes 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Susceptible a degradarse en presencia de los rayos de luz ultravioleta
Poliéster	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Provee una buena resistencia química (en especial en presencia de ácidos y solventes) aún a elevadas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Muy vulnerable a la saponificación al encontrarse en contacto con soluciones alcalinas
Hule clorado	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Gran adherencia al acero (como sustrato) ✓ Buena resistencia a los químicos 	<ul style="list-style-type: none"> ✗ Deficiente resistencia a los solventes, la luz y altas temperaturas

1.2.2 RECUBRIMIENTO INORGÁNICO

En general, el recubrimiento inorgánico se utiliza para modificar las propiedades superficiales del sustrato y para su protección. En la categoría del inorgánico se encuentran los recubrimientos cerámicos y metálicos.

1.2.2.1 RECUBRIMIENTO CERÁMICO

El recubrimiento cerámico es destinado principalmente, para aplicaciones en donde se encuentren condiciones de alta temperatura, debido a sus propiedades de aislamiento térmico y eléctrico, por lo que resulta favorable para la resistencia a la corrosión. Es muy bueno para medios agresivos, siendo capaz de resistir ataques de agentes químicos, sin embargo es un material frágil al someterlo a esfuerzos.

Sin embargo, presenta dificultad en la obtención de una buena unión con el material base y en conseguir el espesor deseado, por lo que se podría ver más



como un recubrimiento de alta temperatura en lugar de un recubrimiento atmosférico¹.

1.2.2.2 RECUBRIMIENTO METÁLICO

El recubrimiento metálico difiere del recubrimiento orgánico en que no hay permeabilidad de la atmósfera corrosiva como humedad, oxígeno y halogenuros².

Estos recubrimientos son capas delgadas compuestas de metal(es) que recubren al sustrato. Dichos metales deben ser estables y más nobles para proteger al sustrato (sobre todo para evitar que se forme un par galvánico y promover la corrosión), para proporcionar o mejorar una propiedad superficial y protegerlo.

1.2.2.2.1 GALVANIZADO

Se conoce como galvanizado al recubrimiento de zinc sobre el hierro, actuando como protector para evitar la corrosión, ofreciendo un acabado estético y resistente. Se realiza por diversas técnicas, siendo las principales inmersión en caliente y depósito electroquímico.

Por otra parte, el galvanizado tiene desventajas en cuanto a la forma de las piezas, dificultando el proceso de recubrimiento por inmersión. Además, el zinc es un metal activo y no es tan resistente a ciertas atmosferas como otros.

1.2.2.2.2 CROMADO

El cromo era uno de los elementos más usados por sus aportaciones de dureza, resistencia a la corrosión y acabado.

Para su utilización específica se ha dividido en dos categorías: cromo decorativo (cuya finalidad es el acabado de las piezas para una mejora estética) y el cromo duro (que está enfocado a la protección y mejora de propiedades como la dureza, por lo cual esta segunda categoría tiene un espesor más grande que el primero).

La mayor desventaja del uso del cromo es la producción de Cr^{6+} (Cromo hexavalente) que es muy tóxico y es causante del cáncer de pulmón^{xxxviii}.

²Compuesto formado por un halógeno y un catión o grupo funcional que es menos electronegativo.



1.2.2.2.3 NIQUELADO Y ALEACIÓN DE NÍQUEL

El níquel es un elemento que posee propiedades físicas y mecánicas que, como elemento aleante, ayudan a mejorar la resistencia a la corrosión del metal base en el que se deposita, por ejemplo, hierro o cobre. Es un elemento más noble que el hierro en la serie de fuerza electromotriz (FEM), es pasivable y tiene una buena apariencia estética ¹.

Otra ventaja importante del níquel es que no forma producto de corrosión voluminoso, como en el caso del óxido férrico hidratado o herrumbre ^{XV}.

En la práctica se ha visto que los recubrimientos de níquel presentan características deseables como excelente resistencia a la corrosión, alta dureza, baja fricción, recubrimiento uniforme, brillo, buena resistencia química, soldabilidad, durabilidad, mínimo desgaste, recubrimiento auto lubricante, acabado atractivo y selectividad de propiedades magnéticas^{XXXIX}.

Recubrimientos gruesos de níquel se usan en especial en aplicaciones de ingeniería, restauración de piezas, revestimientos para instalaciones de productos químicos y como capa resistente a la oxidación a alta temperatura ^{xv}.

Cabe mencionar que, una ventaja más de su uso, es que actúa como barrera antidifusión del sustrato, evitando que se difunda al recubrimiento y viceversa ^{xviii}.

1.2.2.2.3.1 NÍQUEL-ESTAÑO

El estaño tiene gran uso en contactos eléctricos, recubrimiento de alambres, fabricación de botes, alimentos, utensilios y en especial en envases para alimentos, esto gracias a sus dos propiedades importantes: soldabilidad y no toxicidad. A parte de estas propiedades, cuenta con un aspecto brillante, se pasiva en cierto grado y tiene facilidad de formar uniones intermetálicas sobre el acero y el cobre. Su mayor desventaja es que es muy caro^{xv}.

1.2.2.2.3.2 NÍQUEL-CROMO

La combinación de níquel cromo brinda excelente resistencia y un buen aspecto, razón por la cual el cromo es muy usado para aplicaciones decorativas. Sin embargo, un problema con el cromo es que es difícil depositarlo en su estado brillante a causa de las altas tensiones internas, provocando su agrietamiento. Una alternativa es hacer que el níquel actúe como subcapa ^{xv}.



Otra razón por la que el níquel se utiliza como subcapa, es porque se mancha en el aire húmedo, por lo que se agrega una capa de cromo sobre él, aprovechando la dureza del cromo ^{xii}.

Algunos ejemplos de sistemas usados son los siguientes ^{xv}:

- Níquel brillante-cromo convencional
- Níquel brillante-cromo alta temperatura
- Níquel brillante- doble capa de cromo
- Doble capa de níquel (níquel mate seguido de níquel brillante)-cromo sin grietas
- Doble capa de níquel-cromo micro agrietado

1.2.2.2.3.3 NÍQUEL-BORO

El recubrimiento Ni-B es aplicado para las industrias aeroespacial, automotriz, química y eléctrica, debido a su gran dureza, buena soldabilidad, alta resistencia al desgaste y corrosión.

Se utiliza el método de depósito químico sin corriente (electroless) para producir películas o partículas de esta aleación, aunque también se puede utilizar el depósito electroquímico ^{xxxi}.

Las soluciones para los baños de recubrimiento químico tienen baja estabilidad, por lo que es necesaria la utilización de aditivos estabilizadores (particularmente compuestos heterocíclico³ de azufre o iones de metales pesados), los cuales evitan que después de agregar los agentes reductores (como borohidrato) haya una descomposición espontánea con precipitación de níquel metálico en la solución ^{xvi}.

Para la producción de esta aleación se utilizan principalmente Dimetilamina de borano (DMAB) y Trimetilamina de borano (TMAB) como fuentes de boro.

Algunos estudios anteriores sobre esta aleación apoyan la idea de que existe un mecanismo co-depósito inducido para su depósito electroquímico. Este término de co-depósito inducido hace referencia a un metal que no puede ser electro-depositado sólo desde una solución acuosa, sino que es co-depositado en presencia de otro metal formando una aleación. Otros ejemplos de este tipo de aleaciones son: Ni-P, Ni-W y Ni-Mo ^{xxxi}.

Debido al amplio estudio de esta aleación, se cuenta con una relación entre el contenido de boro y el tiempo de estructura de la aleación: es cristalina cuando

³Un compuesto heterocíclico es un compuesto orgánico cíclico en el que al menos uno de los compuestos es de un elemento diferente al Carbono.



el contenido es menor al 20% y es amorfa cuando el contenido excede este 20%. Aunque también se ha observado que en el intervalo de 6 a 20% se tiene una mezcla entre cristalina y amorfa^{XXXI}.

1.2.2.2.3.4 NÍQUEL-COBALTO

El níquel bajo la mayoría de las condiciones tiende a hacerse pasivo y el cobalto es más activo por lo que se vuelve negro o azul cuando se calienta al aire a 400°C, a diferencia del níquel que se oxida hasta alcanzar temperaturas más altas.

Estos metales no se depositan en una proporción apreciable hasta que se han alcanzado potenciales considerablemente más negativos que sus potenciales de equilibrio. Esta tardanza en el recubrimiento puede asociarse con el recubrimiento inicial del metal en un estado inestable, el que cambia lentamente a la forma estable.

Los recubrimientos de estos dos metales (al igual que el hierro) se hacen de compuestos bivalentes. La gran similitud de estos dos brinda una facilidad en la co-deposición, aunque se ha notado que en los recubrimientos de níquel sólo contienen pequeñas cantidades de cobalto. De igual manera brinda una desventaja en su uso, que hace que no tenga mucha diferencia un recubrimiento de ellos juntos a uno de alguno de ellos por separado^{XV}.

El cobalto es muy usado como elemento adicional para impartir dureza y propiedades magnéticas a los recubrimientos.

Una particularidad de este recubrimiento se conoce como una co-deposición anómala (al igual que los recubrimientos del Hierro como Fe-Ni y Fe-Co) cuando la fracción molar del componente menos noble empieza a ser más alta en la solución, es decir, en este caso la fracción de Co^{2+} es mayor que la del Ni^{2+} . Se ha buscado una explicación por medio de factores cinéticos que provocan que la deposición de níquel se dificulte más que la del cobalto. A su vez existe un modelo que ha tenido gran aceptación en el que se cree que las formas de estos metales que son adsorbidos incluyen monohidróxidos metálicos generados como intermediarios durante el depósito metálico, esto implicaría que la adsorción de cobalto es preferencial sobre la de níquel haciendo que se tenga un alto contenido del primero. También actúa el cobalto como bloqueador del Níquel en su intento de llegar a la superficie. Sin embargo, es complicado dado que lo que se conoce es la predominancia de las formas disueltas de los dos como pares de iones sulfato ^{XLVII}.



1.2.2.2.3.5 NÍQUEL-COBALTO-BORO

La aleación Ni-Co-B es una combinación de níquel, cobalto y boro como lo indica su abreviatura, cuenta con propiedades importantes que son de gran utilidad en la industria. Entre estos beneficios y propiedades que ofrece se encuentran:

- ⊗ Altamente resistente a la corrosión
- ⊗ Resistente al desgaste
- ⊗ Resistente a la humedad y al calor
- ⊗ Aleación metálica densa, dura, dúctil y altamente reflectora
- ⊗ Apariencia lisa y brillante
- ⊗ Bajo coeficiente de fricción
- ⊗ Buenas propiedades magnéticas
- ⊗ Estructura homogénea
- ⊗ Punto de fusión alto (1291°C)
- ⊗ Crecimiento epitaxial
- ⊗ Adherencia

Dentro de esta aleación aparece un término llamado “epitaxial”, que se refiere a un crecimiento de manera ordenada para formar una capa sobre un sustrato. Generalmente, la capa y el sustrato guardan una relación entre ella con respecto a su estructura cristalina. Se puede dividir en dos: homogénea (el sustrato y el material de la capa son el mismo) y heterogénea (los materiales de la capa y el sustrato son diferentes). Este tipo de crecimiento es muy importante en aplicaciones de nanomateriales y conductores, por el control de impurezas y las capas delgadas que se generan.

Se han realizado estudios sobre la aleación, por lo que se decidió agregar una breve compilación de ellos, que aparece a continuación:

En 1995, Onoda, Shimizu, Tsuchiya y Watanabe^{xxxii}, realizaron experimentos de electrodeposito de la aleación variando la velocidad tangencial utilizando un electrodo rotatorio para conocer el impacto de esta variable. En sus resultados se demuestra un aumento en la formación de la estructura amorfa, aunque presenta algunas desviaciones. Ellos llegan a la conclusión de que, a las condiciones experimentales utilizadas, una velocidad tangencial de 70 cm/s da resultados favorables.

En el 2002, Campillo y colaboradores^{ix}, estudiaron la aplicación de la aleación Ni-Co-B electrodepositada en la electrolisis del agua, encontrando que tenía una gran dureza y una alta actividad electrocatalítica para la electrolisis. Los resultados mostraron también que es un pobre conductor de calor comparándolo con Ag o Cu y es un buen conductor de la electricidad.



En el 2004; Sankara, Stephan y Guruskanthan^{XLII}, hicieron la preparación de baños cambiando la relación de níquel-cobalto, concentración de DMAB (utilizado como agente reductor y fuente de B), el valor de pH y tiempo de deposición. Realizaron el recubrimiento sin corriente, con agitación e incluyendo citrato de sodio III como agente complejante para controlar la velocidad de liberación de iones metálicos libres para la reacción de reducción. Encontraron que los recubrimientos por electroless son amorfos y que se puede aumentar el momento de saturación magnética con el aumento del contenido de cobalto y realizando un tratamiento térmico de recocido.

En el 2006, Gamboa y colaboradores^{XVII}, estudiaron la resistencia a la corrosión de recubrimientos de la aleación Ni-Co-B en acero al carbón, aleación Al 6061 y acero inoxidable 304 bajo simulación de ambiente en una pila de combustible de membrana intercambiadora de protones (por sus siglas en inglés PEMFC) para su aplicación como recubrimiento de placas bipolares. Sus resultados mostraron la obtención de recubrimientos homogéneos, uniformes, aparentemente con buena adherencia y una mejor resistencia a la corrosión que los demás sustratos.

En el 2007, Wang^L utilizó borohidruro de potasio como agente reductor y etilendiamina como estabilizador, encontrando adecuado el recubrimiento para materiales magnéticos debido a su gran saturación de magnetización y baja coercividad, especialmente a 350°C encontró un valor adecuado de microdureza, un recubrimiento cristalino, y una relación directamente proporcional entre la temperatura de tratamiento térmico y la magnetización de saturación y magnetización residual.

En el 2008, Xie y colaboradores^{LII}, investigaron las propiedades magnéticas de este recubrimiento en nanofibras de carbono, donde se habían usado recubrimientos Ni-Fe-Co-P que eran exitosamente depositados pero no tenían propiedades magnéticas satisfactorias. Los recubrimientos mediante electroless se observaron continuos y uniformes. En comparación con el recubrimiento usual, el Ni-Co-B mostró mejores propiedades magnéticas (magnetización, coercividad y flux magnético residual).

En el 2014, Sakita y colaboradores^{XLI}, usaron ácido bórico como fuente de B para electrodeposición de las aleaciones Ni-B y Ni-Co-B, formando fácilmente las aleaciones y asumiendo que el B es codepositado con el Ni mediante el mecanismo de codeposición inducida.



1.3 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS

Existen varias técnicas para obtener un recubrimiento, las cuales se escogen de acuerdo a la factibilidad de las condiciones con que se trabaje y del tipo de recubrimiento que se requiera. Se han realizado mejoras en los procesos y se han desarrollado otros para fines más específicos de acabado, pero las principales técnicas con las que se trabaja son recubrimiento químico, chapeado, inmersión en caliente y depósito electroquímico.

1.3.1 RECUBRIMIENTO QUÍMICO O SIN CORRIENTE (ELECTROLESS)

Para promover el recubrimiento sobre una superficie metálica se puede utilizar un proceso de reducción acuosa, en el cual el metal se deposita a partir de la solución, generalmente bajo una acción catalítica^{xv}.

En este proceso se disuelven agentes reductores, los cuales liberan electrones que son recibidos por los cationes metálicos, formando la película en los sustratos^{xxxI}.

1.3.2 CHAPEADO

El chapeado se realiza laminando las chapas de metal base y el metal protector, realizándose difusión de los dos metales en la interfase.

La facultad de adherirse de un recubrimiento en forma de chapa por medio de la presión de unos rodillos sobre una superficie plana depende fundamentalmente de la formación de un buen enlace entre los dos metales. Las dos variables principales son la temperatura y presión de los rodillos. El problema práctico es la eliminación de las capas de óxido en la interface ^{xv}.

1.3.3 INMERSIÓN EN CALIENTE (HOT DIP)

Consiste en introducir un sustrato en un baño que está formado por el segundo metal en forma líquida y generar una capa. Se utiliza para sustrato con mayor punto de fusión que el del baño, no se puede controlar adecuadamente el espesor por lo que principalmente su uso es dirigido a recubrimientos que tengan espesores gruesos. Este procedimiento puede ser realizado de manera continua o en etapas ^{xv}.

Los metales más usados como sustrato son el acero y el hierro, como metal de baño son el zinc, aluminio, estaño y plomo.



1.3.4 ELECTRODEPÓSITO

Es una de las técnicas más utilizadas, porque a comparación de las anteriores esta ofrece la ventaja de un mayor control en el crecimiento, un método simple y un menor costo.

Consiste en sumergir el sustrato (superficie a ser recubierta) en un electrolito (conductor iónico en el cual están disueltas sales del metal o metales de interés que formarán el recubrimiento) junto con un electrodo de referencia y un contraelectrodo conectados a una fuente de poder para hacer pasar un flujo de corriente, usando la terminal negativa para el sustrato dejándolo actuar como cátodo para llevar a cabo la reducción de iones de interés pasando a metales atómicos que irán formando la capa.

Hay que recordar que una reacción que se lleva a cabo en el ánodo es la oxidación, ocurriendo una pérdida de electrones. En el caso del cátodo, ocurre la reducción en la que hay una ganancia de electrones. Estos electrones son transportados mediante el electrolito que está cargado de cationes y aniones, dependiendo la carga de los iones.

Las reacciones ocurridas son ^{xv}:

Tabla 2. Reacciones posibles en el cátodo y ánodo			
Cátodo		Ánodo	
Recubrimiento metálico	$M^{2+} + 2e^{-} \rightarrow M^0$	Disolución metálica	$M^0 - 2e^{-} \rightarrow M^{2+}$
Desprendimiento de hidrógeno	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Desprendimiento de oxígeno	$2H_2O - 4e^{-} \rightarrow O_2 + 4H^{+}$
Reducción	$M^{3+} + 2e^{-} \rightarrow M^{2+}$	Oxidación	$M^{2+} - e^{-} \rightarrow M^{3+}$

Los ánodos son muy importantes cumpliendo funciones como mantener la composición de la solución, rendimiento de la corriente y poder de penetración. Se prefieren solubles, las características de los ánodos solubles ideales son:

- Sin heterogeneidad en la superficie y que se disuelva de manera uniforme bajo la influencia sólo de la corriente
- Formación mínima de lodos
- Disolución con un alto rendimiento de corriente anódica
- Alta corriente mínima, tener una gran área de ánodo para una cantidad de materia determinada
- Máxima pureza



Para los sistemas de depósito electroquímico existe una variedad de baños que se pueden clasificar en:

- *Baños ácidos simples*. El metal está como catión solvatado, pero no en forma de complejo.
- *Baños ácidos complejados*. El metal está presente como un anión y la deposición catódica tiene lugar por medio de una etapa intermedia o película catódica.
- *Baños alcalinos*. El metal que forma óxidos anfóteros, y de aquí complejos hidróxilosaniónicos en solución.
- *Baños alcalinos complejados*. El metal se encuentra unido, siendo los cianuros los más comunes.

Para el depósito electrolítico de aleaciones, en general los metales que tienen valores de E° que difieren en menos de 0.2 V pueden codepositarse en soluciones de sales sencillas, porque la polarización puede acercar los potenciales. En una curva de polarización para los dos metales, en el punto de intersección existe un potencial en el cual se pueden depositar electroquímicamente ambos, y la codeposición resulta para este o un potencial mayor. Para metales que tienen potenciales E° muy diferentes, es necesario ligarlos para que formen complejos porque la polarización no puede codepositarlos. En este último caso, el metal más noble se compleja, comportándose como un metal que tiene un potencial estándar bastante activo y se estabiliza.

Según Benner hay cinco clases de sistemas:

- *Soluciones regulares bajo control de difusión*. Los iones metálicos sin complejar y tienen nobleza muy diferente.
- *Soluciones irregulares bajo control de potencial catódico*. El potencial de equilibrio sólo es afectado por la acción de los complejos.
- *Soluciones de equilibrio*. A bajas densidades de corriente, la concentración metálica en el baño da la relación de metal en el recubrimiento directamente.
- *Soluciones inducidas*. Un metal puede co-depositarse como una aleación, aunque no se depositara individualmente.

Si dos metales tienen curvas de polarización similares, la relación de peso en el recubrimiento depende de la densidad de corriente individual y del equivalente electroquímico de ambos. Si los grados de polarización son diferentes, la relación depende del potencial.

En el depósito electrolítico hay una serie de pasos para que el ion llegue a la superficie del electrodo, que son los siguientes:



- Migración del ion hacia el cátodo
- Adsorción del ion sobre la superficie metálica
- Difusión del ion adsorbido a través de la superficie a un punto de descarga de mínima energía superficial
- Descarga de los iones implicando transferencia de electrones.

1.3.4.1 ELECTROLÍTO USADO PARA ALEACIÓN Ni-Co-B

La concentración de los reactivos en la solución utilizada como electrolito (tabla 3), está basada en los datos proporcionados por la empresa MAM Tecnologías anticorrosivas®, la cual también proporcionó dichos reactivos (proveedor Metalúrgica Lazcano®) que se enlistan a continuación:

- $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, grado industrial)

El sulfato de níquel heptahidratado es un cristal de color verde que presenta buena solubilidad acuosa. Se debe de trabajar con precaución ya que es una sustancia carcinógena, hay que utilizar guantes y lentes de protección porque se puede estar expuesto a esta sustancia por inhalación, a través de la piel y por ingesta.

- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, grado industrial)

El cloruro de níquel hexahidratado es un cristal que tiende a absorber la humedad de color verde claro por lo que no debe de exponerse en recipientes abiertos, deben de mantenerse medidas de seguridad en su manejo como uso de lentes y guantes porque puede provocar irritación, alergia e inclusive cáncer.

- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98% pureza, grado industrial)

El sulfato de cobalto heptahidratado es un cristal de color rosado, los cuales a una exposición repetida o prolongada pueden provocar sensibilización de la piel, asma y se considera una sustancia carcinógena. Se deben seguir las medidas recomendadas del uso de guantes y lentes.

- H_3BO_3 (99% pureza, grado industrial)

El ácido bórico es un polvo de color blanco, puede causar principalmente irritación por contacto pero también puede afectar órganos como el hígado con una exposición prolongada.

- DMAB (98% pureza, grado industrial)

El dimetil-amino-borano es un cristal amarillento, las medidas para su adecuado manejo son las mismas de utilización de guantes y lentes.

1.3.4.2 USO DE ADITIVOS

Un aditivo es una sustancia que se agrega independientemente y en pequeñas cantidades con el fin de obtener un beneficio en el proceso o el producto final. En el caso de los recubrimientos, los aditivos se usan para:



- Mejorar el depósito obtenido. Este puede ser mediante la reducción de tamaño de grano, esfuerzos, cavidades y crecimiento de dendritas.
- Adquisición o aumento de brillo, nivelación de la superficie, cambio de propiedades físicas y mecánicas

Los aditivos se pueden clasificar en cuatro grupos ^{XIII}:

- Refinadores de grano
- Retardadores de crecimiento dendrítico
- Agentes humectantes o surfactantes
- Niveladores

Los refinadores de grano actúan acomodándose en las fronteras de los granos para impedir el crecimiento de los mismos, al estorbar provocan que queden pequeños y se generó un refinamiento.

Los inhibidores de dendritas y porosidad funcionan generando una capa en la superficie al adsorberse, evitan el crecimiento de precursores de éstos ^{XIII}.

