

01180

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA**



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO
AUTOCATALÍTICO DE Ni-P-Mo PARA ACEROS AL CARBONO**

**TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA MECÁNICA
P R E S E N T A**

LUIS FERNANDO VARGAS MENDOZA

TUTOR: DR. ARTURO BARBA PINGARRÓN

CIUDAD UNIVERSITARIA, D.F., AGOSTO DE 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Comité de tesis:

Dra. Dora Krasnopolsky de Grinberg, Facultad de Ingeniería
Dr. Francisco Solorio Ordaz, Facultad de Ingeniería
Dr. Saúl Santillán Gutiérrez, Facultad de Ingeniería
Dr. Vicente Borja Ramírez, Facultad de Ingeniería
Dr. Julio Juárez Islas, Instituto de Investigaciones en Materiales
Dr. Mario Romero Romo, Universidad Autónoma Metropolitana

Jurado:

Dr. Julio Juárez Islas, presidente
Dr. Arturo Barba Pingarron, vocal
Dr. Mario Romero Romo, vocal
Dr. Joan Genescá Llongueras, vocal
Dr. Francisco Solorio Ordaz, suplente
Dr. Vicente Borja Ramírez, suplente
Dr. Saúl Santillán Gutiérrez, suplente

Fe de erratas

Pg. 15 La reacción R2 debe escribirse:
$$\text{Ni}^{2+} + [2e^-] \rightarrow [\text{Ni}]$$

Pg. 72 En las reacciones R57 y R58 el complejo metálico de citrato debe escribirse:
[NiCitMoO₂]

Pg. 95 La concentración de citrato en el baño base debe ser:
0.1 M

Pg. 144 La reacción R29 debe escribirse:
$$[\text{H}^+] + [e^-] \rightarrow [\text{H}]$$

SUMARIO

Con esta investigación se buscó desarrollar un revestimiento autocatalítico de Ni-P-Mo para mejorar la resistencia superficial de una pieza metálica, como una estrategia fundamental para incrementar la calidad y la vida útil del componente.

Se definió una formulación de baño químico para la deposición de alto fósforo y medio molibdeno, para la que se estudió el papel que juegan los componentes (níquel, fósforo, molibdeno, citrato, complejantes, aceleradores) y el efecto que tienen las variables de proceso (pH, temperatura, agitación y concentración) en la condición y composición del recubrimiento. Se estableció una rutina de limpieza y preparación superficial que permitió la deposición de un revestimiento de espesor homogéneo que recubrió íntegramente un sustrato de acero AISI 1018 de manera continua y adherente, con buena apariencia general de color, brillo y lisura, sin grietas ni ampollas, pero con una cierta porosidad debida al desprendimiento de hidrógeno.

La caracterización tribológica, mecánica y química de las propiedades superficiales del recubrimiento ternario incluyó el estudio de datos como la composición química, la densidad, el espesor de capa, la estructura y la cristalinidad, la dureza y la resistencia a la tensión, la fragilidad, la adherencia, la porosidad, la rugosidad y la resistencia a la corrosión en medios ácidos agresivos. Se analizó también el efecto del tratamiento térmico a baja, mediana y alta temperatura en la modificación de estas propiedades.

En la condición tal como se deposita, la estructura de los recubrimientos resultó predominantemente amorfa, con una pequeña fracción de componente cristalina, que al tratarse térmicamente evolucionó hasta alcanzar las fases de equilibrio, consistentes en una solución sólida de Ni-Mo con precipitados de Ni_3P y $MoNi_4$.

La dureza y la resistencia a la tensión que se derivaron del tratamiento térmico del recubrimiento fueron muy superiores a lo que se reporta en la literatura, pero por lo mismo, también resultó una mayor fragilidad. Gracias a la porosidad, su densidad bajó, lo que le permitió elevar su relación resistencia/peso muy por encima del resto de los depósitos metálicos.

La resistencia a los ambientes ácidos agresivos no fue particularmente mejor que la que poseen los revestimientos de Ni-P únicamente. El aumento en el contenido de fósforo y la adición de molibdeno no benefició las propiedades de corrosión del depósito, porque su presencia no se integró verdaderamente como aleación, es decir, como una solución sólida homogénea. Se observó también que el tratamiento térmico redujo notoriamente la resistencia a la corrosión, pues propició la formación de fronteras de grano y defectos cristalinos sobre los que se concentró el ataque del medio.

Los resultados perfilaron un depósito con muy buenas posibilidades de uso en aplicaciones que requieren, sobre todo, de muy alta dureza y resistencia al desgaste, y que no estarán expuestos a medios ambientes demasiado agresivos, para las que se proporcionaron algunas sugerencias de utilización.

*A Pater,
con mi cariño y agradecimiento.*

*Nadie nos pide que sepamos. Hay que saber,
eso es todo, aun a riesgo de equivocarse.*

*William de Baskerville
en El Nombre de la Rosa, de
Umberto Eco*

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	
Agradecimientos	i
PREFACIO	
Antecedentes	ii
Justificación	iii
Objetivos	v
Alcances	v
Integración	vii
1 INTRODUCCION	
1.1 Marco de referencia	1
1.2 Recubrimientos metálicos	4
1.3 Recubrimientos de níquel	8
2 NIQUELADO QUÍMICO	
2.1 Características y composición de los baños	15
2.2 Preparación superficial	21
2.3 Mecanismos y cinética de deposición	
2.3.1 Mecanismos de deposición	35
2.3.2 Cinética de deposición	29
2.3.3 Efecto de los factores de operación	30
2.4 Características estructurales del recubrimiento	33
2.5 Características mecánicas del depósito	
2.5.1 Propiedades mecánicas	37
2.5.2 Propiedades tribológicas	42
2.5.3 Efecto del tratamiento térmico	44
2.6 Resistencia a la corrosión	
2.6.1 Resistencia a la corrosión	48
2.6.2 Resistencia a la oxidación	54
2.6.3 Efecto del tratamiento térmico	54
2.6.4 Efecto del envejecimiento del baño	55
2.7 Recubrimientos compuestos M-C y M-P	56
2.8 Revestimientos Ni-P-Mo	60
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1 Descripción del procedimiento	81
3.2 Descripción de los equipos	81
3.3 Materiales y reactivos	82
3.4 Preparación de muestras	83
3.5 Formulación del baño	84
3.6 Tratamientos térmicos	86
3.7 Caracterización	86