Los agentes humectantes o surfactantes modifican la tensión superficial, haciendo mojable o menos mojable una superficie y depende de eso la adherencia de burbujas formadas por la liberación de algún gas como, por ejemplo, el hidrógeno. Su principal función es evitar la aparición de poros o agujeros.

Los niveladores reducen progresivamente la porosidad de la superficie y lo hacen promoviendo la deposición de metal en las zonas profundas en lugar de los picos. A esta nivelación se le conoce como “nivelación verdadera o electroquímica”. Sin embargo, también se puede hacer prescindiendo de aditivos llamada “nivelación geométrica” que se hace con una distribución de corriente uniforme ^{XXXV}.

Hay dos tipos básicos en que se realiza la adsorción que son ^{XXXV}:

- *Quimisorción (o adsorción química)* en la que las fuerzas atractivas químicas de adsorción actúan entre la superficie y adsorbante, generalmente enlaces covalentes. Aquí hay una combinación química entre los dos donde los electrones son compartidos o transferidos.
- *Fisisorción (o adsorción física)* en la que las fuerzas físicas de adsorción como Van der Waals o fuerzas electrostáticas, actúan entre ellos y no hay compartición ni transferencia de electrones.



En la industria se conocen dos tipos de aditivos^{LI}:

- *Abrillantadores tipo I.* Son compuestos orgánicos que funcionan como inhibidores de crecimiento y se adsorben en las protuberancias para favorecer el crecimiento en las zonas profundas.
- *Abrillantadores tipo II.* Son compuestos inorgánicos que se descomponen en elementos atómicos (así como B, C, N o P) que se van a ir a las fronteras de granos para impedir el crecimiento de los mismos y así abrillantarlos.

Según la información brindada de los aditivos por el proveedor, la función de los aditivos es la siguiente:

- Aditivo Nisol Wetter®. Funciona como humectante para evitar o disminuir la aparición de poros.
- Aditivo Ultralight MTTO®. Es una ayuda extra para el brillo y la nivelación del recubrimiento.
- Aditivo Ultralight Carrier®. Permite mantener el nivel de los agentes primarios (Ni, Co y B) e incrementar la tolerancia de la solución a altos niveles de agente de brillo.

1.3.4.3 ELECTRODO DE DISCO ROTATORIO

Hay muchas teorías que caracterizan la utilización del disco rotatorio, pero no es el objetivo principal en este trabajo, por lo que sólo se agrega esta parte como breve explicación de su principal razón para su uso en el sistema.

La utilización de condiciones hidrodinámicas brinda beneficios, entre los cuales los más importantes son:

- ⊗ Renovación constante de la solución en la zona cercana al electrodo
- ⊗ Evitar que exista una obstrucción de la superficie del electrodo a causa de burbujas de gas, obligando a escapar el gas
- ⊗ Tener una uniformidad del transporte de materia
- ⊗ Prevenir que exista un gradiente elevado a causa de la diferencia de concentración de las especies entre el seno de la superficie y la zona cercana al electrodo
- ⊗ Disminuir la capa de difusión

Una explicación más detallada de la utilización de este disco en sistemas experimentales, así como sus ventajas y desventajas, se encuentra en el estudio del “*estado del arte*” que publicó NACE (National Association of Corrosion Engineers) (Ver Normas y Referencias usadas en el arreglo del sistema para su estudio).



En los mecanismos que involucran transporte de masa, existen números que son factores para la evaluación o caracterización del sistema. Entre ellos está el número de Reynolds, que principalmente es utilizado para saber qué tipo de régimen tiene el movimiento de un fluido, es decir, si es un régimen laminar o un régimen turbulento. Este movimiento está definido por la relación que existe entre las fuerzas viscosas y las fuerzas inerciales presentes, que harán que se retarde o no un fluido^{XLIX}.

La rotación debe tener un valor que logre que la convección forzada le gane a la natural y que al mismo tiempo no provoque turbulencia, que se traduzca en vórtices. El eje en el que rota el electrodo provoca un movimiento que hace que el electrolito sea empujado hacia arriba verticalmente, yendo hacia el centro del electrodo de disco rotatorio para después ser empujado hacia los lados.

El valor de Reynolds, para el caso de los discos se puede expresar en función de la velocidad angular por el radio al cuadrado entre la viscosidad cinemática^{XLIX}:

$$Re = r^2 \frac{\omega}{\nu}$$

La velocidad angular está expresada en radianes sobre segundo, la conversión de revoluciones por segundo a radianes por segundo, se realiza de la siguiente manera:

$$\left(100 \frac{rev}{s}\right) \left(2\pi \frac{rad}{rev}\right) = 628.31 \frac{rad}{s}$$

De acuerdo a la medición del área, con el micrómetro, se obtiene el valor del radio:

$$A = \pi r^2$$

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} = \sqrt{\frac{0.316 \text{ cm}^2}{\pi}} = 0.317 \text{ cm}$$

Es complicado determinar la viscosidad del electrolito. Sin embargo, se tienen 2 convenciones conocidas de rangos de valores para utilizar en los estudios, como son:

$$\triangleright 2 \frac{rev}{s} < \frac{\omega}{2\pi} < 100 \frac{rev}{s}$$

➤ O que el flujo laminar es en rotaciones menores a 1000 rpm.



Por ser el principal propósito de la utilización de disco rotatorio que el electrolito esté en movimiento, se eligieron como valores de rotación 100 y 200 rpm. Esto se decidió tomando como referencia las dos convenciones y lo conocido en la literatura o experiencias.

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

La caracterización es una manera en la que se obtiene mayor información a través de imágenes, composición química o topografía del recubrimiento, lo que permite un estudio más detallado. Existen diversas maneras para la caracterización, pero sólo usaremos las tres que se describen a continuación.

1.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

La microscopia óptica es una de las técnicas más usadas, permite observar objetos de estudio a un mayor aumento que el ojo humano. Sus principales componentes son:

- 1) *Lente objetivo*: forma la primera imagen del objeto aumentada e invertida.
- 2) *Lente ocular*: amplifica la imagen de la lente objetivo pero no la invierte.
- 3) *Condensador*: concentra los rayos de luz sobre la muestra.
- 4) *Diafragma*: regula la cantidad de luz.

Por lo tanto, la imagen que se observa está invertida con respecto a la original. La principal desventaja es que no se puede estudiar con detalle las muestras.

1.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido se diferencia del óptico en que el barrido de la muestra se hace con un haz de electrones al interactuar con ella se generan varios tipos de señales (como electrones secundarios, retrodispersados, etc.) que son finalmente recolectados por un detector específico para finalmente producir la imagen en la pantalla ^{xx}.

Los electrones secundarios son generados al interactuar un electrón del haz primario con otro que se encuentra en los átomos de la muestra y lo saca de su órbita con cierta energía cinética. Brindan información principalmente sobre la topografía de la muestra.

Los electrones retrodispersados se producen cuando un electrón del haz primario interactúa con el núcleo de un átomo y lo rebota sin pérdida de energía. Brindan información principalmente de la composición química.



Entre las principales ventajas que brinda esta técnica, están las tres siguientes^{xx}:

- Aumento

Aumento (mín-máx)	Microscopio
10x – 300,000x	MEB
10x – 2000x	MO

- Límite de resolución

Es la capacidad de distinguir entre dos puntos pequeños, adyacentes y cercanos en un objeto en foco; es decir, que se ven como dos puntos separados.

Límite de Resolución	Microscopio
0.01 μm (10nm)	MEB
1 μm (0.001mm)	MO

- Profundidad de campo

Es la distancia entre dos planos en relación con un objeto en foco, esto permite que un objeto se pueda mostrar a diferentes niveles de profundidad dando el efecto tridimensional a las imágenes.

1.5 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las técnicas electroquímicas son pruebas realizadas con una perturbación mediante la introducción de corriente o potencial para generar una respuesta (en corriente o potencial) que será estudiada, obteniendo información valiosa acerca del sistema. Estas mediciones son asociadas a la actividad de especies iónicas.



1.5.1 VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (VC)

La voltamperometría es una técnica electroquímica que se lleva a cabo aplicando un sobrepotencial para obtener una respuesta en corriente, la cual se registra en función del potencial aplicado, que recibe el nombre de voltagrama (figura 7). Cuando se hace una variación del potencial haciendo que regrese al valor original se realiza un ciclo y toma el nombre de voltamperometría cíclica. Si se realiza un medio ciclo; es decir sin regreso al potencial inicial puede ser llamada Curva de polarización. También existen otras variaciones en cuanto al barrido, siendo de una forma diferente a la lineal.

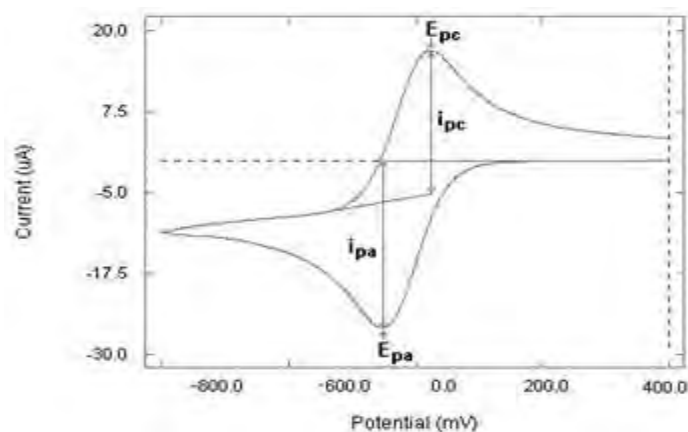


Figura 7 Ejemplo de Voltagrama

Esta técnica es muy importante en el campo de la electroquímica analítica, al ser su principal aplicación el estudio de la reacción de interés, como oxidación o reducción, que se llevan a cabo con la evidencia de la formación de picos en el voltagrama, por eso las partes más generales para su interpretación son los marcados en la figura 8.

Esta técnica la realiza un aparato llamado potenciostato, que aplica un potencial al electrodo de trabajo con respecto al de referencia, variándolo linealmente con el tiempo y registrando la respuesta en corriente.

1.5.2 CRONOPOTENCIOMETRÍA

En la técnica cronopotenciométrica se mantiene constante la corriente y el voltaje se convierte en una función del tiempo que va a ser registrada como E vs t . Se puede ver como una técnica semejante a la OCV, sólo que esta última se lleva a cabo en modo OFF y la cronopotenciometría en modo ON (es decir con paso de corriente).

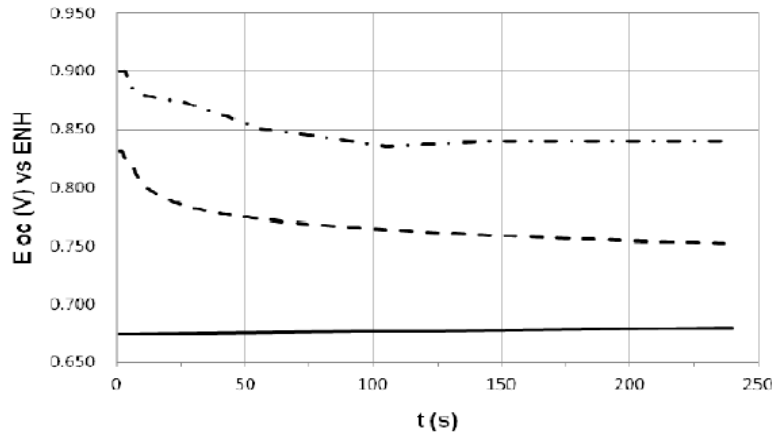


Figura 8 Ejemplo de cronopotenciometría



2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta parte se describe la experimentación llevada a cabo para el estudio del recubrimiento de la aleación bajo diferentes concentraciones de los aditivos. Como parte adicional se incluyen las pruebas realizadas para estudiar la influencia de los elementos en la aleación. También se detallan los equipos utilizados, los procedimientos de las técnicas, materiales y reactivos.

2.1 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO

La concentración de los reactivos en la solución utilizada como electrolito (tabla 3), está basada en los datos proporcionados por la empresa MAM Tecnologías anticorrosivas®.

Compuesto	Concentración (M)
NiSO₄·7H₂O	0.9470
NiCl₂·6H₂O	0.2813
CoSO₄·7H₂O	0.0938
H₃BO₃	0.5000
DMAB	0.0125

Para el estudio de la contribución elemental (Ni, Co, Ni-Co y Ni-Co-B), se utilizaron cuatro baños, utilizando la misma composición de la tabla 3 de cada elemento.

- Baño 1: Sólo níquel (NiSO₄·7H₂O y NiCl₂·6H₂O)
- Baño 2: Sólo cobalto (CoSO₄·7H₂O)
- Baño 3: níquel y cobalto (NiSO₄·7H₂O, NiCl₂·6H₂O y CoSO₄·7H₂O)
- Baño 4: níquel, cobalto y boro (NiSO₄·7H₂O, NiCl₂·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, H₃BO₃ y DMAB)

El procedimiento para preparar la solución de electrolito fue el siguiente:

- 1) Se pesó en la balanza analítica (marca *OHAUS*®) la cantidad indicada, según la tabla 3, de cada compuesto.
- 2) Se sirvió en un vaso de precipitado 60 mL de agua desionizada y se calentó a 45°C.
- 3) Se le añadió primero el H₃BO₃, por ser el que se disuelve más lento y con mayor temperatura.



- 4) Se añadió el DMAB, el cual es soluble en solución acuosa.
- 5) Se añadió la sal de cobalto y se esperó a que se disolviera.
- 6) Se bajó la temperatura a 35°C (al ya no ser necesaria).
- 7) Se añadió las sales de níquel y se esperó a que se disolvieran.
- 8) Se vació la solución en un matraz aforado de 100 mL, dejándolo enfriar un poco colocándolo dentro de un vaso de precipitado con agua fría para después llevarlo al aforo hasta 100 mL.

Para el caso de la solución electrolítica con aditivos, se agregó un paso más:

- 9) Después de aforar, se añadió la cantidad indicada (en μL) de cada aditivo para los baños, usando una micropipeta *Eppendorf Reference*®.

2.2 SISTEMA DE TRABAJO

El sistema utilizado (figura 9) fue el arreglo de tres electrodos para la evaluación potenciodinámica, el cual es muy conocido y funciona de la siguiente manera:

- ▶ El electrodo de trabajo (ET) es donde se va a llevar a cabo la reacción de interés y debe de cumplir con las características de ser plano, poseer un disco de naturaleza inerte y un diámetro conocido. En este caso es el cátodo.
- ▶ El electrodo de referencia (ER) y permite conocer el valor de potencial al que ocurre el proceso estudiado y debe cumplir con tener un potencial constante y conocido.
- ▶ Contra electrodo (CE, o auxiliar) que ayuda a cerrar el sistema (en este caso, es el ánodo aportando la cantidad de iones de níquel consumidos en el cátodo).

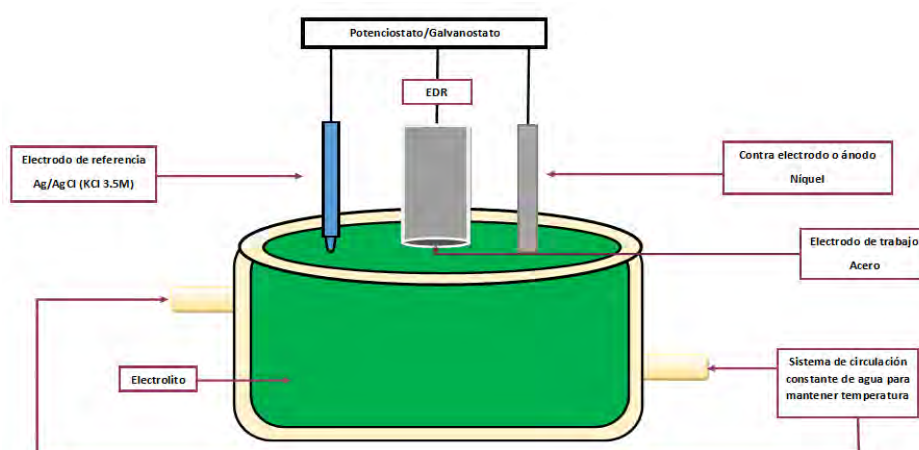


Figura 9 Sistema de trabajo utilizado

El electrodo de trabajo es un disco de electrodo rotatorio (o por sus siglas en inglés, EDR) con una superficie expuesta, aproximadamente de 0.316 cm^2



(medida con un micrómetro *Fowler*®), de acero inoxidable que está rodeada por una pared de teflón, como se muestra en la figura 10 y son llamadas puntas de trabajo.



Figura 10 Puntas de Acero usadas como Electrodo de trabajo

2.3 EQUIPO UTILIZADO PARA LA EXPERIMENTACIÓN

El equipo con el que se realizaron todas las experiencias fue un *Potenciostato/Galvanostato BioLogic VSP*® (figura 11), que cuenta con una interfase “*Booster*” *VMP3*® (que es utilizado para ensayos en los que se requiere mayor corriente).



Figura 11 Potenciostato/Galvanostato BioLogic

Anteriormente los equipos no eran computarizados, dificultando un poco la toma de datos del usuario pero el avance de la tecnología ha modificado esto para que mediante la utilización de software se registren directamente las mediciones. Un ejemplo de esta nueva herramienta es el software llamado *EC-Lab V10.40* (figura 12), el cual fue usado y genera al momento el gráfico de la prueba que se está haciendo, también brinda facilidad en el manejo de datos como cambiar los ejes y sus unidades.

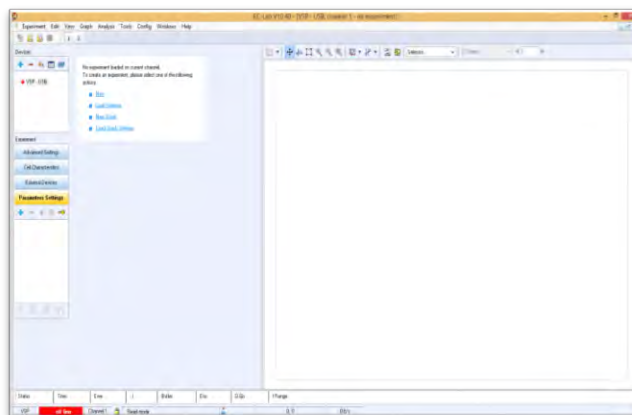


Figura 12 Pantalla inicial del Software EC-Lab

Para las experiencias fue significativo contar con condiciones hidrodinámicas controladas, usando un electrodo de disco rotatorio (comúnmente conocido por sus siglas en inglés RDE) para introducir flujo al sistema. Al tener en agitación constante la solución se puede mantener una concentración homogénea alrededor del electrodo, evitando problemas de caída de concentración que provocarían un aumento de la capa difusiva. En la figura 13 se muestra el controlador de velocidad de rotación para electrodo marca *Pine Research Instrumentation*®, el control de la velocidad puede hacerse de forma manual en el panel que se encuentra en la parte superior derecha del dispositivo o se ajusta directamente en el software al programar la prueba.

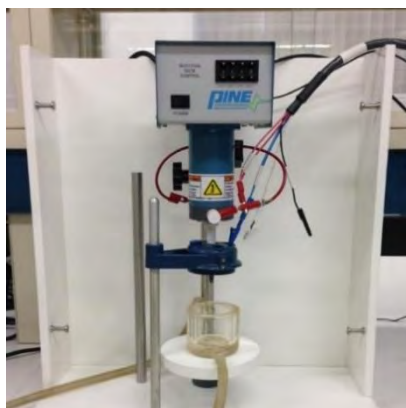


Figura 13 Sistema de rotación PINE.

Otro factor importante a controlar fue la temperatura porque tiene gran influencia en la cinética de los procesos y en las reacciones de interés, se controló para trabajar en una zona limitada. Se utilizó un baño termostático de la marca *HAAKE*® que se muestra en la figura 14, que realizó la función de mantener la temperatura constante durante la experimentación gracias al sistema de recirculado con que cuenta la celda de vidrio (figura 13).



Figura 14 Baño termostático HAAKE.

A continuación, se muestra una fotografía de todos los equipos antes mencionados que fueron utilizados en la experimentación (figura 15).

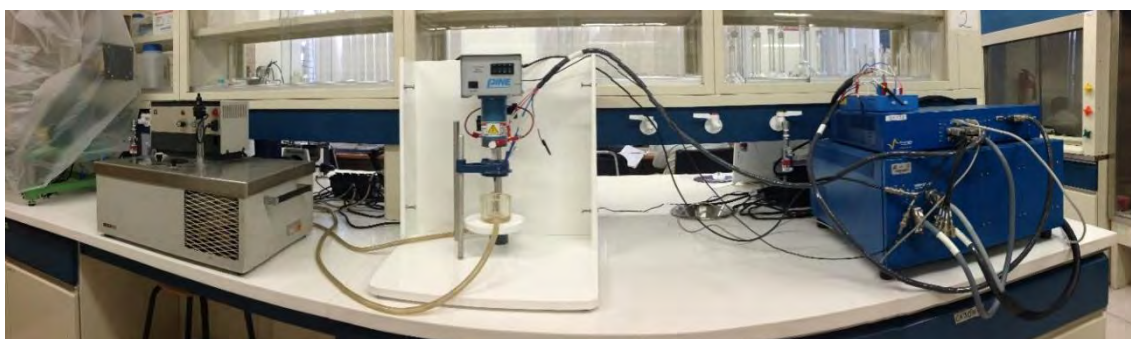


Figura 15 Visión panorámica de los equipos utilizados

Los equipos para medición fueron los siguientes:

Una balanza analítica marca *OHAUS* (figura 16), la cual tiene una capacidad de 220 g y una precisión de medición de 0.0001 g. Se utilizó para pesar las sales utilizadas para la preparación de los electrolitos y para pesar las puntas antes y después del depósito.

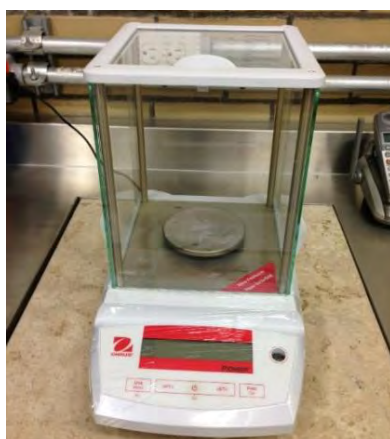


Figura 16 Balanza analítica marca OHAUS



Un medidor de pH marca *Thermo Scientific* (figura 17), modelo *Orion Versastar*. Este pHmetro cuenta con un sensor que, al mismo tiempo de dar el valor de pH, mide la temperatura del sistema. Fue usado para la medición del pH de los electrolitos, para establecerlo en el valor indicado (fue calibrado con los estándares de 4, 7 y 10).

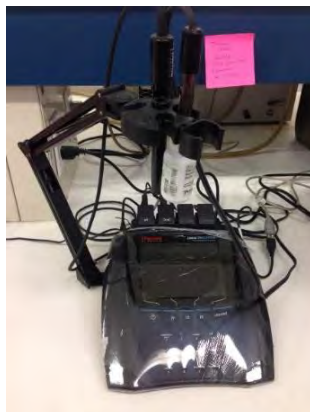


Figura 17 PH-metro marca *Thermo Scientific*

Un micrómetro digital marca *Fowler*, modelo *IP54*, (precisión ± 0.00005 pulgadas/ ± 0.001 mm). Se utilizó para la medición del diámetro de las puntas y establecer el valor de la densidad de corriente, el cual está dado en términos de corriente entre área.



Figura 18 Micrometro digital marca *Fowler*

2.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN (CATÓDICA)

La razón por la que se realizaron curvas catódicas al inicio de la experimentación fue porque es una técnica que brinda información importante, que en este caso es la modificación del voltaje en función de los elementos presentes en el electrolito (Ni, Co, Ni-Co o Ni-Co-B) y el efecto de la variación de rotación del ET (rpm) para alcanzar la corriente deseada. En este caso es una técnica no destructiva porque es catódica, pero puede provocar desprendimiento de hidrógeno y reducción de oxígeno.



Todos los diagramas que se presentan están referidos a la densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$), en función del potencial (mV), para coincidir en unidades con el dato proporcionado por la empresa de $-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$.

Todas las pruebas se realizaron únicamente con barrido catódico y la razón es porque es la zona de interés al estar trabajando con recubrimientos y no se requería una caracterización completa, como cuantificar los picos anódico y catódico. El barrido catódico se hizo de 0 a -1.2 V con una velocidad de barrido de 20 mV/s (tomando de la literatura) y se realizaron por “*triplicado*” para verificar su reproducibilidad.

Para el estudio de la contribución de los elementos se establecieron las condiciones que aparecen en la tabla 4, que son con base en la operación de la empresa MAM®.

Tabla 4 Condiciones experimentales de Voltamperometría Cíclica					
Elemento en solución (g/L)	T (°C)	pH	Agitación (rpm)	Intervalo de polarización (V)	Velocidad de barrido (mV/s)
Níquel (72.1135)	35.6±0.2	3.9±1	0	0 a -1.2	20
			100		
			200		
Cobalto (5.5279)	35.6±0.2	3.9±1	0	0 a -1.2	20
			100		
			200		
Níquel y Cobalto (72.1135 y 5.5279)	35.6±0.2	3.9±1	0	0 a -1.2	20
			100		
			200		
Níquel, Cobalto y Boro (72.1135, 5.5279 y 5.5406)	35.6±0.2	3.9±1	0	0 a -1.2	20
			100		
			200		

Se pretendía incorporar el número de Reynolds como dato en las condiciones experimentales, pero debido a que depende de variables que son complicadas de determinar, como viscosidad, sólo se hace referencia a él en la sección 1.3.4.3 de Electrodo de disco rotatorio.

2.5 CRONOPOTENCIOMETRÍA

Adicionalmente se realizaron pruebas de cronopotenciometría, con los mismos valores de temperatura, agitación y pH, los cuales aparecen en la tabla 5.



Tabla 5 Condiciones para la primera parte de la cronopotenciometría						
Elemento en solución	T (°C)	pH	Agitación (rpm)	Tiempo (s)	Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$)	Corriente aplicada (mA)
Níquel (72.1135)	35.6±0.2	3.9±1	0	900	-200	-6.311
			100			
			200			
Cobalto (5.5279)	35.6±0.2	3.9±1	0	900		
			100			
			200			
Níquel y Cobalto (72.1135 y 5.5279)	35.6±0.2	3.9±1	0	900		
			100			
			200			
Níquel, Cobalto y Boro (72.1135, 5.5279 y 5.5406)	35.6±0.2	3.9±1	0	900		
			100			
			200			

2.6 ADITIVOS

Se hicieron cronopotenciometrías usando el electrolito del baño 4, durante un tiempo de 1 hora con variaciones de concentración de aditivos (ver tabla 6), utilizando por separado cada aditivo para ver el efecto de cada uno y luego haciendo combinaciones para encontrar la dosificación adecuada de cada uno.

Tabla 6 Variación de concentración de los aditivos		
No. Solución	Aditivo	Cantidad (mL/L)
1A	Nisol Wetter	0.25
2A		0.5
3A		1
4A		1.5
5A		2
6A	Ultaight MTTO	0.025
7A		0.05
8A		0.1
9A		0.15
10A		0.2



11A	Ultralight Carrier	0.625
12A		1.25
13A		2.5
14A		5
15A		7.5

Las siguientes pruebas se realizaron usando el electrolito del baño 4, durante un tiempo de 1 hora, haciendo combinaciones de los aditivos Nisol Wetter y Ultralight Carrier (tabla 7), en los que se presentaron cambios perceptibles.

	Nisol Wetter	Ultralight Carrier
No. Solución	Cantidad (mL/L)	Cantidad (mL/L)
1B	0.25	2.5
2B	0.5	7.5
3B	1.5	1.25
4B		7.5

Finalmente se realizaron pruebas en las que estuvieran presentes los tres aditivos en el electrolito del baño 4, durante un tiempo de 1 hora, usando las cantidades seleccionadas de cada aditivo en las pruebas anteriores, para buscar las mejores combinaciones y hacer una caracterización final con ayuda del MEB. Estas últimas combinaciones se muestran en la tabla 8.

	Nisol Wetter	Ultralight Carrier	Ultralight MTTO
No. Solución	Cantidad (mL/L)	Cantidad (mL/L)	Cantidad (mL/L)
1C	0.25	2.5	0.05
2C	0.25	5	0.05
3C	0.5	2.5	0.05
4C	0.5	5	0.05
5C	0.5	5	0.1



2.6.1 CÁLCULO DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE

La eficiencia de corriente se calculó para saber cuál es la corriente que se ocupa para el proceso.

$$m_{teo} = \frac{I * t * masa\ faradaica}{No.\ equivalentes * F}$$

$$\%Eficiencia\ de\ corriente = \frac{m_{exp}}{m_{teo}} * 100$$

La m_{exp} es el dato que se obtuvo al pesar el recubrimiento en la balanza analítica.



3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las pruebas realizadas junto a una breve explicación de ellos.

3.1 CONTRIBUCIÓN DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS DE LA ALEACIÓN TERNARIA

A continuación, en las figuras 19-26 se muestran las curvas catódicas de las pruebas con Ni, Co, Ni-Co y Ni-Co-B. Así como las fotografías de los depósitos.

En términos industriales, un punto primordial es la relación beneficio-costos que se refiere a gastar lo mínimo teniendo un producto de calidad. En este caso, los recubrimientos se realizan en un valor fijo de $-0.02 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ (dato que se tomó de la empresa, el cual, consideran como valor óptimo de electrodeposición) en términos de densidad de corriente, siendo lo importante reducir lo más posible el gasto; es decir, el consumo de energía (kiloWatt por hora). Un kW puede estar dado por el producto de la corriente "I" (A) por el potencial o sobrepotencial "E" (V), entre 1000. Por esta relación, las curvas de polarización catódica se interpretan de la siguiente manera: el valor fijo que conocemos es la densidad de corriente (eje de las y), así que como marcan las líneas con guiones, que aparecen intersectando las curvas, se lee el valor de potencial (eje x) con el que se obtiene ese valor de densidad de corriente como respuesta. Esto es importante de mencionar al inicio de los análisis porque numéricamente indicaría que los potenciales al ser negativos, los mayores potenciales se tendrán del lado derecho y los menores del lado izquierdo. Sin embargo, las curvas están referidas a un potencial de equilibrio que se fija como cero y de ahí se polariza cierta cantidad, por lo tanto, entre más lejos este el valor del potencial del cero es un mayor sobrepotencial; o sea los sobrepotenciales mayores son los de la izquierda y los menores son los de la derecha.

En la figura 19, las gráficas tienen el mismo comportamiento sin importar la velocidad de rotación del electrodo que se usó. En la zona de interés la diferencia es casi imperceptible para 0 y 100 rpm, ésta diferencia se logra ver sólo realizando una ampliación. La mayor diferencia se tiene al usar una velocidad de 200 rpm, donde se utiliza el menor sobrepotencial.

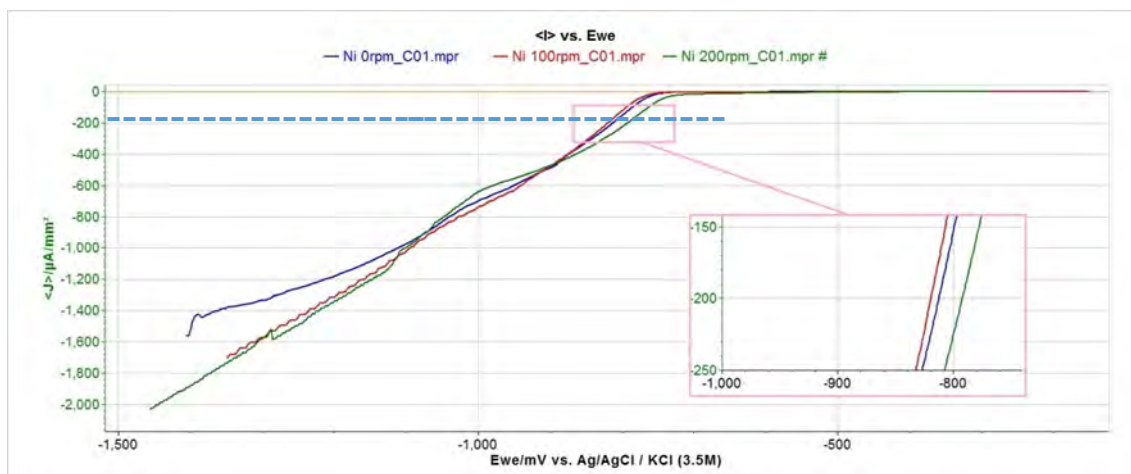


Figura 19 Curva catódica de níquel con velocidad de barrido de 20mV/s, con ampliación en la zona de interés -200 $\mu A/mm^2$

Con ayuda de la tabla 9, la variación de cada velocidad de rotación se hace más clara al cuantificar cada valor del potencial en el punto de la densidad de corriente deseada. La diferencia de sobrepotencial entre 100 y 200 rpm es de 28 mV, mientras que entre 0 y 200 rpm es de 21 mV. Todos los valores de potencial están referidos al electrodo plata/cloruro de plata.

Tabla 9 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para níquel		
Rotación (rpm)	Densidad de corriente ($\mu A/mm^2$)	Potencial (mV)
0	-200	-813
100		-820
200		-792

Para realizar las curvas presentadas se polarizó hacia el lado catódico, teniendo como consecuencia la formación de una película, que es lo que se comparó en esta primera parte de los resultados para la contribución de los elementos. Los depósitos se muestran en la figura 20, en el caso de 0 y 200 rpm se mostró una falta total de adherencia entre el sustrato y el depósito, por lo cual sólo se presentan los depósitos desprendidos. Para 100 rpm la adherencia fue mejor, quedando el depósito como se observa en la figura. El valor de 100 rpm muestra un efecto favorable para que el depósito se quede adherido y se hace de forma homogénea, adquiriendo la capa una forma de escamas.

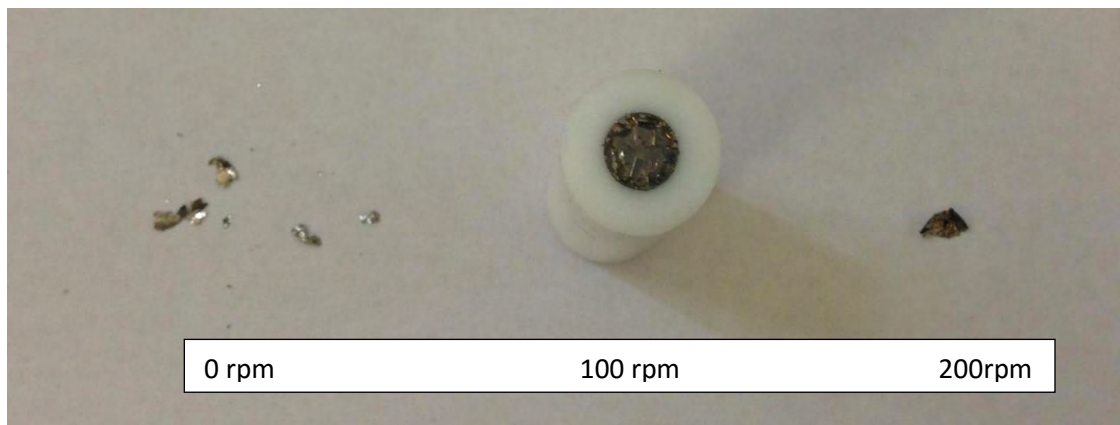


Figura 20 Fotografía de depósitos después de la prueba potenciodinámica con níquel

Con el cobalto, la curva catódica de la figura 21 es más clara, se observa el cambio brusco al introducir condiciones hidrodinámicas al sistema; es decir, aquí sí hay difusión. Cuando el sistema está estático se utiliza un mayor sobrepotencial, como nos muestra el desplazamiento de la gráfica en color azul que corresponde a esa condición. Con valores de 100 y 200 rpm tiene un comportamiento muy similar, aunque ya en la zona de interés se muestra una muy pequeña diferencia en la que empieza a ser mayor el sobrepotencial para la gráfica de 200 rpm.

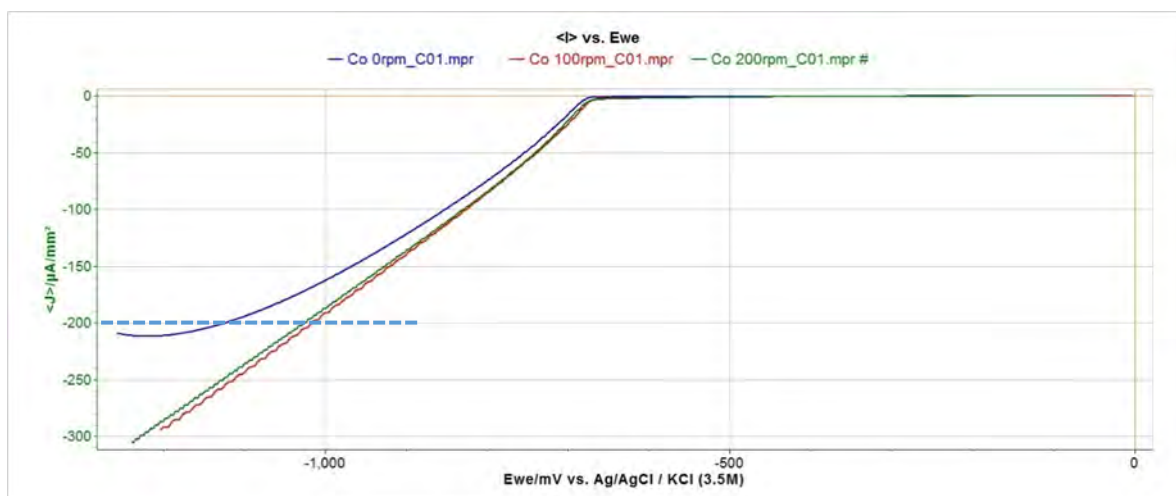


Figura 21 Curva catódica de cobalto con velocidad de barrido de 20mV/s

Con los valores de la tabla 10, es muy fácil notar el cambio brusco que se genera al hacer girar el electrodo de trabajo. Este cambio brusco para 100 y 200 rpm (con respecto a 0 rpm) es una disminución de potencial de 110 y 103 mV, respectivamente. Entre 100 y 200 rpm la diferencia entre sobrepotencial necesario para obtener $-200 \mu A / mm^2$, teniendo el menor valor de potencial a 100 rpm.



Rotación (rpm)	Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$)	Potencial (mV)
0	-200	-1128
100		-1018
200		-1025

En el caso particular de cobalto, fue difícil analizar los depósitos de las puntas, que se muestran en la figura 22, a causa de su tonalidad y aspecto. Estos depósitos son de una tonalidad rosa y blanca alternada, que da la apariencia de depositarse por zonas. Para el caso de 100 y 200 rpm tiene una tonalidad más rosa por lo que se ven más oscuros en la figura. Los tres depósitos presentan superficies uniformes.

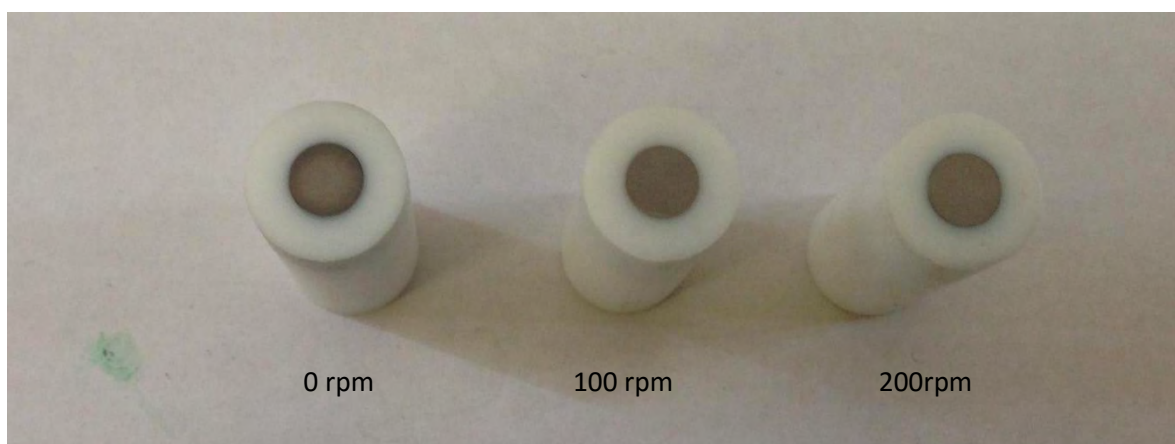


Figura 22 Fotografías de las puntas después de la prueba potenciodinámica con cobalto

La combinación de níquel y cobalto en el electrolito desplaza las gráficas a la derecha. En el detalle que aparece en la gráfica, se nota claramente que los potenciales en la zona de interés están alrededor de -800 mV. El comportamiento de la gráfica se asemeja a la de níquel solo, porque aquí ya se nota un cambio brusco al hacer girar el electrodo como en el caso de cobalto solo. Es decir, aquí predomina el comportamiento del níquel.

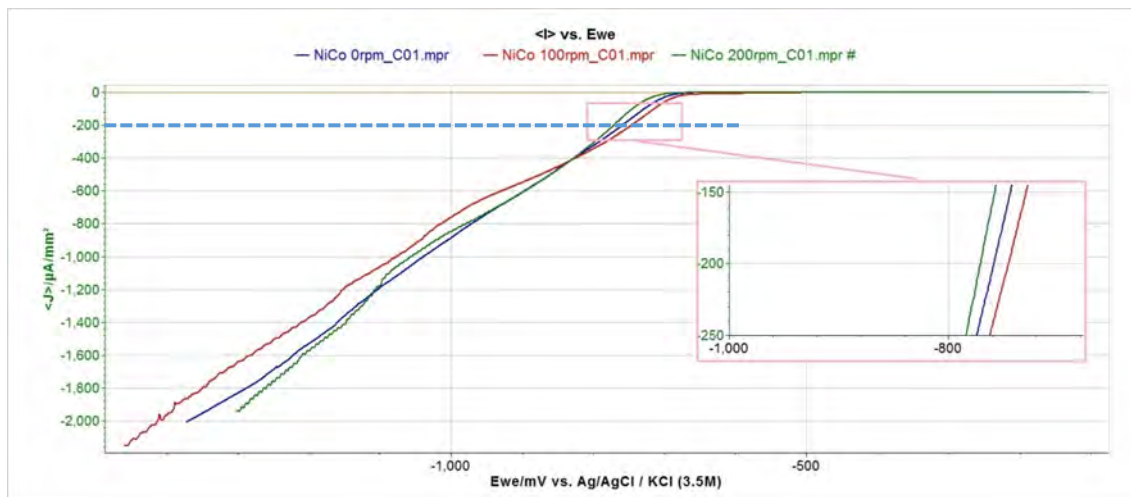


Figura 23 Curva catódica de níquel-cobalto con velocidad de barrido de 20mV/s, con ampliación en la zona de interés -200 $\mu A/mm^2$

Los valores de sobrepotencial aquí son más parecidos entre ellos, el de mayor potencial es a 200 rpm y el de menor potencial es 100 rpm. La diferencia entre 0 y 200 rpm es 12 mV, mientras que entre 100 y 200 rpm es de 25 mV.

Tabla 11 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para níquel-cobalto

Rotación (rpm)	Densidad de corriente ($\mu A/mm^2$)	Potencial (mV)
0	-200	-759
100		-746
200		-771

Para 0 rpm, el depósito se desprendió en el centro y la orilla se quedó adherida al sustrato. Los depósitos de níquel-cobalto a 100 y 200 rpm (figura 24), con respecto a los anteriores (figuras 20 y 22), muestran una buena apariencia, un mejor acabado de color, forma más homogénea, formando láminas delgadas. En los tres casos, los recubrimientos se desprendieron, sin embargo, a 100 rpm se formó un depósito en capas, donde una parte se quedó adherida en el sustrato y otra parte se desprendió.

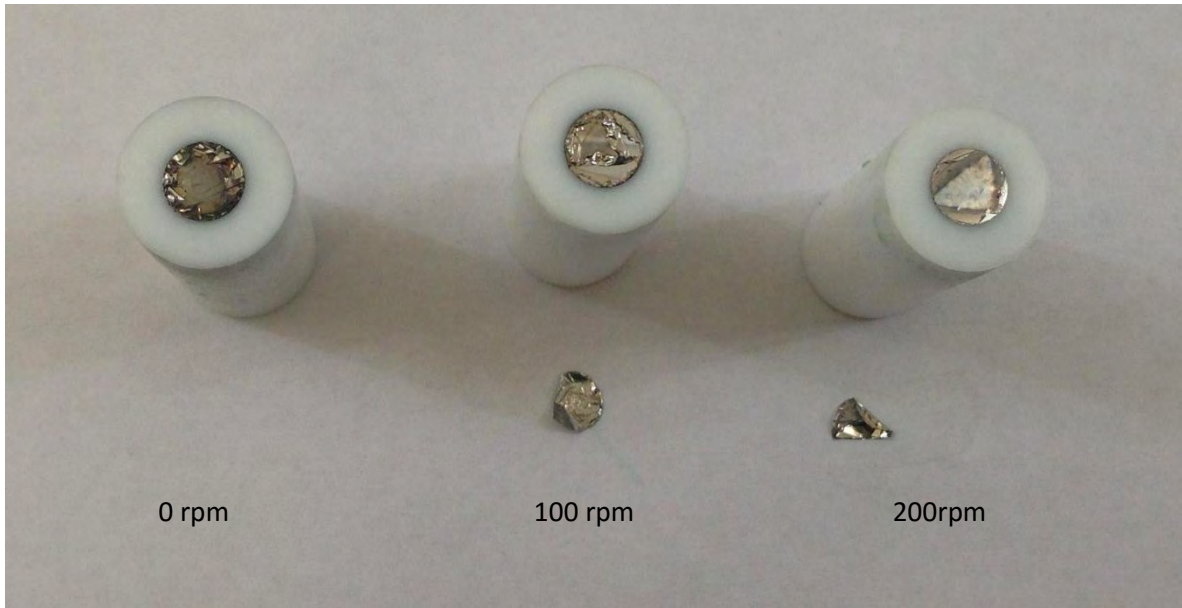


Figura 24 Fotografía de las puntas después de la prueba potenciodinámica con níquel-cobalto

De acuerdo con la figura 25, la introducción del boro en el electrolito traslada las gráficas hacia el lado izquierdo, con lo que se ocupa un mayor sobrepotencial que en el caso en que no hay presencia de boro. En la figura, el acercamiento que se hizo a la zona de interés fue crucial porque no se percibe diferencia entre los tres casos, al ser muy pequeña en el voltagrama completo.

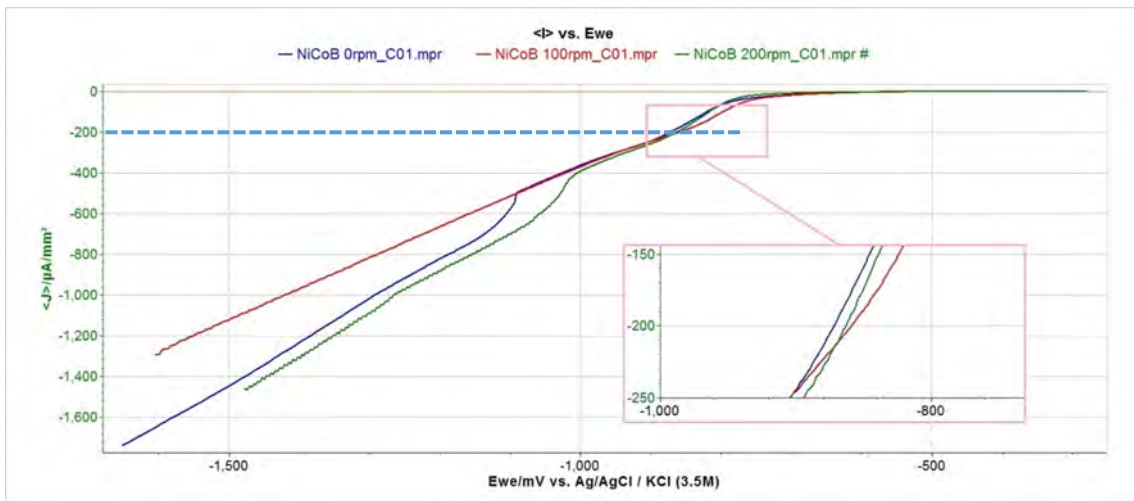


Figura 25 Curva catódica de níquel-cobalto-boro con velocidad de barrido de 20 mV/s, con ampliación en la zona de interés -200 $\mu A / mm^2$

Aquí se presenta la menor diferencia entre los sobrepotenciales necesarios para cada caso, siendo la mayor diferencia 13 mV, la cual se da entre 0 y 100 rpm. La de 200 rpm es la que queda en medio, con una diferencia de 4 mV con respecto a la de 100 rpm. El menor valor de sobrepotencial es a 100 rpm.



Tabla 12 Valores de potencial a la densidad de corriente deseada para níquel-cobalto-boro		
Rotación (rpm)	Densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$)	Potencial (mV)
0	-200	-872
100		-859
200		-863

Como se muestra en la figura 26, los depósitos con los tres elementos presentes ya adquieren esa tonalidad característica de la aleación Ni-Co-B. Esta vez, en los tres casos se presentaron capas de recubrimiento más homogéneas y con adherencia. Sin embargo, el depósito de la punta que se giró a 100 rpm mostró el mejor recubrimiento al tener la menor presentación de escamas, como en el caso de 200 rpm, y una adherencia total del depósito sin pérdida, a diferencia del caso de 0 rpm donde se perdió pequeñas partes como se ve en la fotografía.

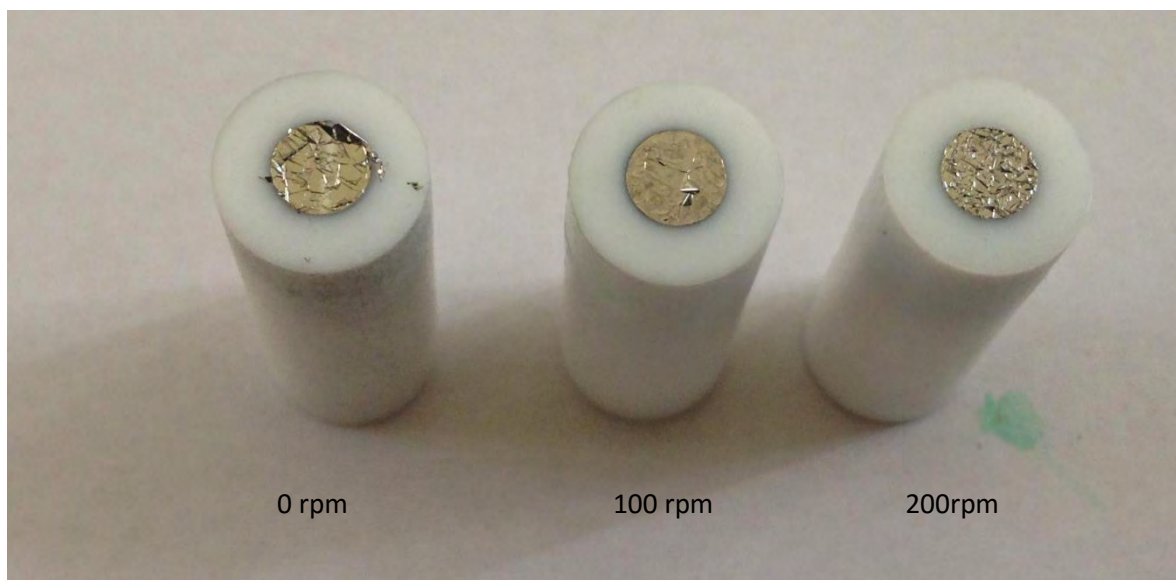
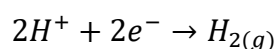


Figura 26 Fotografías de puntas después de prueba potenciodinámica con níquel-cobalto-boro

Las curvas en todos los casos, a excepción del caso en que el cobalto se encuentra solo, no mostraron un efecto significativo de la velocidad de rotación del electrodo en la disminución del voltaje consumido, para alcanzar la densidad de corriente deseada. Esto tiene que ver con la composición de la solución utilizada como electrolito, la cual contiene una alta concentración de los tres elementos. Lo anterior quiere decir que, al tener una gran concentración del elemento no hay una disminución importante de iones cercanos a la superficie del electrodo, esto no genera un gradiente de concentración entre la zona cercana al electrodo y la que se tiene en el seno de la solución. Cuando se produce una diferencia entre estas dos zonas se



incrementa el espesor de la capa de difusión. Otro efecto de este gradiente, es que, al no tener iones cercanos al electrodo de trabajo, se empiezan a transportar iones desde el seno de la solución a la zona cercana al electrodo y se hace por medio del mecanismo de convección seguido por el de difusión en la capa generada entre el electrodo y la solución. El mecanismo de difusión generalmente es muy lento, por lo que, en la mayoría de los casos, pasa a ser el mecanismo controlante del proceso. El mecanismo controlante se refiere a la etapa más lenta del proceso, que a su vez recae en la velocidad del proceso y es importante porque su modificación hará más o menos rápido el proceso. Por lo tanto, el mecanismo controlante en los cuatro casos es más activacional. Debido a los potenciales alcanzados y pH, es seguro que se llegó a desprendimiento de hidrógeno, mediante la siguiente reacción:



Esto puede fragilizar y desprender los depósitos, como parte de la evidencia se observó en el cátodo burbujeo. Utilizando la ecuación de Nerst:

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

La cual, a condiciones estándar (25°C y 1 atm), el aumento a 35.6°C no representa un cambio significativo por lo que se puede seguir tomando esta aproximación, cambia a la siguiente expresión:

$$E = 0 - \frac{0.059}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

De acuerdo a la ecuación de la producción de hidrógeno gas, la constante de equilibrio queda en términos de la presión parcial de hidrógeno (que podemos tomar como 1) y la concentración de H⁺ que representa el pH. Quedando como:

$$E = -\frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

Desarrollando y simplificando la ecuación, finalmente queda expresado el potencial en función del pH.

$$E = -0.059 \text{ pH}$$

Como se ha mencionado, el análisis era con respecto a lo requerido en la investigación que nos marca a la densidad de corriente como parámetro, por lo que la forma de presentar los datos fue como voltagrama teniendo la forma E (mV) vs i (μA/mm²). Sin embargo, si se observan los datos de forma presentada como curva de polarización, es más sencillo ver la evidencia de más reacciones involucradas durante el proceso.



A continuación, se muestran en las figuras 27 a 34, los cronopotenciogramas y las fotografías tomadas para los casos de modificación de elementos presentes en el electrolito. Para los cronopotenciogramas es el mismo análisis, el potencial que se requiere para mantener la corriente (A) o densidad de corriente ($\mu\text{A}/\text{mm}^2$) indicada, va a ser mayor o menor según la magnitud y no el signo del valor de potencial. Nuevamente la relación que rige es el producto de $I \cdot E$ (Watt).

En el cronopotenciograma para níquel que se muestra en la figura 27, observamos que el valor de potencial comienza mostrando diferencias entre los tres casos de 0, 100 y 200 rpm, pero con el paso del tiempo se estabilizan quedando muy cercanos los tres casos. Sin embargo, con los valores de la tabla 13 sabemos que el menor potencial se tiene a 100 rpm, que tiene un valor de -799 mV.

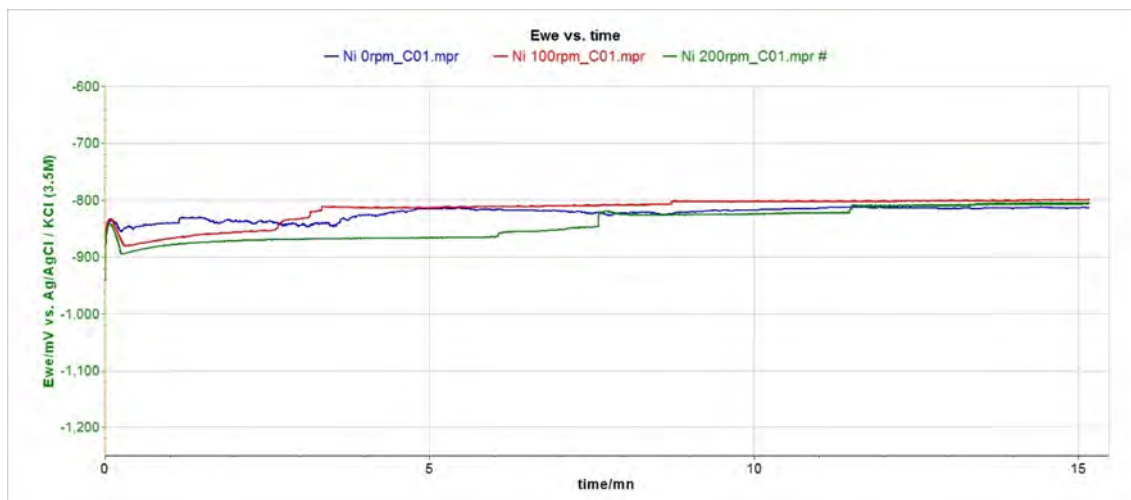


Figura 27 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de níquel con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo

Tabla 13 Valores de potenciales para CP de níquel, a los 15 minutos con $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$	
Rotación (rpm)	Potencial (mV)
0	-814
100	-799
200	-807

Los depósitos mostrados en la figura 28, nos muestran que a 0 rpm se obtiene un depósito opaco y adherido a la superficie de mala calidad, a 100 rpm se forman dos placas donde la capa más superficial tiene un mayor desprendimiento que la capa inferior, y a 200 rpm se forma un depósito en forma de placa homogénea, liso y brillante que queda desprendido casi



completamente. A partir de aquí, las fotografías presentadas de los depósitos (recubrimiento) están en condiciones óptimas y a un mayor tiempo, por el tipo de técnica (CP).



Figura 28 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para níquel, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$

En el caso del Cobalto se realizaron las pruebas sin y con rotación del electrodo de disco, pero no se incluye la prueba de 0 rpm en el cronopotenciograma (figura 29) porque se obtuvo un comportamiento que no ofrece información clara que enriquezca este trabajo. La variación entre los dos casos que se presentan, 100 y 200 rpm, es de alrededor de 90 mV. En realidad, la diferencia es pequeña para la duplicación de velocidad en la rotación del electrodo.

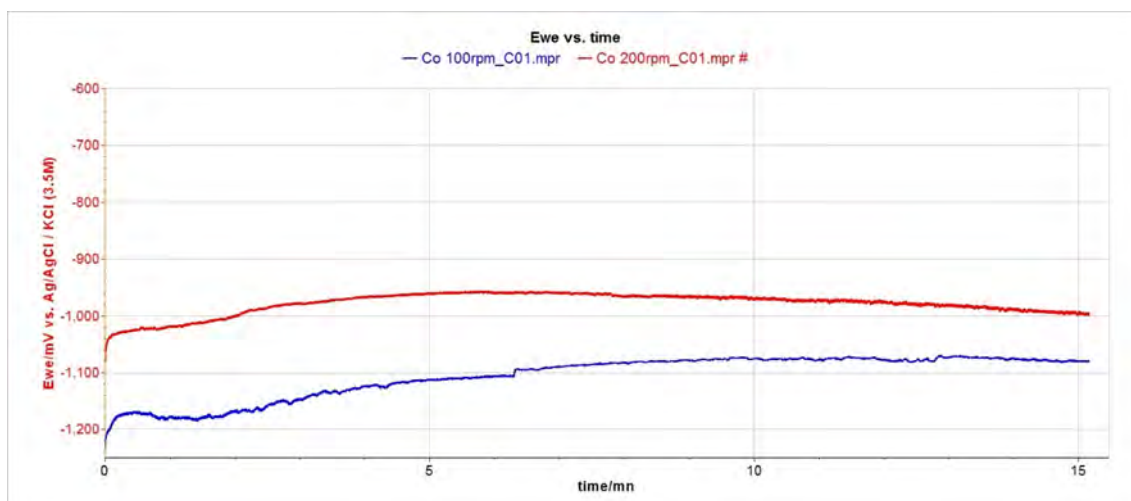


Figura 29 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de cobalto con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo

Tabla 14 Valores de potenciales para CP de cobalto, a los 15 minutos con $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$

Rotación (rpm)	Potencial (mV)
0	--
100	-998
200	-1079



En la figura 30, a 0 rpm se observa que la punta está muy oscura y se disolvió una parte de la superficie, lo cual puede estar relacionado con que hay una segunda o más reacciones catódicas; por ejemplo, al reducirse los H^+ a $H_{2(g)}$ se ocasiona un desbalance en el pH llevándolo a valores neutros y básicos. Esto implica que exista una cantidad importante de OH^- que reaccionen formando hidróxidos de los metales. La formación de hidróxidos de los metales involucra que se ocasione una desorción de los adiones (ion sin carga) haciéndoles cationes de nuevo (iones con carga) y puede explicar lo que se observó del metal disuelto. Para el depósito a 100 rpm se muestra que el recubrimiento está semi-adherido, mientras que, para 200 rpm el recubrimiento se encuentra desprendido. También se puede distinguir que, para el recubrimiento a 100 rpm, la capa del depósito es completa y sin huecos, mientras que para el recubrimiento a 200 rpm, se observan zonas en la capa sin depósito, es decir huecos u orificios.

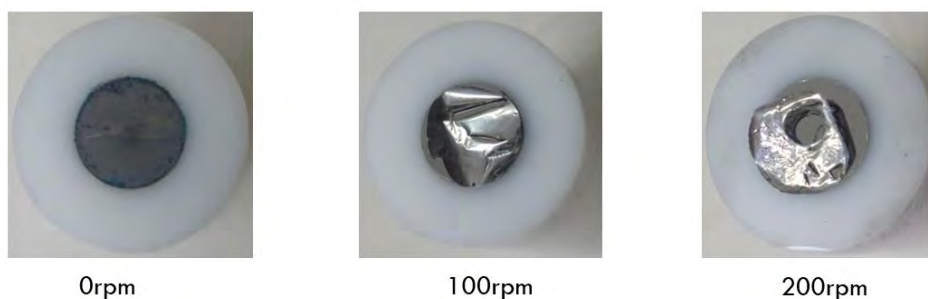


Figura 30 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para cobalto, 15 minutos a $i = -200 \mu A/mm^2$

Para la combinación de níquel-cobalto, los cronopotenciogramas de la figura 31 presentan un comportamiento más parecido al caso del níquel, que después de un tiempo se estabilizan y terminan en un valor muy cercano. Como se presenta en la tabla 15, la mayor variación entre ellas es 5 mV. Los valores de potencial de 100 y 200 rpm son los más cercanos. La concentración de níquel es mayor, estando presente 72.1135 g/L de Ni^{2+} a comparación del cobalto que se encuentra en 5.5279 g/L de Co^{2+} .

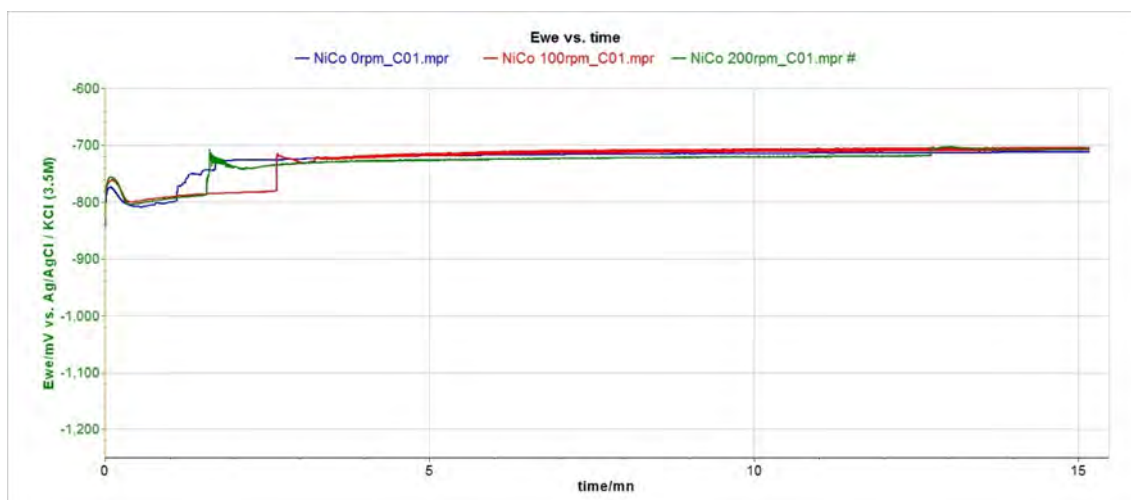


Figura 31 Cronopotenciograma a $i = -200 \mu A/mm^2$ de níquel-cobalto con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo



Tabla 15 Valores de potenciales para CP de níquel-cobalto, a los 15 minutos con $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$

Rotación (rpm)	Potencial (mV)
0	-712
100	-708
200	-707

En la figura 32, se muestran los recubrimientos Ni-Co, los cuales presentaron una mejor tonalidad, pero más delgados, por lo que se empiezan a ver arrugados, más en el caso de 200 rpm. En éstos tres casos, la diferencia en el depósito es muy poca, pero se podría decir que es más homogéneo el depósito en el caso de 100 rpm.

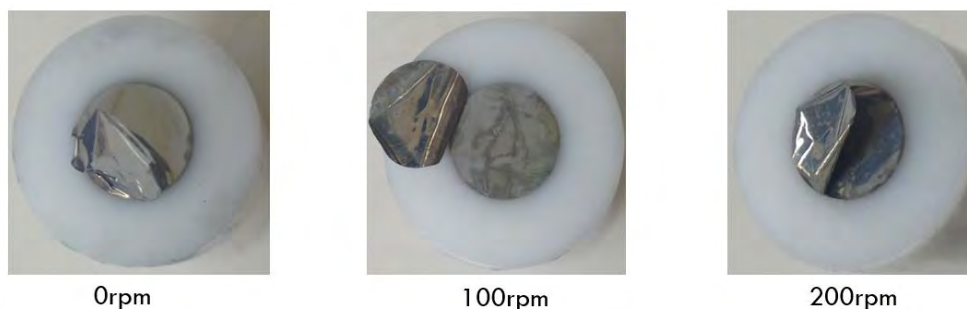


Figura 32 Fotografías de las puntas después de la prueba de CP con níquel-cobalto, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$

En los casos de los cronopotenciogramas de depósito de níquel (figura 27) y de níquel-cobalto (figura 31), después de 15 minutos, el valor del potencial para 0, 100 y 200 rpm, termina siendo prácticamente el mismo. Cuando se introduce el boro en el electrolito, después de 15 minutos, el valor del potencial para 0, 100 y 200 rpm es diferente. Para 0, 100 y 200 rpm el potencial es de -793 mV, -827 mV y -864 mV, respectivamente, como aparece en la tabla 16. Lo anterior nos indica que el menor valor de potencial se tiene con 0 rpm y el mayor con 200 rpm. Lo anterior se muestra en la figura 33. La función del ácido bórico es la de ser un buffer para mantener el pH aproximadamente en 3.96.

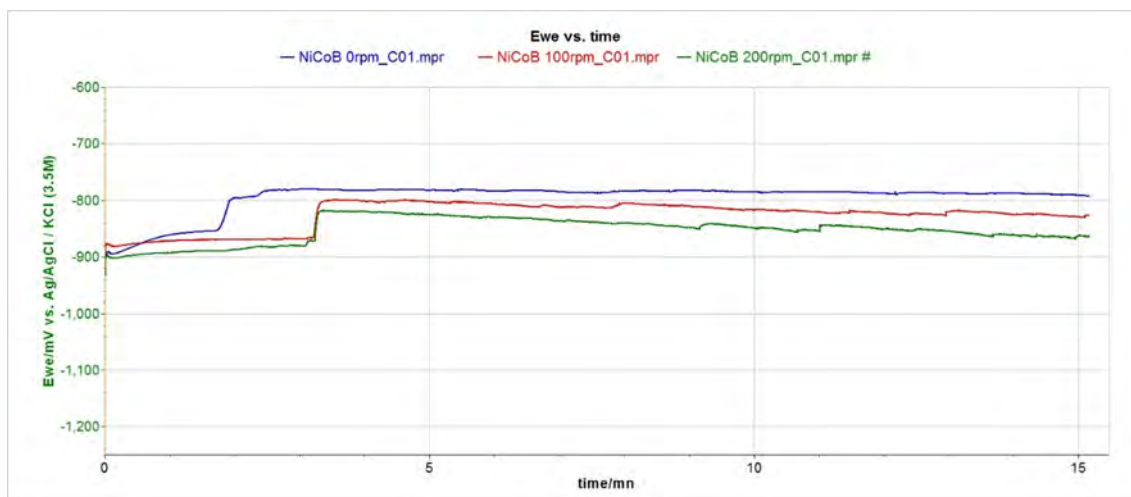


Figura 33 Cronopotenciometría a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ de níquel-cobalto-boro con diferentes rotaciones del electrodo de trabajo

Tabla 16 Valores de potenciales para CP de níquel-cobalto-boro, a los 15 minutos con $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$

Rotación (rpm)	Potencial (mV)
0	-793
100	-827
200	-864

Los depósitos con presencia de boro, como se muestran en la figura 34, presentan un recubrimiento heterogéneo para 0, 100 y 200 rpm, y sin desprendimiento del recubrimiento con la introducción de flujo para los casos de 100 y 200 rpm. Cabe señalar que, para el caso de 0 rpm, si hubo desprendimiento.

Es importante afirmar que, con la introducción del boro en el recubrimiento, se brindó una mejor adherencia (anclaje) del mismo dejando las puntas completamente recubiertas. Sólo se necesita una mejora en la morfología y el acabado.



Figura 34 Fotografías de las puntas después de la prueba CP para níquel-cobalto-boro, 15 minutos a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$



En general, el depósito de Ni, Co, Ni-Co y Ni-Co-B ofrece los depósitos con mejores características a una rapidez de rotación de disco rotatorio de 100 rpm.

Para finalizar la parte de caracterización, se realizó un estudio de composición química a través del escaneo con que funciona el MEB, pero como ya se mostró en la figura 34, el recubrimiento que se obtiene es muy heterogéneo en su nivelación, por lo que no genera información relevante poner la micrografía además de no ser nítida. El análisis fue general, es decir, se hace con toda la zona observada y tiene la siguiente composición:

Elemento	Concentración del electrolito (g/L)	Composición del depósito (%)
Ni	72.09	42.21
Co	5.53	57.79

Podemos observar que para un electrolito con la composición usada (baño 4) que tiene un contenido de 72.09 g de níquel y 5.53 g de cobalto y a las condiciones trabajadas, se obtiene un depósito de 42.21 % en masa de níquel y 57.79 % en masa de cobalto, sin considerar el boro por la dificultad para determinarlo. Lo anterior nos indica que el cobalto tiene mayor facilidad para depositarse que el níquel.

3.2 ADITIVOS

Los aditivos probados se eligieron en el siguiente orden: Nisol Wetter, Ultralight MTTO y Ultralight Carrier. Para las pruebas de aditivos, todos los recubrimientos se hicieron usando como electrolito el baño 4, en el que se adicionaban las cantidades de aditivo(s) establecidas para cada número de solución, con una velocidad de rotación del electrodo de 100 rpm en un tiempo de 60 minutos. El pH y la temperatura se mantienen en los mismos valores, 3.9 ± 1 y 35.6 ± 0.2 respectivamente.

Para los tres aditivos se trabajaron cinco diferentes concentraciones, las cuales fueron elegidas por las condiciones conocidas de la empresa, incrementando y disminuyendo en el intervalo establecido para ver el efecto de éstas en el acabado superficial. Dichos intervalos son los descritos en las tablas 6, 7 y 8.

La caracterización de los recubrimientos se hizo de la siguiente manera: masa del recubrimiento, fotografías y micrografías que aparecen más adelante.



La primera serie de experiencias definidas en la tabla 6, que se muestra a continuación, arroja los siguientes resultados presentados en la tabla 18.

No. Solución	Aditivo	Cantidad (mL/L)
1A	Nisol Wetter	0.25
2A		0.5
3A		1
4A		1.5
5A		2
6A	Ultalight MTTO	0.025
7A		0.05
8A		0.1
9A		0.15
10A		0.2
11A	Ultralight Carrier	0.625
12A		1.25
13A		2.5
14A		5
15A		7.5

Como podemos observar, al agregar el aditivo comercial Nisol Wetter en cantidades de 0.25 hasta 2 mL de aditivo por litro de electrolito (mL/L), la masa depositada en el electrodo y pesada en la balanza analítica, en todos los casos, es de 0.0072 g, excepto para la cantidad de 0.5 mL/L donde se observa una disminución notable en la masa que se deposita, estando en un valor promedio de 0.0067 g. Cabe recordar que todas las experiencias se realizaron por triplicado.



Tabla 19 Masa depositada usando diferentes cantidades de Nisol Wetter en el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm


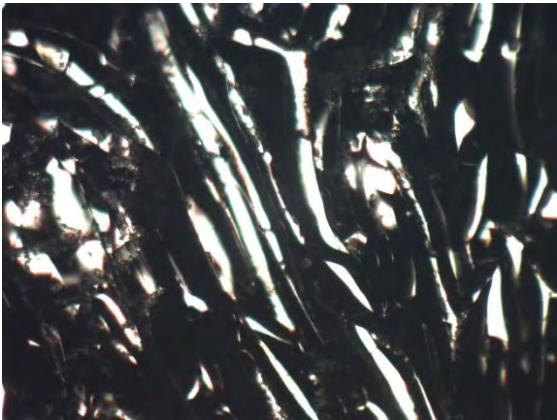

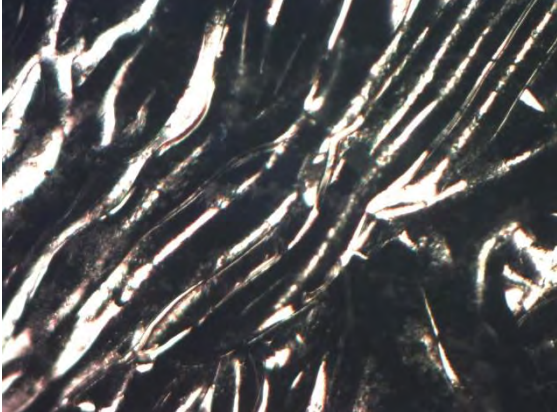


Cantidad de reactivo (mL/L)	Peso promedio (g)
0.25	0.0072
0.5	0.0067
1	0.0072
1.5	0.0072
2	0.0072

Los depósitos a diferente concentración de aditivo fueron observados con el microscopio óptico y se muestran en la figura 35. Para cada prueba se muestra una fotografía y una micrografía para un aumento a 5X. La razón por la que se tomaron las micrografías a 5X fue porque al ser muy heterogénea, la superficie se forma con crecimiento bastante desordenado. El microscopio óptico trabaja con una fuente de luz, por lo que los cambios en las imágenes tomadas, en cuanto al brillo, nos da la referencia de la nivelación que se tenga, A una mayor nivelación debe de observarse una imagen más brillante y en el caso contrario cuando se tenga mayor desnivelación se observarán zonas brillantes y zonas opacas. Se decidió que 5X era un buen aumento para observar el depósito, a mayores aumentos no se logra un buen enfoque en la imagen.

Como se ve en las fotografías, la presentación de los recubrimientos no varía con el aumento en el aditivo. La principal diferencia radicó en que, a menores cantidades de aditivo, el crecimiento era un poco más compacto y la adherencia era mejor. Es decir, en los recubrimientos con 0.25 y 0.5 mL de aditivo/L (figura 35 A y B), se observa la mejor adherencia. En la figura 35 C, se observa cómo se empieza a desprender parte del recubrimiento. Este recubrimiento desprendido corresponde a las partículas que se encontraron sobre la superficie del teflón de la punta de electrodo de trabajo. El cambio en la adherencia se observó porque, estando a la intemperie iba perdiendo humedad con el tiempo, lo que provocaba que se fueran alzando las pequeñas escamas formadas en la superficie del recubrimiento. Esto sucedió a cantidades igual o mayores a 1.0 mL/L (figuras C, D y E).



Figura 35 Evidencias tomadas con diferentes cantidades de Nisol Wetter

	
<p>A) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.25 mL/L Nisol Wetter</p>	<p>F) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.25 mL/L Nisol Wetter (5X)</p>
	
<p>B) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.5 mL/L Nisol Wetter</p>	<p>G) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.5 mL/L Nisol Wetter (5X)</p>
	
<p>C) Fotografía de recubrimiento obtenido con 1.0 mL/L Nisol Wetter</p>	<p>H) Micrografía de recubrimiento obtenido con 1.0 mL/L Nisol Wetter (5X)</p>



<p>D) Fotografía de recubrimiento obtenido con 1.5 mL/L Nisol Wetter</p>	<p>I) Micrografía de recubrimiento obtenido con 1.5 mL/L Nisol Wetter (5X)</p>
<p>E) Fotografía de recubrimiento obtenido con 2.0 mL/L Nisol Wetter</p>	<p>J) Micrografía de recubrimiento obtenido con 2.0 mL/L Nisol Wetter (5X)</p>

Durante el tiempo en que se realizaron los depósitos electroquímicos, 60 min, se tuvieron variaciones del valor de potencial, las cuales fueron volviéndose cambios más pequeños con el paso del tiempo. Los primeros cambios, como muestra la figura 36, son los más grandes. Para el caso de 0.25 mL de aditivo el primer cambio es 80 mV, mientras que para los demás (0.5, 1, 1.5 y 2 mL) es de 100 mV. A lo largo del tiempo, los máximos y mínimos van reduciendo su diferencia, volviéndose menos pronunciados estos picos. El valor del potencial para todos los casos termina con una variación de apenas 10 mV. A 0.25 mL se tiene el menor potencial con un valor de -892.2 mV, seguido de 0.5 mL/L con un potencial de -895.4 mV.

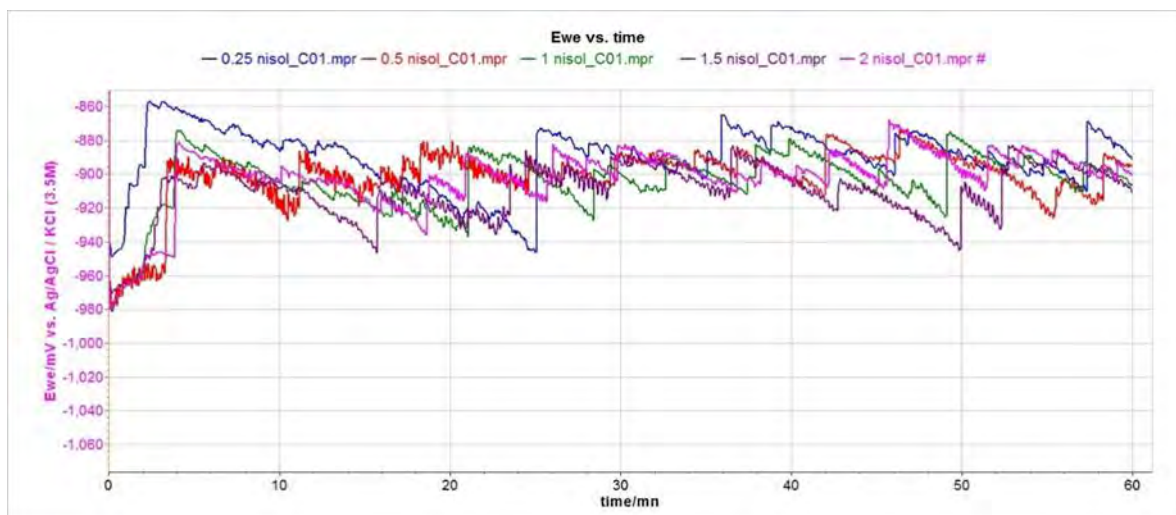


Figura 36 Cronopotenciometría de la solución con diferentes cantidades de Nisol Wetteren el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm

Tabla 20 Valores finales del potencial para cada concentración de Nisol Wetter

Cantidad de aditivo (mL/L)	Potencial final (mV)
0.25	-892
0.5	-895
1	-906
1.5	-911
2	-901

Estos cambios que se observan en la figura 41, tienen varias explicaciones. Entre estas explicaciones está:

- La sensibilidad con la que cuenta el equipo, al ser utilizado para fines analíticos esta es mayor, lo cual significa que cualquier vibración o movimiento que ocurra en los alrededores puede perturbar la medición.
- En cuanto a lo que ocurre dentro de nuestro sistema, es decir en la celda, estos cambios relacionan cambios en el área expuesta del electrodo a causa de desprendimiento del recubrimiento en alguna zona, aparición de crestas y rezago de los valles u obstrucción en alguna parte de la superficie.
- También puede contribuir, a estas variaciones del valor de potencial, que nuestro sistema no tenga estabilidad al momento de llevar a cabo el proceso, haciendo que la zona en que se trabajó varíe.



La sensibilidad del equipo se conoce que es muy alta y fue probada en algunas ocasiones, por lo que no es descartada aún como motivo. El segundo motivo con respecto a los cambios en el área expuesta, es difícil de tener una buena comprobación porque el electrolito es de un tono oscuro y el área del electrodo queda en la parte inferior, complicando su observación. Sin embargo, los cambios de área si ocurren por la evidencia que proporciona la morfología de los recubrimientos en las figuras 40 A-E. El tercer motivo se probó para descartar o corroborar que implique un cambio y sea necesario añadir un tiempo mayor de estabilización.

Para fortalecer lo anterior, se realizó una prueba adicional que no se menciona en el desarrollo experimental por ser sólo con fines de comprobación. Esta prueba consistió en dejar el sistema 30 minutos en reposo y después depositar electrolíticamente. Cabe mencionar que, en todas las pruebas se esperaba un tiempo de 5 minutos para estabilizar el sistema. Este tiempo se eligió después de medir el potencial a circuito abierto, es decir, la variación del potencial durante el tiempo en modo OFF (sin paso de corriente). En figura 37, la gráfica azul se refiere a que se realizó en las mismas condiciones que las demás (5 minutos de reposo) y la roja es la que se realizó dejando 30 minutos en reposo. El aumento en el tiempo de reposo sí tiene un efecto en reducir el potencial necesario para tener la densidad de corriente, quedando en un valor de -800 mV; en cambio para la azul que es sin acondicionamiento extra, termina en un valor de -875 mV. La disminución en el voltaje parece ser la única diferencia significativa, como se observa en la figura 37, continúan las variaciones en el valor del potencial durante el tiempo en se recubre el sustrato.

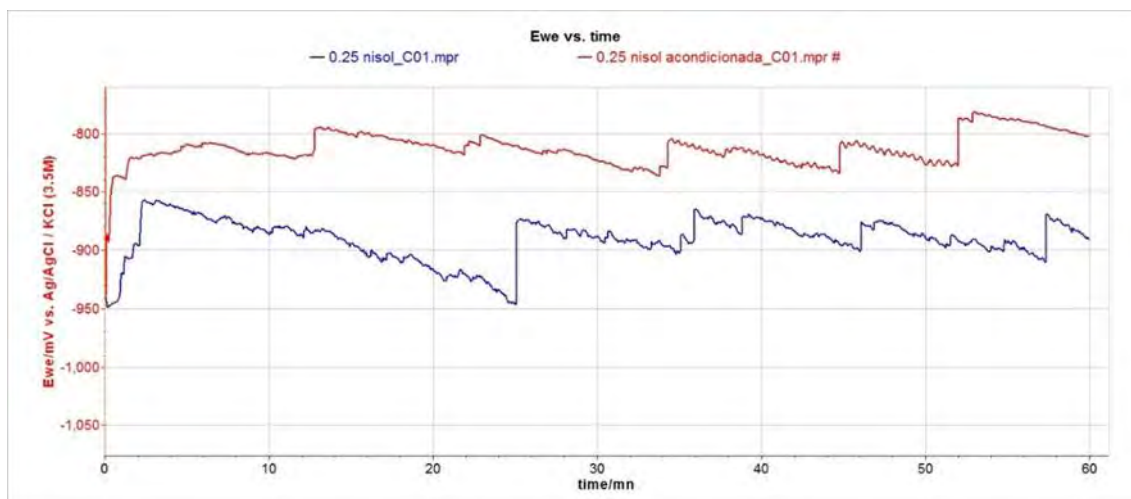


Figura 37 Cronopotenciometría comparativa de Nisol Wetter (0.25 mL/L) sin y con acondicionamiento baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm

Las figuras 38 A y B, muestran los depósitos sin y con acondicionamiento, respectivamente. No hay una mejora con el aumento en el tiempo de reposo, en los dos casos la morfología del recubrimiento es muy heterogénea y mala. El tiempo elegido de 5 minutos es adecuado, así que sigue siendo la misma



condición de inicio para las pruebas restantes. Comparando las gráficas y los recubrimientos de las puntas, puede descartarse que el sistema se encuentre inestable durante el proceso y provoque variaciones en el valor del potencial.

Con todo lo anterior, 0.25 mL de aditivo presentan una buena adherencia del recubrimiento y un consumo menor en el valor de potencial. Por estas razones, se eligió como la cantidad ideal, aunque también puede considerarse 0.5 mL por su comportamiento cercano.

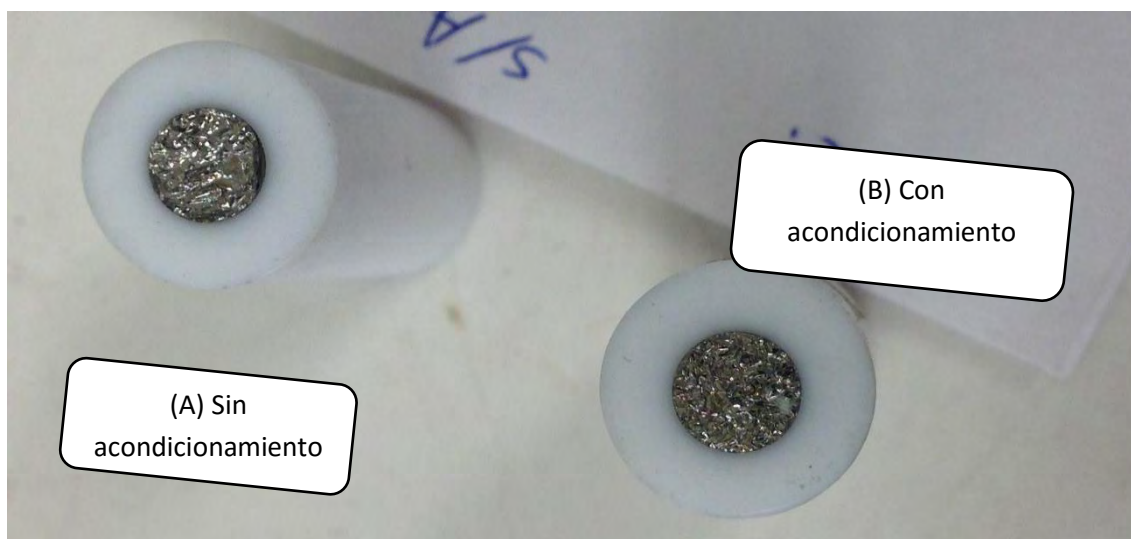


Figura 38 Puntas de las cronopotenciometrías de Nisol Wetter (0.25 mL/L) con y sin acondicionamiento, baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm

El siguiente aditivo que se estudió fue el Ultralight MTTO, que es un aditivo secundario y que se usa en ciertas ocasiones porque actúa como ayuda extra al brillo y nivelación. Las fotografías de la 39 A a la E, muestran una mejora en el brillo, el cual se obtiene desde la concentración más baja de 0.05 mL de aditivo. Sin embargo, presentan la misma morfología de escamas, lo cual se hace más evidente en las micrografías 39 F-J. Entre todas las cantidades que se utilizaron, no se presenta un cambio considerable. Se había considerado que nivelará la superficie, pero al parecer no la modifica, o no lo suficiente para lograr ver la diferencia. La adherencia tiene un comportamiento similar al caso anterior, es mejor a concentraciones pequeñas de aditivo.

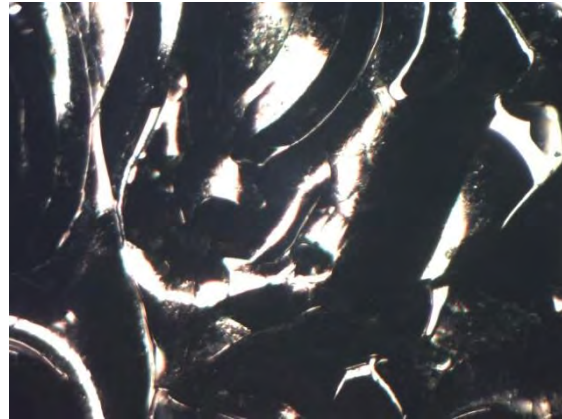
A continuación se muestran las evidencias que fueron tomadas de las pruebas realizadas con el aditivo Ultralight MTTO.



Figura 39 Evidencias tomadas de los recubrimientos con diferentes cantidades de Ultralight MTTO



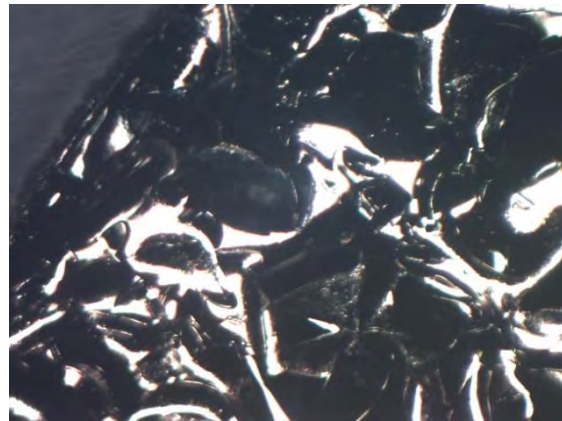
A) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.025 mL/L Ultralight MTTO



F) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.025 mL/L Ultralight MTTO (5X)



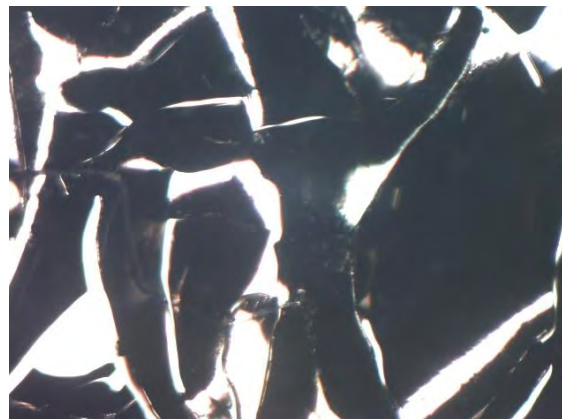
B) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.05 mL/L Ultralight MTTO



G) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.05 mL/L Ultralight MTTO (5X)



C) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.1 mL/L Ultralight MTTO



H) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.1 mL/L Ultralight MTTO (5X)



<p>D) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.15 mL/L Ultralight MTTO</p>	<p>I) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.15 mL/L Ultralight MTTO (5X)</p>
<p>E) Fotografía de recubrimiento obtenido con 2.0 mL/L Ultralight MTTO</p>	<p>J) Micrografía de recubrimiento obtenido con 2.0 mL/L Ultralight MTTO (5X)</p>

Los pesos de los recubrimientos se mantienen muy parecidos en todos los casos, como se presentan en la tabla 15. No modifica la cantidad del recubrimiento el aumento del aditivo.

Cantidad de reactivo (mL/L)	Peso promedio (g)
0.025	0.0069
0.05	0.0070
0.10	0.0069
0.15	0.0069
0.2	0.0069



A diferencia del Nisol, aquí las variaciones no van disminuyendo a lo largo del tiempo, sino que estos cambios pronunciados se mantienen (figura 40). Hay un caso especial con la adición de 0.15 mL de aditivo, la cual lleva al mayor gasto de energía, quedando en un valor de -951 mV. Para los demás casos ocurre una disminución en el consumo, que los deja en valores mayores de -905 mV (valor que corresponde a 0.025 mL). Sólo a 0.05 mL/L hay una disminución en el potencial desde el inicio y hasta el final, permanece por arriba de las demás concentraciones. Las variaciones que se tuvieron en todos los casos, se pueden revisar con ayuda de la tabla 21. Como no hubo variación en el recubrimiento, el comportamiento de la gráfica 40 y el valor del potencial final, fueron primordiales para la elección de la cantidad que se debe adicionar. Esta cantidad fue 0.05 mL.

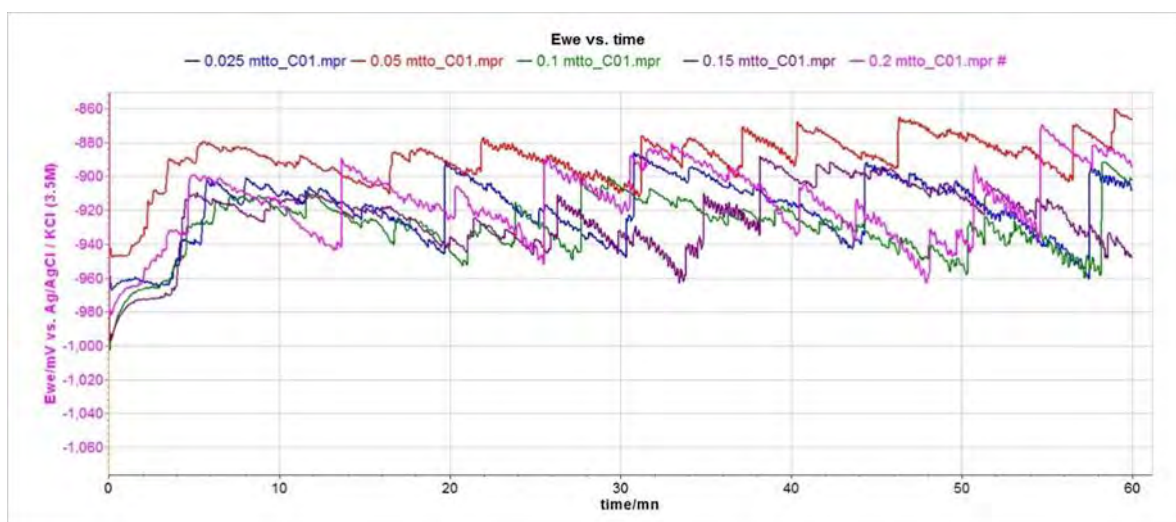


Figura 40 Cronopotenciometrías de la solución con diferentes cantidades de Ultralight MTTO, baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm

Tabla 22 Valores finales del potencial para cada concentración de Ultralight MTTO

Cantidad de aditivo (mL/L)	Potencial final (mV)
0.025	-905
0.05	-867
0.1	-902
0.15	-951
0.2	-895

El último aditivo fue el Ultralight Carrier. Desde la primera concentración utilizada se notó el cambio de forma evidente, porque este aditivo afectó directamente la morfología, modificando el crecimiento desordenado con



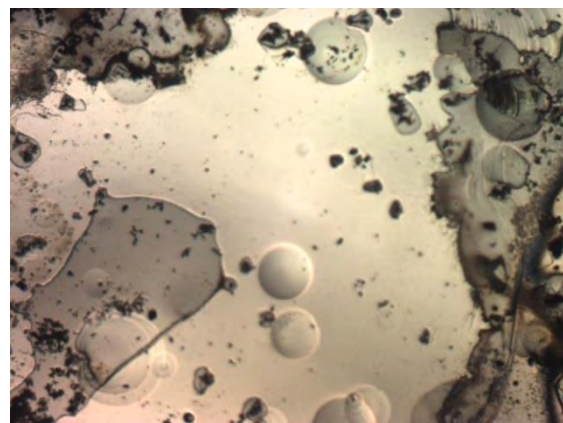
tendencia dendrítica a un crecimiento más controlado y con una mayor nivelación. La diferencia que se observó al ir aumentando el contenido de aditivo en la solución estaba más reflejada en la adherencia del recubrimiento, ya que a menores concentraciones el recubrimiento sólo se adhería en la parte central (figura 41 A y B) por lo que se provocaba un desprendimiento heterogéneo manifestado en ciertas zonas, dejando que parte de la solución se metiera como interfase provocando un desprendimiento fácil de las capas depositadas. Las adiciones de 5 y 7.5 mL/L mostraron un comportamiento más homogéneo y teniendo un menor desprendimiento del recubrimiento (figura 41 D y E), pero en las fotografías se puede notar que con 7.5 mL/L se tuvo el mejor resultado al solo tener una pequeñísima parte desprendida. Para 2.5 mL tiene un comportamiento intermedio, ya que empieza a tener más adherencia, pero no tan buena como con 7.5 mL. Estos resultados fueron algo inesperados ya que éste aditivo controlaba otras características del depósito, pero por los resultados obteniéndose encontró que también controla el nivel del depósito, es decir, homogeniza el crecimiento del mismo, es homogéneo.

De las micrográficas, las cantidades de aditivo Ultralight Carrier de 0.625, 5 y 7.5 mL, muestran las peores superficies que corresponden a los incisos F, I y J, respectivamente. Estos casos presentan defectos, cavidades en su mayoría, quitándole calidad al depósito. Los mejores casos son para las cantidades 1.25 y 2.5 mL, que son los incisos G y H. En estos la nivelación es muy buena, sobre todo para el de mayor cantidad que no presenta las líneas que se observan como ondas de nivel. Además de contar con una mejor adherencia.

Figura 41 Evidencias tomadas de los recubrimientos con diferentes cantidades de Ultralight Carrier



A) Fotografía de recubrimiento obtenido con 0.625 mL/L Ultralight Carrier



F) Micrografía de recubrimiento obtenido con 0.625mL/L Ultralight Carrier(5X)



<p>B) Fotografía de recubrimiento obtenido con 1.25 mL/L Ultralight Carrier</p>	<p>G) Micrografía de recubrimiento obtenido con 1.25 mL/L Ultralight Carrier (5X)</p>
<p>C) Fotografía de recubrimiento obtenido con 2.5 mL/L Ultralight Carrier</p>	<p>H) Micrografía de recubrimiento obtenido con 2.5 mL/L Ultralight Carrier (5X)</p>
<p>D) Fotografía de recubrimiento obtenido con 5 mL/L Ultralight Carrier</p>	<p>I) Micrografía de recubrimiento obtenido con 5 mL/L Ultralight Carrier (5X)</p>



Nuevamente se presentan, en la tabla 16, los diferentes valores del peso de los recubrimientos realizados variando la cantidad del aditivo. Se tienen pequeñas variaciones, los de mala calidad (como 0.625 y 7.5 mL) tienen los mayores pesos, mientras que los de buena calidad (1.25 y 2.5 mL) pesaron menos.

Tabla 23 Masa depositada usando diferentes cantidades de Ultralight Carrier en el baño 4, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm

Cantidad de reactivo (mL/L)	Peso promedio (g)
0.625	0.0072
1.25	0.0070
2.5	0.0071
5	0.0070
7.5	0.0072

Observando la gráfica de la figura 42, se tiene una relación entre el comportamiento de la gráfica y la superficie. Ya se había dicho con las imágenes que las peores superficies eran para los casos de 0.625 y 7.5 mL, los cuales tienen los potenciales más bajo y en el caso especial de 1.25 tiene cambios bruscos a lo largo del tiempo. También algo importante fue que las variaciones de potencial, que se tienen en los cronopotenciogramas de los otros dos aditivos, aquí disminuyen demasiado y en función al aumento en la concentración, siendo evidentes sólo para el caso de 0.625, 1.25 y 2.5 mL/L. Para 2.5 mL/L, hay variaciones al final del tiempo, en donde empieza a reducir mucho su consumo para quedar en un valor de -925 mV , el cual es el menor valor de consumo potencial en todos los casos. Esta cantidad fue la seleccionada como ideal.

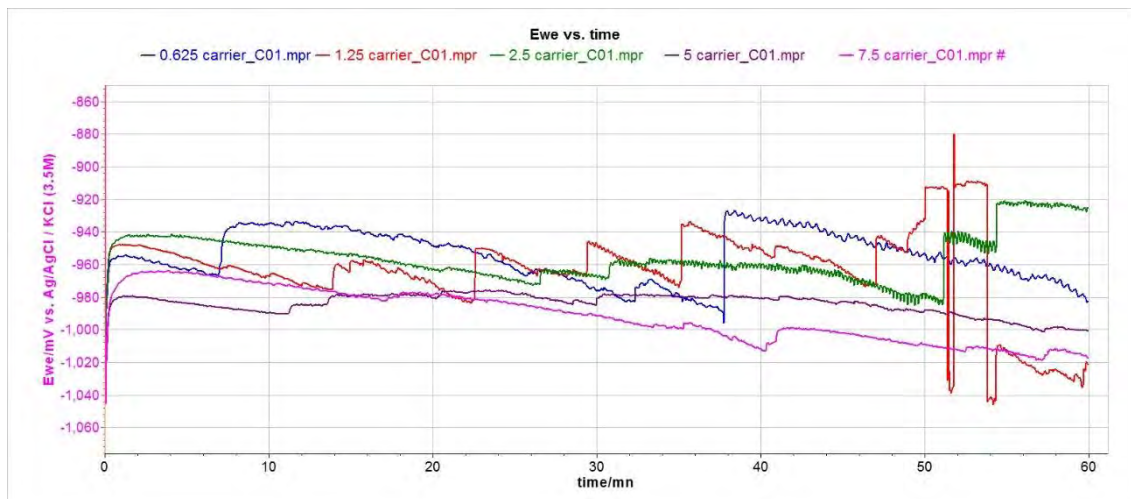


Figura 42 Cronopotenciometrías de la solución con diferentes cantidades de Ultralight Carrier

Tabla 24 Valores de finales del potencial para cada concentración de Ultralight Carrier

Cantidad de aditivo (mL/L)	Potencial final (mV)
0.625	-979
1.25	-1020
2.5	-925
5	-1000
7.5	-1017

Todo lo anterior llevo a estudiar el efecto de cada aditivo y hacer una selección de cuál es la cantidad adecuada para cada uno al sistema. Esto se resume en la figura 43, dónde se presenta una comparación entre todos. La morfología sólo se ve modificada con la adición de Ultralight Carrier, que actúa de cierto modo controlando este crecimiento para que se ordene y logre tener una buena nivelación. Sin embargo, no presenta adherencia que hace que mejore la calidad del recubrimiento. La adición de Nisol ayuda a la adherencia del depósito, pero al tener un crecimiento desordenado provoca que se vayan formando escamas en la superficie y variaciones de nivel. Finalmente, el Ultralight MTTO sólo modificó el acabado, brindándole un mayor brillo al depósito.

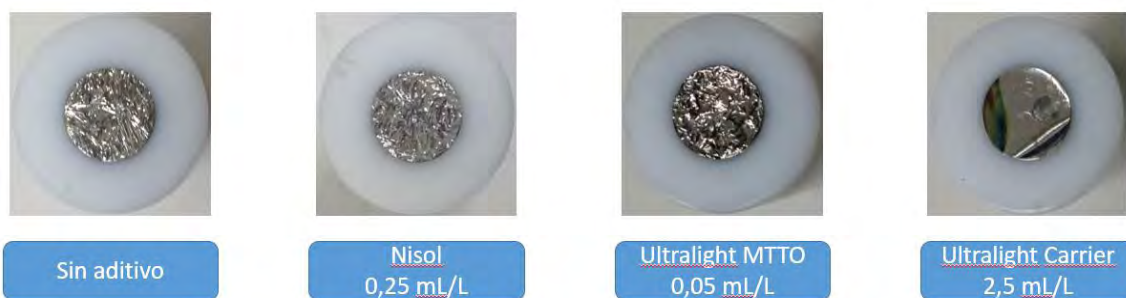


Figura 43 Fotografías comparativas del efecto de los aditivos

Una problemática que se tiene para entender cómo actúan los aditivos es que la mayoría son comerciales y su composición no se puede conocer porque está patentada, pero sí se pueden hacer suposiciones de cómo deben actuar sabiendo las especificaciones de su uso dadas por los proveedores.

En el caso de estos últimos dos aditivos (Ultralight MTTO y Carrier), los podemos asociar a los que se han manejado en la literatura para los procesos de depósito electroquímico de elementos como Níquel, que es un elemento muy importante en nuestro recubrimiento al estar en mayor porcentaje junto con el Cobalto. Un ejemplo de estos autores es Dini^{XII} que maneja a los aditivos Carrier con especificaciones de que no causan agrietamientos ni descamación (que podría relacionarse con que actúe de nivelador controlando la forma en que se lleva a cabo el recubrimiento) pero que no son capaces de proporcionar un alto brillo en recubrimientos continuos y los clasifica como *Clase I*. Por otra parte, los aditivos *Clase II* son utilizados como abrillantadores (que se puede asociar con el Ultralight MTTO, que no tuvo otro efecto más que el aumento de brillo), pero que pueden llegar a producir fragilidad y es un tanto perjudicial para las propiedades.

Las siguientes pruebas fueron combinaciones de los aditivos Nisol Wetter y Ultralight Carrier (ver tabla 7), probando los mejores valores de las pruebas anteriores para ver el efecto de un aditivo con otro, conociendo que en la literatura se ha mencionado la existencia de posibles reacciones entre ellos, que lleva a una modificación del efecto previsto.

No. Solución 1B: 0.25 mL Nisol Wetter + 2.5 mL Ultralight Carrier, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0071 g)

Esta combinación fue establecida con la cantidad adecuada, en mililitros, para cada aditivo en la solución, pero el efecto no fue el esperado porque, como se



observa en la figura 44 A, no tiene adherencia, desprendiéndose totalmente el recubrimiento y quedando en el electrolito. En las micrografías que se presentan en las figuras 44 B y C, se ven huecos dejados por atrapamiento de gas y líneas provocadas por una mala nivelación de la superficie.

Esta combinación se descartó principalmente por la falta de adherencia, aunque también presenta muchos defectos en la superficie.

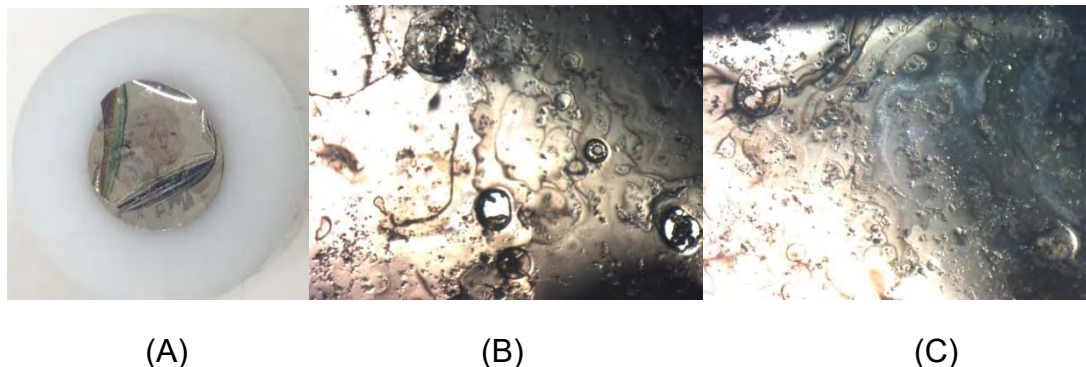


Figura 44 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetterry 2.5 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X

No. Solución 2B:0.5 mL Nisol Wetter + 7.5 mL Ultralight Carrier, a $i=-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0070 g)

Se decidió aumentar al doble el humectante Nisol Wetter y agregar la cantidad más alta del nivelador Ultralight Carrier para ver si mejoraba el depósito. El aumento de Nisol genera un gran cambio, dando adherencia al recubrimiento. A su vez, el Ultralight Carrier ya no tiene un efecto en el control sobre la formación del depósito, provocando un sobre crecimiento, que no presenta una buena nivelación. En la figura 45 A, se notan zonas formando valles, lo que hace que no tenga un buen acabado.

Las micrografías que se muestran en las figuras 45 B y C, muestran que ya no aparecen las cavidades que se formaban en con la solución anterior (0.25 mL Nisol Wetter + 2.5 mL Ultralight Carrier). Sin embargo, la nivelación no mejora, hay diversas zonas que van creciendo más que otras, observándose como pequeños bultos esparcidos por toda la superficie. Esto demuestra un sobrecrecimiento que se da de forma descontrolada con esta cantidad de aditivo.

A pesar de que cumple con tener buena adherencia, la nivelación es mala por lo que tampoco cuenta con una buena calidad.

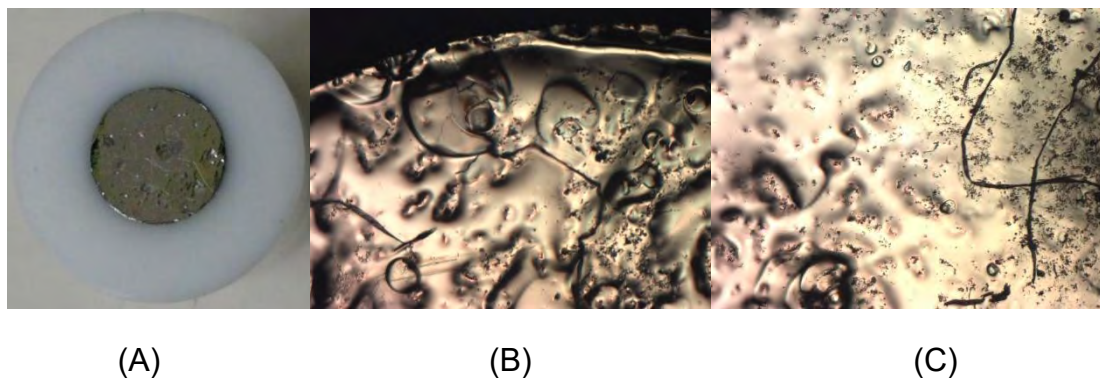


Figura 45 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter y 7.5 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X

No. Solución 3B: 1.5 mL Nisol Wetter + 1.25 mL Ultralight Carrier, a $i=-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0070 g)

A partir de las concentraciones de la tabla 6, se utilizó la solución 4A (para Nisol Wetter) y la solución 12A (para el Ultralight Carrier). Como se observa en la fotografía 46 A, hay una disminución apreciable de los defectos superficiales con respecto a la combinación anterior. Observamos que se presenta una mejora en la nivelación de la superficie del depósito al disminuir la cantidad de Ultralight Carrier. Existe una relación más evidente sobre la cantidad de este último, en el caso de combinación de aditivos, donde 7.5 mL (de Ultralight Carrier) es a partir del valor donde se pierde el control sobre el crecimiento, ya que presenta problemas con la presencia de otro aditivo en solución. Esto ayuda para corroborar nuestra suposición, de que 7.5 mL (de Ultralight Carrier) no era un valor adecuado en la experimentación de aditivos individuales donde había sido también un valor elegible, aunque no ideal. A pesar de que se incrementó la cantidad de Nisol Wetter, sólo ayudó en la adherencia, pero no está evitando la presencia de evidencia de gas atrapado, como se distingue en las figuras 46 B y C, donde éste es el principal defecto del recubrimiento. Por esta razón, es un gasto innecesario duplicar la cantidad del Nisol Wetter al tener el mismo beneficio con una cantidad menor en el intervalo de 2.5 a 5 mL del Nisol Wetter.

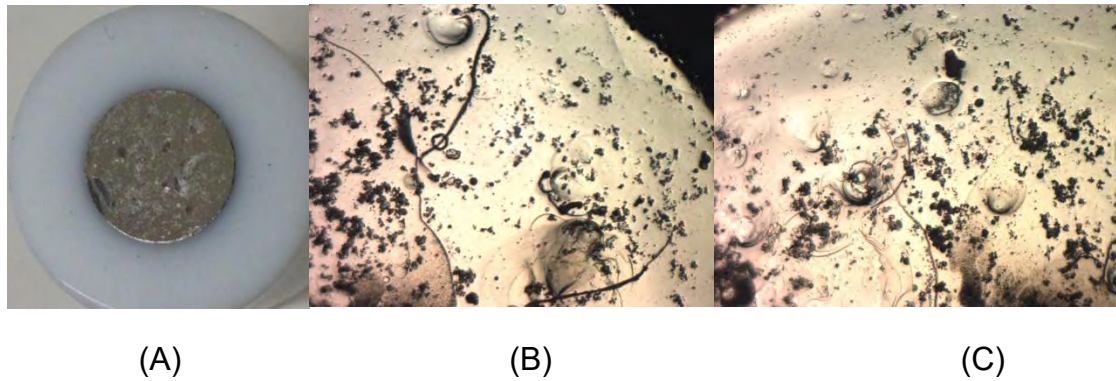


Figura 46 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (1.5 mL Nisol Wetter y 1.25 mL Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X

No. Solución 4B: 1.5 mL Nisol Wetter + 7.5 mL Ultralight Carrier, a $i=-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0070 g)

La última combinación que se hizo fue usando la cantidad más alta de nivelador Ultralight Carrier (tabla 6, solución 15A) con el mismo valor de 1.5 mL de Nisol Wetter, que en la experiencia anterior. Como se ve en la fotografía de la figura 47 A, observamos que se obtiene un recubrimiento con buena adherencia, pero con apreciables imperfecciones a simple vista. Al realizar la comparación con la fotografía de la figura 45 A, donde las imperfecciones que se observan son debidas a un crecimiento descontrolado, esto nos indica que 0.5 mL de Nisol Wetter es una cantidad adecuada para controlar la aparición de cavidades superficiales. Sin embargo, con 1.5 mL de Nisol Wetter, la aparición de cavidades superficiales se incrementó demasiado, tal como se observa en las micrografías de la figura 47 B y C (sobre todo en la 47C).

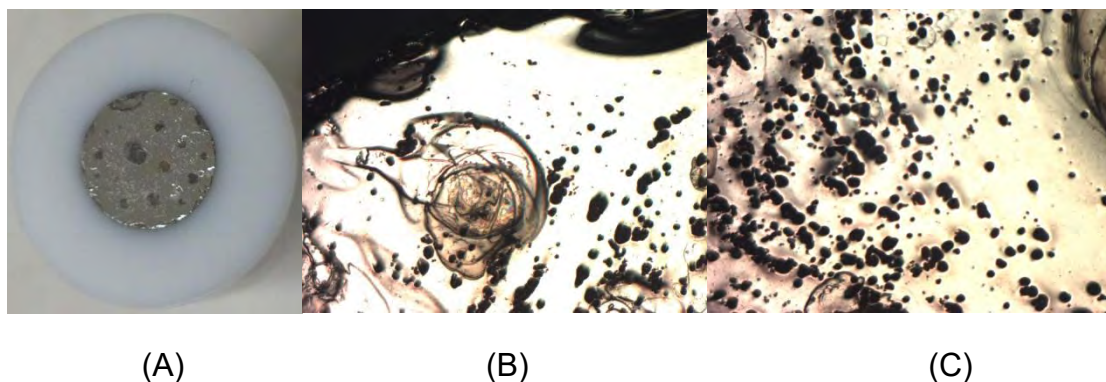


Figura 47 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (1.5 mL Nisol Wetter y 7.5 Ultralight Carrier por Litro) y micrografías a 5X

De los resultados anteriores, se observó que a una alta cantidad de Ultralight Carrier (7.5 mL), se perdió el control sobre el crecimiento del recubrimiento, y a una alta cantidad de Nisol Wetter (1.5 mL), el aditivo ya no actuó reduciendo los defectos provocados por el gas que queda atrapado. Por otra parte, se



evidenció que los mejores resultados obtenidos fueron en el intervalo de 2.5 a 5 mL de Ultralight Carrier y en el intervalo de 0.25 a 2.5 mL de Nisol Wetter.

Por lo anterior, no fue necesario continuar con las pruebas de aditivos en valores mayores al intervalo mencionado y se decidió seguir las experiencias con la adición de un tercer aditivo (Ultralight MTTO) manteniendo los intervalos recomendados de los aditivos Ultralight Carrier y Nisol Wetter.

Las pruebas con tres aditivos se hicieron siguiendo lo establecido en la tabla 8, pero a diferencia de las caracterizaciones anteriores, a los mejores recubrimientos también se analizó mediante la técnica de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), en donde se tomaron imágenes a 500, 2000 y 6000X (sin embargo, sólo se presentan a continuación las imágenes de MEB que aportaran información que enriqueciera el análisis realizado), y se realizaron barridos de la superficie de depósitos para conocer la composición del mismo.

No. Solución 1C: 0.25 mL Nisol Wetter + 2.5 mL Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight Mtto, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0068 g)

En la tabla 8 se presentan las combinaciones en mililitros de cada uno de los tres aditivos. Al adicionar como tercer aditivo el Ultralight MTTO (que corresponde a la solución 1C), se presentó una mejora en la adherencia del recubrimiento, comparándola con la figura 44 A (que tiene las mismas cantidades de Nisol Wetter y Ultralight Carrier), es evidente el cambio. Esto fue algo interesante, porque no se tenía planteada una relación entre la presencia de este aditivo con la adherencia, pero nos lleva a considerar importante su incorporación al electrolito para una mejor calidad y funcionalidad del recubrimiento.

Las micrografías de la figura 48 B y C, muestran ciertas imperfecciones que no son relacionadas con atrapamiento de gas, ya que presentan geometría achatada y deforme a diferencia de poros circulares, como en los casos anteriores. Esta aparición de imperfecciones es singular porque muestra un tipo de crecimiento que se conoce como “isla”, en el que se forma una parte de la capa en medio de la superficie y después al formarse en los alrededores, está la va uniendo para formar el depósito final.

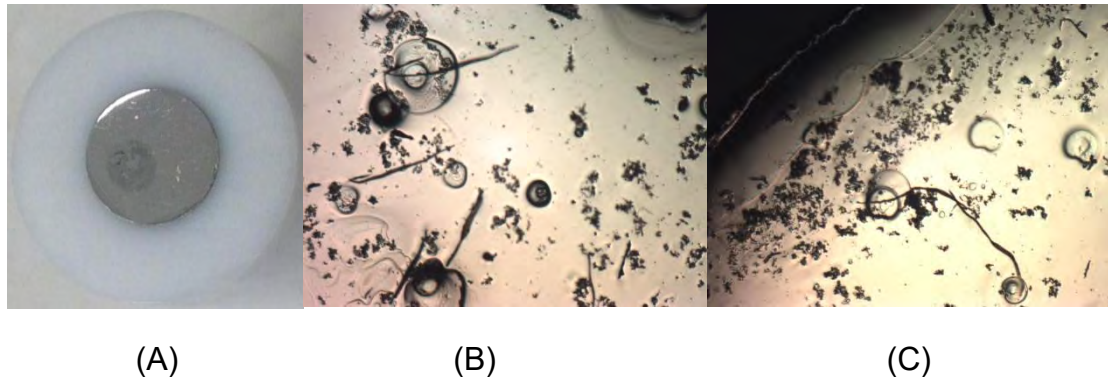


Figura 48 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X

Como se acaba de comentar, el recubrimiento tiene una buena presentación, por lo que se decidió llevar al MEB para una caracterización más detallada en un mayor aumento, que aparece en la figura 49 A y B. En estas micrografías se observan que las zonas, de las que se hace referencia en el párrafo anterior, en realidad son zonas donde aún no terminó de crecer y formarse totalmente esa capa. Esto explica las variaciones en la superficie que se observaron, éstas eran zonas como la que aparece en la micrografía (B). Esta micrografía en realidad es muy descriptiva sobre cómo se va construyendo la capa del recubrimiento, se observa la manera en que se van juntando hasta formar conglomerados que se van incorporando a la capa ya formada en los alrededores.

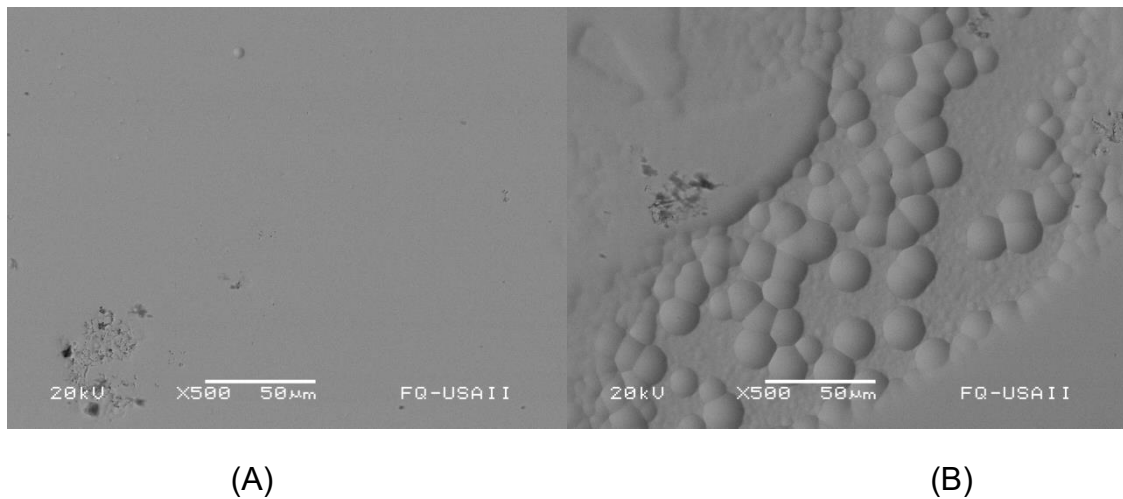


Figura 49 Micrografías en MEB del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 Ultralight MTTO por Litro) a 500X

Finalmente, se realizó un escaneo general para conocer la composición del recubrimiento con tres aditivos en la solución y es la que aparece a continuación:



Tabla 25 Concentración electrolito y composición del depósito con tres aditivos (solución 1C)

Elemento	Concentración del electrolito (g/L)	Composición del depósito (%)
Ni	72.09	56.17
Co	5.53	43.83

Comparando esta composición con la antes presentada en la tabla 17, donde se realizó el recubrimiento sin presencia de aditivos, se encontró otro aspecto importante de intervención de los aditivos durante el depósito electroquímico.

Tabla 26 Concentración electrolito y composición del depósito sin aditivos (baño 4)

Elemento	Concentración del electrolito (g/L)	Composición del depósito (%)
Ni	72.09	42.21
Co	5.53	57.79

La composición depende de las densidades de corriente, $i = [\mu\text{A}/\text{mm}^2]$, de las curvas individuales de cada elemento. Por lo cual, se agrega en la figura 50 las curvas de Ni y Co a 100 rpm para explicar este comportamiento que se menciona como “co-depositación anómala” en la literatura.

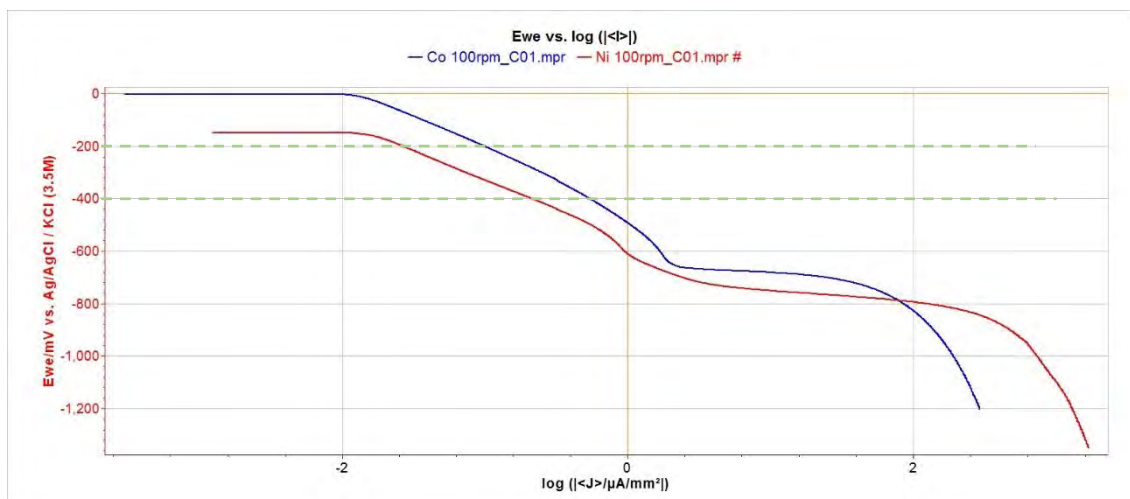


Figura 50 Curvas individuales de Co y Ni para explicar la "co-depositación anómala"

Las líneas con guiones que aparecen en las curvas, marcan dos zonas que se toman de referencia para el análisis de su comportamiento. Como se observa, la densidad de corriente límite del cobalto es mayor que la del níquel, aun estando en una concentración muy baja. Por lo cual, se deposita más metal de cobalto que de níquel, como se ha mostrado en la evidencia de las composiciones químicas realizadas al recubrimiento. La siguiente zona que aparece puede tratarse de la reacción catódica del hidrógeno, lo que daría la



evidencia de que sí se tenía presencia de hidrógeno gas al realizarse las curvas de polarización catódicas y sí pudo ser una causa del desprendimiento de las películas formadas durante el estudio.

Además de brindar las mejoras en la superficie de depósito (mayor nivelación, mayor adherencia y menor número de cavidades), la combinación de los tres aditivos disminuyó la reacción de electrodeposición del cobalto, teniendo ahora una composición del recubrimiento con mayor cantidad de níquel. De la literatura y por las experiencias, se conoce que el principal problema con los recubrimientos Níquel-Cobalto es que se lleva a cabo una co-deposición que conlleva a la obtención de un recubrimiento rico en Cobalto, aunque no se tenga una concentración mayor del Cobalto sobre el Níquel en la solución. Este comportamiento en presencia de los aditivos podemos tomarlo como prueba empírica de que los aditivos están funcionando sobre el control del crecimiento, y esto es muy importante al ser depositados de forma electrolítica, porque el control se realiza sólo usando aditivos, en los rangos de condiciones adecuadas, a diferencia de técnicas como pulsación de corriente donde el control se realiza con el control de la corriente y no son necesario los aditivos.

No. Solución 2C: 0.25 mL Nisol Wetter + 5 mL Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight Mtto, a $i = -200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0071 g)

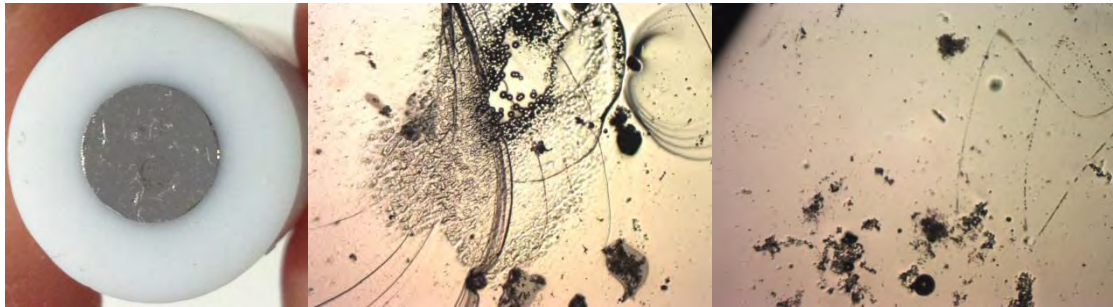
Como se muestra en la tabla 8 (solución 2C), al aumentar la cantidad de Ultralight Carrier al doble, se observó una reducción notable de las imperfecciones superficiales, teniendo un recubrimiento con una buena presentación, puesto que tiene buena adherencia entre el sustrato y el recubrimiento y una buena nivelación.

En las micrografías de la figura 51, imagen C muestra que en verdad se tiene una superficie nivelada adecuadamente, aunque presenta pequeñas zonas de variación de color, que se ven como contaminantes. Por otra parte, en la imagen B se observó nuevamente esta zona donde aún se estaba formando la capa del recubrimiento y se ve justamente lo que se estaba explicando en el caso anterior de cómo se van juntando los crecimientos de depósito en forma de “islas”. Sin embargo, en esta combinación, hay más control y las zonas que siguen creciendo se encuentran en los valles.

Hasta ahora, una suposición que se ha hecho basada principalmente en la observación a diferentes aumentos de toda la superficie, es que las zonas que se ven como contaminación pueden ser en realidad zonas donde sigue creciendo el depósito para la formación de la capa, ya que este crecimiento se



realiza en varios niveles. Sin embargo, debido a que encontrar una zona precisa en el Microscopio Óptico (MO) y pasarla al Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para realizar un zoom es muy complicado, esta suposición necesita un estudio muy detallado para comprobarlo completamente. Sin embargo, la evidencia que obtuvimos nos lleva a creer que es muy posible que esté ocurriendo eso.



(A)

(B)

(C)

Figura 51 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X

Un mayor aumento de la micrografía 51 B, da una buena referencia sobre la manera en que se va terminando de formar la capa. Por eso se añade la figura 52, que es una micrografía tomada con el microscopio óptico a un aumento de 20X. Aquí se encuentra la zona formada, los iones adsorbidos (adiones), la difusión y el acomodo de ellos hasta juntarse para formar el depósito.



Figura 52 Micrografía a 20X, en zona de crecimiento

La micrografía del MEB se trató de tomar en esas zonas de controversia donde aún se sigue formando la capa. Aunque no se asegura que sea la misma, sí se observaron evidencias de crecimiento a esos niveles.

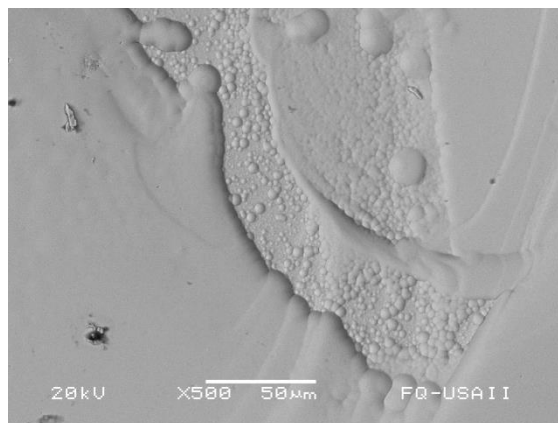


Figura 53 Micrografía en MEB del recubrimiento (0.25 mL Nisol Wetter, 5mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) a 500X

La composición del recubrimiento es muy similar a la del caso anterior, variando muy poco en los valores de porcentaje. Se sigue conservando la relación entre los dos elementos, siendo un recubrimiento casi 50-50, por efecto de la presencia de los aditivos en el electrolito.

Tabla 27 Concentración electrolito y composición del depósito (solución 2C)		
Elemento	Concentración del electrolito (g/L)	Composición del depósito (%)
Ni	72.09	55.43
Co	5.53	44.57

No. Solución 3C: 0.5 mL Nisol Wetter + 2.5 mL Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight Mto, a $i = -200 \mu A/mm^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0071 g)

Como se muestra en la tabla 8 (solución 3C), el aumento de la cantidad de Nisol Wetter, teniendo una cantidad pequeña de Ultralight Carrier, no produce efectos benéficos para el recubrimiento porque disminuye la adherencia, que lleva a un desprendimiento como se observa en la figura 54A.

Los defectos, según la figura 54 (micrografías B y C), van desde contaminantes depositados hasta cavidades y pequeñas protuberancias en ciertas zonas.

Esta combinación es descartada por la falta de adherencia y las imperfecciones que presenta.

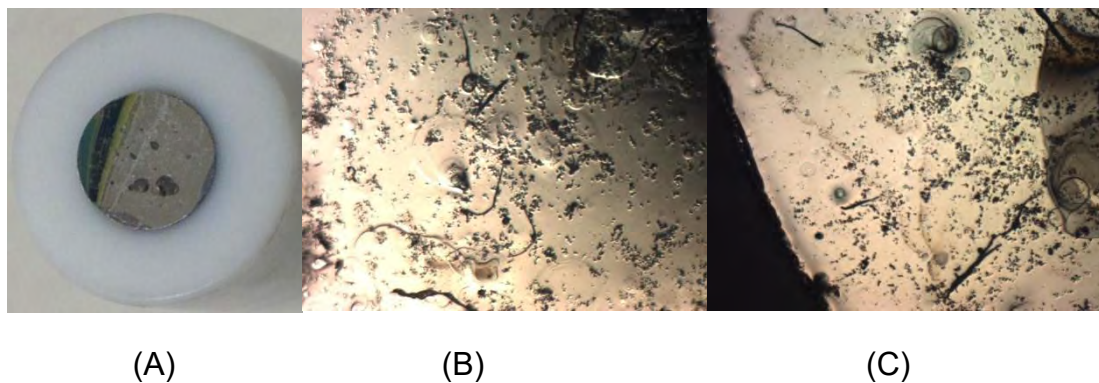


Figura 54 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 2.5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X.

No. Solución 4C: 0.5 mL Nisol Wetter + 5 mL Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight Mto, a $i=-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0069 g)

Como se muestra en la tabla 8 (solución 4C), al aumentar la concentración de los dos aditivos (Nisol Wetter y Ultralight Carrier) simultáneamente se compensa de cierto modo, ya que no se compromete completamente la adherencia del recubrimiento y al contrario de la anterior, la adherencia y la nivelación son muy buenas, parecidas al caso de las figuras 48 y 51.

De acuerdo a la figura 55 (micrografías B y C), la nivelación es aún mejor en este caso observando que se conserva a lo largo de la superficie entre el centro del recubrimiento y las orillas de éste. En las micrografías podemos ver las imperfecciones de las que se ha hablado, pero en este caso y de acuerdo a nuestra suposición, la imperfección de la esquina superior izquierda que aparece en la micrografía C es un ejemplo evidente de este crecimiento incompleto que podría ser por la evolución de hidrógeno que estorbo en esas zonas de depósito.

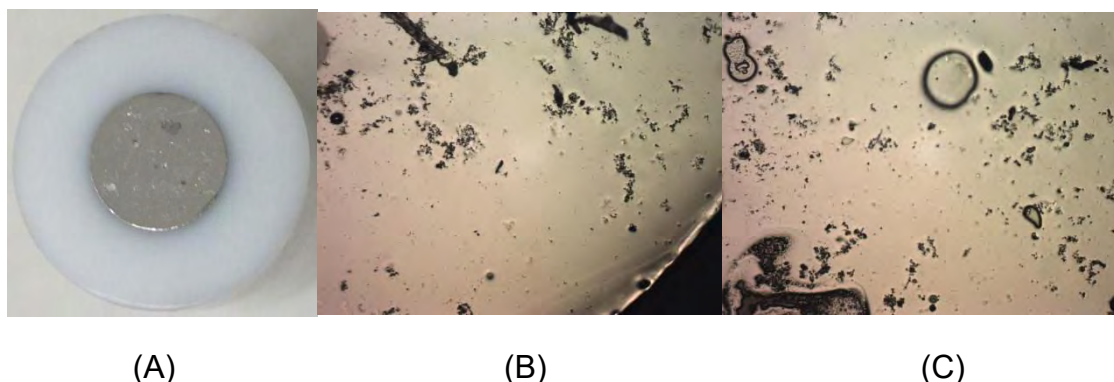


Figura 55 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X



La micrografía del MEB que se presenta en la figura 56, es un claro ejemplo de lo que se mencionó en la micrografía C, al ser muy semejante a la zona de interés tomada con el MO. Aunque se ve en esta zona que hay crecimiento, también alrededor de ésta hay una nivelación uniforme y que va integrando los conglomerados que se van formando. Seguramente, al terminar éste proceso, quedará una superficie completamente pareja.

Este crecimiento como se ve en la figura 55, que algunos conocen como “isla”, es una evidencia importante de que el recubrimiento tiene un crecimiento controlado. El control que se lleva a cabo se hace evidente al existir esta manera de ir formando el recubrimiento, empezando por la llegada de las partículas que se van uniendo para hacer conglomerados cada vez más grandes que se irán incorporando a las fronteras más cercanas para ir difundiéndose y finalmente terminar por integrarse completamente hasta formar la capa total del recubrimiento. El ir acomodando las partículas implica que exista un menor espacio entre ellas y por lo tanto las capas formadas son compactas, teniendo diversas ventajas como una mayor dureza.

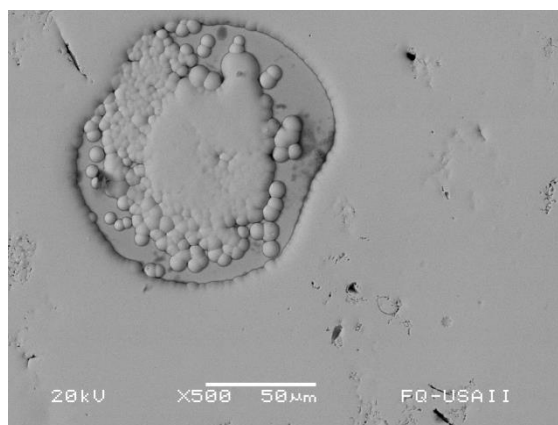


Figura 56 Micrografía en MEB del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.05 mL Ultralight MTTO por Litro) a 500X

Con respecto a la composición del recubrimiento (obtenida a partir de la técnica de MEB), sigue manteniéndose igual en todos estos casos, lo que quiere decir que hay un control sobre los elementos para que se depositen teniendo la misma relación en todos los casos dentro del rango trabajado.

Tabla 28 Concentración electrolito y composición del depósito (solución 4C)		
Elemento	Concentración del electrolito (g/L)	Composición del depósito (%)
Ni	72.09	55.04
Co	5.53	44.96



No. Solución 5C: 0.5 mL Nisol Wetter+ 5 mL Ultralight Carrier + 0.1 mL Ultralight Mtto, a $i=-200 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ durante 60 minutos y 100rpm (Peso promedio del recubrimiento: 0.0069 g)

Como se muestra en la tabla 8 (solución 5C), para el aumento del aditivo Ultralight MTTO se eligió la mejor combinación de los otros dos, que fue el caso anterior (figura 55) descubriendo que se pierde nuevamente la adherencia del recubrimiento. Esto llevo a la decisión de terminar con esta prueba porque seguir haciendo combinaciones no era algo que fuera a modificar lo ya observado sobre la relación de los aditivos.

La figura 57 A, mostró que hay un desprendimiento casi del 40% del recubrimiento, mientras que en las micrografías se observa buena nivelación pero también aparición de defectos que ya se habían logrado disminuir con la combinación de Nisol Wetter y Ultralight Carrier utilizados.

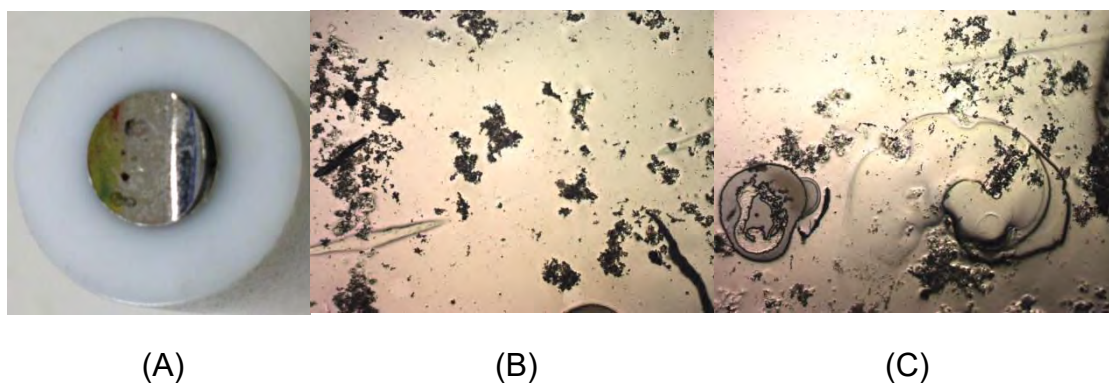


Figura 57 De izquierda a derecha: Fotografía del recubrimiento (0.5 mL Nisol Wetter, 5 mL Ultralight Carrier y 0.1 mL Ultralight MTTO por Litro) y micrografías a 5X

En resumen, lo anterior llevó a elegir como posibilidades de mejor combinación de aditivos en el electrolito las siguientes combinaciones, siendo la última la más recomendable:

- 0.25 mL Nisol Wetter + 2.5 Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight MTTO por litro
- 0.25 mL Nisol Wetter + 5 Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight MTTO por litro
- 0.5 mL Nisol Wetter + 5 Ultralight Carrier + 0.05 mL Ultralight MTTO por litro

La figura 58, muestra las curvas de las condiciones listadas anteriormente. Las mejores fueron las combinaciones con una cantidad de 5 mL de Ultralight Carrier y 0.05 Ultralight Mtto, quedando muy similares en su variación de 0.25 y 0.5 de Nisol Wetter. Sin embargo, de escoger alguna combinación como la ideal sería la del contenido más alto de Nisol Wetter (0.5 mL) porque tiene un comportamiento más constante y se obtiene mejor calidad de los depósitos.

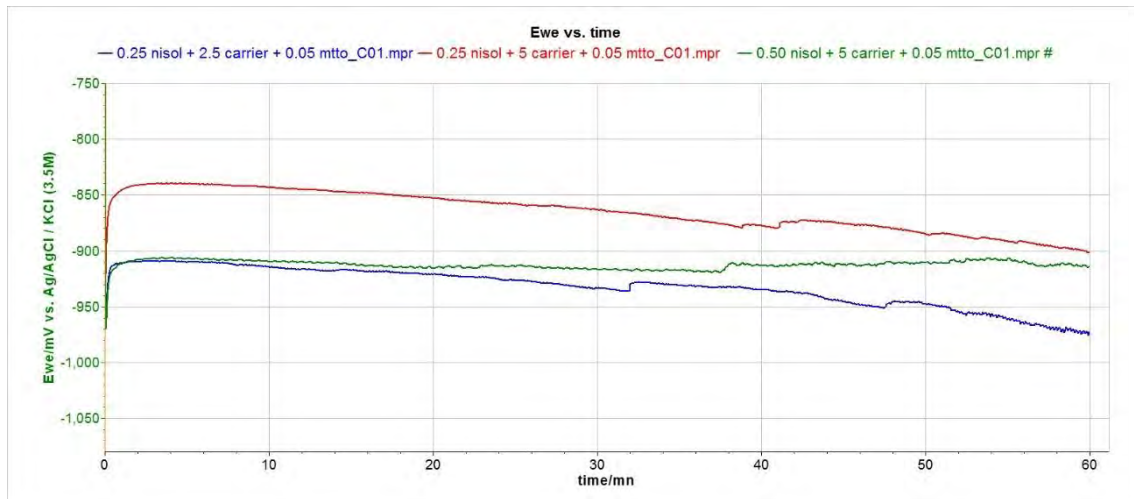


Figura 58 Cronopotenciogramas de las mejores combinaciones

Tabla 29 Valores finales del potencial para las mejores combinaciones

Combinaciones de aditivo (mL/L)	Potencial (mV)
0.25 Nisol + 2.5 U. Carrier + 0.05 U. MTTO	-974
0.25 Nisol + 5 U. Carrier + 0.05 U. MTTO	-901
5 Nisol + 5 U. Carrier + 0.05 U. MTTO	-914

Para terminar la caracterización de los mejores recubrimientos se realizó el cálculo de la eficiencia de corriente faradaica, aunque al ser muy parecidas las composiciones, basta con la ejemplificación de la realización de un cálculo.

$$m_{promedio} = 0.5779 (58.9332g) + 0.4221(58.6934) = 58.8320 g$$

$$m_{teo} = \frac{I * t * masa \text{ faradaica}}{No. equivalentes * F}$$

$$m_{teo} = \frac{(6.248 \times 10^{-3} A)(3600s)(58.8320 g)}{\left(2 \frac{eq}{mol}\right) \left(96500 \frac{C}{eq}\right)} = 6.856 \times 10^{-3} g$$

$$\%Eficiencia \text{ de corriente} = \frac{0.0068 g}{6.856 \times 10^{-3} g} * 100 = 99.18\%$$

El valor obtenido de porcentaje de eficiencia de corriente es muy alto, acercándose demasiado al 100, indicando que el proceso se lleva a cabo de tal forma que la corriente suministrada al sistema se utiliza simplemente para llevar a cabo las reacciones favorables para el depósito de la aleación sobre el acero y no se gasta en llevar a cabo reacciones parásitas (o no deseadas). Este valor concuerda con nuestro proceso porque tiene condiciones que ayudan a la eficiencia como: 1) la solución utilizada como electrolito no tiene



impurezas, evitando principalmente la presencia de elementos que puedan producir estas reacciones parásitas, 2) los elementos están muy concentrados, 3) la solución es nueva en cada depósito electroquímico, 4) la superficie que se recubre es pequeña y controlada y 5) los aditivos reducen la producción de hidrógeno gas como reacción secundaria.



4. CONCLUSIONES

- ✓ La presencia de Co y B aumentan el potencial necesario para darse la reacción, mientras que el Ni tiende a disminuir el potencial cuando se está en la zona de densidad de corriente establecida por la empresa (0.02 A/cm^2).
- ✓ Los elementos en el electrolito al estar muy concentrados provocan que no tenga efecto el introducir condiciones hidrodinámicas o que el efecto sea reducido, mediante la rotación del electrodo de trabajo, en la disminución de voltaje para alcanzar la densidad de corriente deseada. El control es mixto, mayoritariamente activacional. Lo que está descrito por la ecuación de Levich, que menciona el comportamiento de la corriente límite estando en condiciones de difusión-convección (flujo laminar).
- ✓ Sin embargo, un valor de 100 rpm para la rotación del electrodo de trabajo contribuye a que sea más uniforme el recubrimiento.
- ✓ El aditivo Nisol Wettersí actúa como humectante si se agrega al electrolito en un intervalo entre 0.25 a 0.5 mL por litro de solución, ayudando a la adherencia y disminución de defectos como cavidades en la superficie.
- ✓ El aditivo Ultralight Carrier sí actúa como nivelador, teniendo control del crecimiento en la superficie si se agrega al electrolito en un intervalo entre 2.5 a 5 mL por litro de solución, forzando a que el recubrimiento se lleve a cabo en las zonas bajas (valles) y no en los picos (crestas) del depósito.
- ✓ El aditivo Ultralight MTTO no tiene un efecto importante en el recubrimiento (no mejora la adherencia y nivelación), pero se puede agregar en la cantidad de 0.05 para ayudar al efecto de los otros dos aditivos y mejorar el brillo.
- ✓ El uso de los aditivos controla la deposición de cobalto, para que tenga oportunidad el níquel de depositarse, incluso, superando en porcentaje en masa al cobalto dentro del recubrimiento.
- ✓ El crecimiento del depósito Ni-Co-B se lleva a cabo de una forma ordenada como se observa en la imágenes utilizando microscopio óptico (MO) en aumentos que van de 5 a 50X y en microscopio electrónico de barrido (MEB) en aumentos que van de 500 a 2000X.

4.1 RECOMENDACIONES

Para la continuación de ésta línea de investigación sobre el efecto de aditivos en los recubrimientos de Ni-Co-B, se recomienda,

- ✓ Realizar un estudio más profundo sobre el mecanismo de crecimiento para realizar una posible modificación del tiempo del recubrimiento que evite encontrarse con zonas donde no se completó la unión de la capa final del recubrimiento.



- ✓ Realizar experiencias con la técnica de pulsación de corriente en encendido y apagado para observar el efecto que tiene sobre la polarización de la superficie y posiblemente un mejor control del crecimiento de la película del recubrimiento.
- ✓ Caracterización del recubrimiento, por ejemplo, por la técnica de Rayos X, para la comprobación de un crecimiento epitaxial del recubrimiento.
- ✓ Utilizar un régimen de flujo menor, por ejemplo: 10 y 20 rpm, para ver el efecto.



5. BIBLIOGRAFÍA

- I. Angal R. D. (2010). *Principles and Prevention of Corrosion*. Oxford: Alpha Science International Ltd.
- II. Baeza Reyes A. y García Mendoza A. J. (2011). *Principios de Electroquímica analítica. Colección de documentos de apoyo, UNAM*.
- III. Bai A. y Hu C.-C. (2002). *Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry*. *ElectrochimicaActa* 47, 3347-3456.
- IV. Bai A. y Hu C.-C. (2005). *Composition controlling of Co-Ni and Fe-Co alloys using pulse-reverse electroplating through means of experimental strategies*. *Electrochimica Acta* 50, 1335-1345.
- V. Bautista A., Garcés P., González J.A. y Morcillo M. (1996). *Corrosión filiforme del aluminio lacado*. *Rev. Metal. Madrid*, 32 (5), 329-333
- VI. Bhardwaj M., Balani K., Balasubramaniam R., Pandey S. y Agarwal A. (2010). *Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel*. Institute of Materials, Minerals and Mining, Surface Engineering, 1-6.
- VII. Borestein S.W. (1994) *Microbiologically Influenced Corrosion*. Handbook. New York.
- VIII. Caballero L.X. (1994). *Nickel-Cobalto-Boron alloy deposited on a substrate*. Diamond Technologies Company.
- IX. Campillo B., Sebastian P. J., Gamboa S. A., Albarran J. L. y Caballero L.X. (2002). *Electrodeposited Ni-Co-B alloy: application in water electrolysis*. *Materials Science and Engineering C* 19, 115-118.
- X. Chung C. K. y Chang W. T. (2009). *Effect of pulse frequency and current density on anomalous composition and nanomechanical property of electrodeposited Ni-Co films*. *Thin Solid Films* 517, 4800-4804.
- XI. Costa J. M. (1981). *Fundamentos de electroquímica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones*. (1ª edición). Madrid: Alhambra, S.A.
- XII. Cuesta F. L. (2009). *Análisis del fenómeno de la corrosión en materiales de uso técnico: metales. Procedimientos de protección*. DNI 30.819.442.V
- XIII. Dini J. W. (1993). *Electrodeposition. The Materials Science of Coatings and Substrates*. New Jersey: Noyes Publications.
- XIV. Dolati A., Sababi M., Nouri E. y Ghorbani M. (2007). *A study on the kinetic of the electrodeposited Co-Ni alloy thin films in sulfate solution*. *Materials Chemistry and Physics* 102, 118-124.
- XV. Gabe D. R. (1975). *Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas*. (1ª edición española). Madrid: Alhambra, S.A.
- XVI. Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G. y Tsybulskaya L. S. (1996). *The effect of oron on the Microstructure and Properties of Electrodeposited Nickel Films*. *Metal Finishing*, 100-103.
- XVII. Gamboa S.A., González J. G., Valenzuela E., Campillo B., Sebastian P. J. y Reyes A. (2006). *Evaluation of the corrosión resistance of Ni-Co-B coatings*



- in simulated PEMFC environment*. Sciencedirect, ElectrochimicaActa 51, 4045-4051.
- XXVIII. Gamburg Y. D. y Zangari G. (2011). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. Nueva York: Springer.
- XIX. Genescá J. y Ávila J. (1988) Corrosión Atmosférica I. Agresividad potencial de la Atmósfera en ausencia de contaminantes. Latin American Journal of Metallurgy and Materials, Vol. 8, Nos. 1 & 2, 52-62
- XX. González Mancera G. y Noguez Amaya M.E. (2006). *Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos*. Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica UNAM.
- XXI. Jones D. A. (1992). *Principles and Prevention of Corrosion*. Singapore: Macmillan Publishing Company, a division of Macmillan, Inc.
- XXII. Jović V.D., Jović B.M. y Pavlović M.G. (2006). *Electrodeposition of Ni, Co and Ni-Co alloy powders*. Electrochimica Acta 51, 5468-5477.
- XXIII. Li Y., Jiang H., Huang W. y Tian H. (2008). *Effects of peak current density on the mechanical properties of nanocrystalline Ni-Co alloys produced by pulse electrodeposition*. Applied Surface Science 254, 6865-6869.
- XXIV. Liang Y., Li Y.-S., Yu Q.-Y., Zhang Y.-X., Zhao W.-J. y Zeng Z.-X. (2015). *Structure and wear resistance of high hardness Ni-B coatings as alternative for Cr coatings*. Surface & Coatings Technology 264, 80-86.
- XXV. Lončarek I., Tonejc A. M., Skoko Ž., Novosel N., Mustapić M. y Zadro K. (2013). *Composition and Morphology Investigation of NiCoB Nanoparticles, as-Prepared and Coated by SiO₂*. Croatica Chemica Acta 86, (3), 297-307.
- XXVI. Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M. e Imperatori P. (2011). *Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coatings*. Surface & Coatings Technology 205, 5394-5399.
- XXVII. Medina O., Ortiz A., Jacobo V.H. y Schouwenaars R. (2009). *Corrosión microbiológica en aceros bajo carbono*. Ing. Invest. y Tecnol. Vol. 10 No. 1
- XXVIII. Molera P. (1989). *Recubrimientos de los metales*. España: Marcombo S.A.
- XXIX. Mustapić M., Horvat J., Skoko Ž., Hossain M.S.A. y Dou S.X. (2014). *Interplay between boron precursors and Ni-Co-B nanoparticle doping in the fabrication of MgB₂ superconductor with improved electromagnetic properties*. Acta Materialia 80, 457-467.
- XXX. Norma NRF-027-PEMEX-2001. *Espárragos y tornillos de acero de aleación y acero inoxidable para servicios de alta y baja temperatura*.
- XXXI. Ogihara H., Udagawa K. Y Saji T. (2012). *Effect of boron content and crystalline structure on hardness in electrodeposited Ni-B alloy films*. Surface & Coatings Technology 206, 2933-2940.
- XXXII. Onoda M., Shimizu K., Tsuchiya T. y Watanabe T. (1995). *Preparation and Structures of Amorphous Ni-Co-B Alloy Films Electrodeposited on Rotatory Electrode*. Materials Transactions, JIM, Vol. 36, No. 9, 1104-1111.
- XXXIII. Onofre Edgar (2005). *Efecto de la temperatura en ensayos acelerados de recubrimientos anticorrosivos*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.



- XXXIV. Ortíz J. (2014). *Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos orgánicos*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- XXXV. Paunovic M. y Schlesinger M. (2006). *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. (2ª edición). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- XXXVI. Ping Z., He Y., Gu C. y Zhang T. (2008). *Mechanically assisted electroplating of Ni-P coatings on carbon steel*. *Surface&CoatingsTechnology* 202, 6023-6028.
- XXXVII. Rodríguez, F. D. (2008). *Principios de electrodeposición. Laboratorio de tecnología de materiales*. México: Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Izcalli. Lecturas de Ingeniería.
- XXXVIII. Rojas M. C. (2008). *Cromado: Un proceso de dos caras*. *Metal Actual* No. 11, 52-57.
- XXXIX. Sahoo P. &Kalyan S. (2011). *Tribology of electroless nickel coatings – A review*. *Materials and Design* 32, 1760-1773
- XL. Saito T., Sato E., Matsuoka M. e Iwakura C. (1998). *Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent*. *Journal of Applied Electrochemistry* 28, 559-563.
- XLI. Sakita A. M. P., Noce R. D., Magnani M., Fugivara C. S. y Benedetti A. V. (2014). *Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source*. *ECS Electrochemistry Letters* 3 (5), D10-D12.
- XLII. Sankara T. S. N., Stephan A. y Guruskanthan S. (2004). *Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics*. *Surface and Coatings Technology* 19, 56-62.
- XLIII. Schlesinger M. y Paunovic M. (2010). *Modern Electroplating*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- XLIV. Sen W. (2007). *Electroless deposition of Ni-Co-B alloy films and influence of heat treatment on the structure and the magnetic performances of the film*. *Thin Solid Films* 515, 8419-8423.
- XLV. Shen B., Wei S., Fang K. y Deng J.-F. (1997). *EXAFS study on ultrafine Ni-Co-B amorphous catalysts*. *Applied Physics A* 65, 295-299.
- XLVI. Tury B., Lakatos M. y Roy S. (2006). *Ni-Co alloys plated by pulse currents*. *Surface & Coatings Technology* 200, 6713-6717.
- XLVII. Vazquez J., Treeratanaphitak T. Y Pritzker, M. (2012). *Formation of Co-Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions*. *Electrochimica Acta* 62, 63-72.
- XLVIII. Videla H.A. *Manual of Biocorrosión*. Florida USA. Lewis Publishers. 1996
- XLIX. Walsh F. (1999). *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. España: Editorial Club Universitario
- L. Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H. Y Xu T. (2005). *Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits*. *Applied Surface Science* 242, 326-332.
- LI. Wang S.-L. (2007). *Electroless deposition of Ni-Co-B alloy films and influence of heat treatment on the structure and the magnetic performances of the film*. *Thin Solid Films* 515, 8419-8423.



- LII. Watanabe T. (2004). *Nano-Plating Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. Oxford: Elsevier Ltd.
- LIII. Xie G., Jiao H. y Li X. (2008). *Magnetic Properties of Ni-Co-B Coated Carbon Nanofibers*. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, 475-477.
- LIV. Yang Y. y Cheng Y. F. (2013). *Fabrication of Ni-Co-SiC composite coatings by pulse electrodeposition – Effects of duty cycle and pulse frequency*. *Surface & Coatings Technology* 216, 282-288.
- LV. Yin K.-M. y Lin B.-T. (1996). *Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel*. *Surface and Coatings Technology* 78, 205-210.
- LVI. Zavaleta H. (2007). *Solución de problemas técnicos en recubrimientos industriales para protección de embarcaciones e instalaciones marítimas*. Tesis de licenciatura. Instituto Politécnico Nacional.

Normas y referencias usadas en el arreglo del sistema para su estudio:

NACE International the corrosion society (December 1995, NACE International). *State-of-the-Art Report on Controlled-Flow Laboratory Corrosion Test*. Item No. 24187, NACE Publication 5A195.

ASTM G5-94 (Reapproved 2004), *Standard Reference Test Method for making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*.

ASTM G59-97 (Reapproved 2003), *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*

6. ANEXO

6.1 MANEJO DE SOFTWARE EC-LAB

El software *Ec-Lab*® permite utilizar 3 canales simultáneamente, cada canal es independiente aun compartiendo el electrodo de trabajo y la realización de los experimentos puede realizarse en cadena (uno tras otro), enlazados o por separado.

El equipo es muy sofisticado y sensible por lo que principalmente se emplea en el campo de la química analítica para análisis, pero en este caso se utilizó para obtención de recubrimientos. Fueron necesarios dos meses para familiarizarse con el manejo del software, conocer todas las técnicas y funciones disponibles.

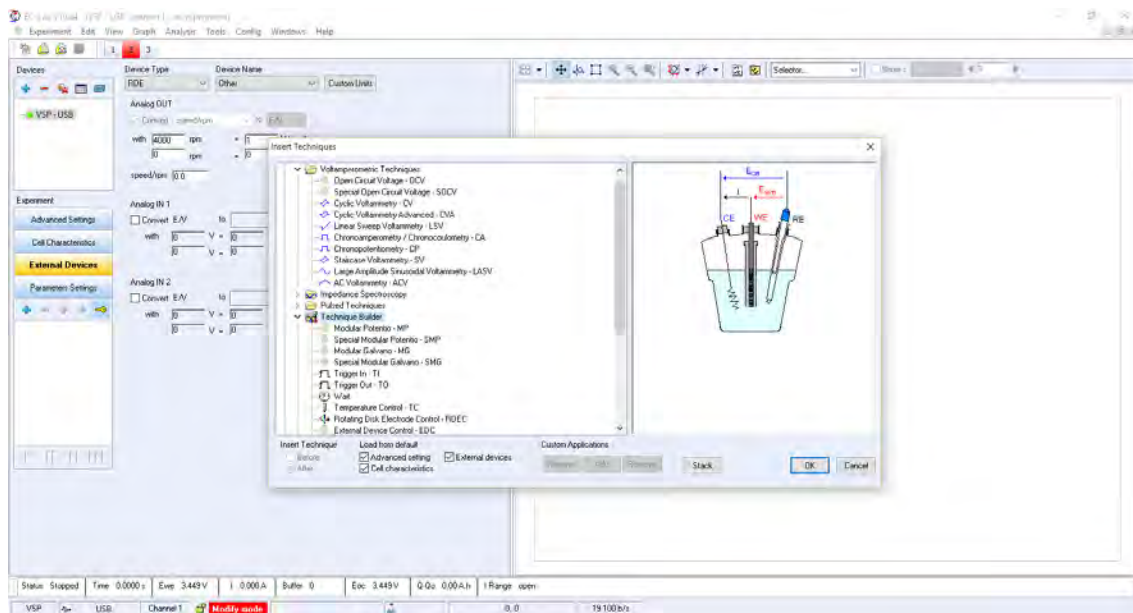


Figura 59 Ajustes de parámetros de la técnica, Ejemplo VC.

Para dar una introducción breve sobre la programación de la prueba primero se menciona las modificaciones generales que se deben de hacer para anexar dispositivos, definir condiciones usadas (como ER y solución utilizada, por ejemplo: Ag/AgCl saturado con 3.5 M KCl), etc. Estas modificaciones están divididas en cuatro secciones:

- *Parámetros de la técnica* (figura 59). Las opciones a modificar dependen principalmente de la técnica, como su nombre lo menciona, aquí se fijan los valores que son críticos para la realización de la prueba y aparece inmediatamente al seleccionar una técnica.

- *Dispositivos externos* (figura 60). Depende de qué se va a controlar en la prueba o que dispositivos se van a conectar, por ejemplo, electrodo de disco rotatorio y se controla fijando un valor para que permanezca en ese o que se modifique según vayan variando valores de potencial o corriente en los datos recolectados, todo esto de acuerdo a las especificaciones del dispositivo a conectar.
- *Ajustes de las características de celda* (figura 61). En esta sección se pueden realizar anotaciones sobre la descripción de la celda como electrolito utilizado, material del ET, área superficial del electrodo, masa, etc. También aquí se selecciona el ER que se utiliza y la solución saturada que lleva; así como cambiar el arreglo de la celda para elegir en qué posición estará cada electrodo.
- *Ajustes avanzados* (figura 62). Se utiliza para modificar parámetros en celdas desconectadas, poner límites, etc. Pero sólo se utiliza si se tienen varias celdas de trabajo.

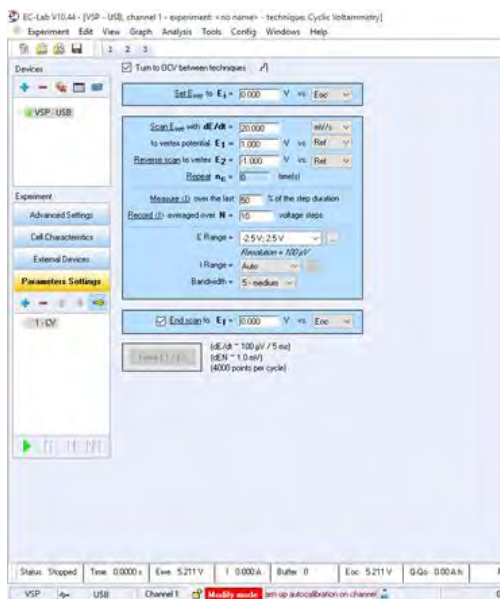


Figura 60 Ajuste de parámetros de la técnica, Ej. VC.



Figura 61 Ajustes de los dispositivos externos.



Figura 62 Ajustes de las características de la celda.

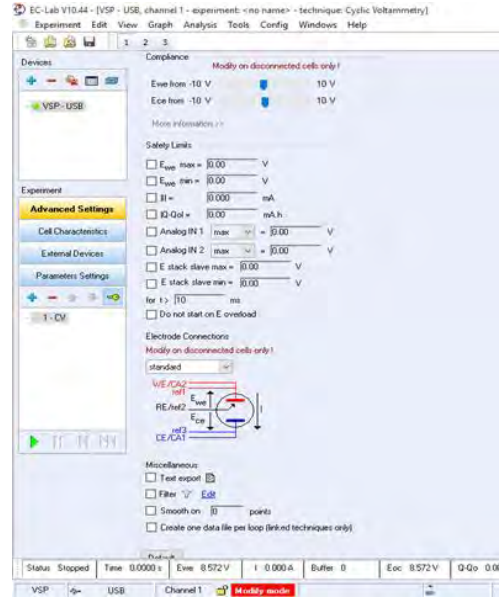


Figura 63 Ajustes avanzados.