4	RESULTADOS	
4.1	Desarrollo del baño de Ni-P-Mo	94
4.1.1	Desarrollo del baño base	94
4.1.2	Caracterización de los parámetros del baño	97
4.2	Caracterización del depósito de Ni-P-Mo	108
4.2.1	Composición nominal	108
4.2.2	Apariencia	108
4.2.3	Porosidad	110
4.2.4	Rugosidad	113
4.2.5	Espesor	114
4.2.6	Bandeamiento	117
4.2.7	Cristalinidad	120
4.2.8	Estructura	121
4.2.9	Dureza	125
4.2.10	Densidad	127
4.2.11	Adherencia	129
4.2.12	Resistencia a la corrosión	133
5	DISCUSIÓN	
5.1	Desarrollo y caracterización del baño base	136
5.2	Caracterización del depósito	138
5.2.1	Composición química	138
5.2.2	Apariencia	141
5.2.3	Porosidad	143
5.2.4	Rugosidad	148
5.2.5	Espesor	149
5.2.6	Bandeamiento	151
5.2.7	Cristalinidad	152
5.2.8	Estructura	156
5.2.9	Dureza	160
5.2.10	Densidad	168
5.2.11	Adherencia	169
5.2.12	Fragilidad	170
5.2.13	Resistencia a la corrosión	171
5.3	Aplicabilidad Industrial	179
6	CONCLUSIONES	
6.1	Conclusiones	183
7	RECOMENDACIONES	
7.1	Recomendaciones	185
8	REFERENCIAS	
8.1	Referencias	187

AGRADECIMIENTOS

*Agradece a la llama su luz, pero no olvides al pié del candil,
que constante y pacientemente la sostiene en la sombra.*
Rabindranath Tagore

Tutto quello che non so l'ho imparato a scuola.
Leo Longanesi

Este trabajo no hubiera sido posible realizarlo sin el apoyo de las siguientes personas e instituciones, a quienes les extiendo mi profundo reconocimiento:

En la Universidad Nacional Autónoma de México

- Gracias al Dr. Arturo Barba, por su asesoría, sus consejos y su constante e incondicional apoyo
- Gracias al MI Leopoldo González, por su apoyo como coordinador de programa
- Gracias a los doctores Dora Grinberg, Saúl Santillán, Vicente Borja, Francisco Solorio, Julio Juárez y Joan Genescá por sus sugerencias en el comité de tesis y el jurado
- Gracias especiales al Dr. Luis Rodríguez, por permitir el uso del horno de atmósfera controlada del laboratorio de Colisiones en el Instituto de Física
- Gracias al Biol. Germán Álvarez por su ayuda en el MEB
- Gracias a la maestra Artemisa Pedroza por su voto de confianza
- Gracias a la DGEF por el año de beca
- Gracias a la Ing. Lourdes Marín por su ayuda con los trámites administrativos

En la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

- Gracias a la Dra. Ana Bolarín y al Dr. Félix Sánchez, por su asesoría y por las facilidades brindadas para trabajar en el laboratorio de Recubrimientos del Centro de Investigación en Materiales y Metalurgia
- Gracias a la maestra Xóchitl Hernández, por su ayuda con el rugosímetro
- Gracias a Irasema Islas, Alfredo Guerrero y Lino Montoro por su asistencia en el trabajo de laboratorio

En la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco

- Gracias al Dr. Mario Romero, por sus amables consejos y sugerencias, y porque siempre puedo contar con su apoyo en estas aventuras
- Gracias al Dr. Antonio de Ita, por las facilidades brindadas en los laboratorios de Metalografía y Corrosión del Área de Metalurgia
- Gracias a la Sra. Azucena Martínez, por su inapreciable ayuda
- Gracias a la maestra Francisca Franco, por su apoyo en el laboratorio
- Gracias a Raúl Espinosa por su asistencia en el trabajo de laboratorio

En el Tecnológico de Monterrey Campus Estado de México

- Gracias al Ing. José Antonio García, por las facilidades brindadas en el laboratorio de Materiales y Pruebas Mecánicas del Centro de Investigación en Materiales
- Gracias a la Dra. Olimpia Salas, por su ayuda en la interpretación de las difracciones de rayos X
- Gracias a los Ings. Francisco Sandoval y Ulises Figueroa por su amistad y por motivar la continuación en mi formación profesional con el presente doctorado

En el Tecnológico de Monterrey Campus Aguascalientes

- Gracias al Ing. Joaquín Guerra por su voto de confianza
- Gracias al Ing. Ricardo Valdéz por su constante e insustituible apoyo
- Gracias a la Ing. Suani Vázquez por su ayuda académica y logística

Gracias especiales a M. Patrick Charton, mi primer profesor de metalurgia en el Liceo Franco Mexicano, por motivar mi interés en esta ciencia que tanto me apasiona y que continúa encausando mi desarrollo profesional.

PREFACIO

Felix qui potuit rerum cognoscere causas.
Virgilio

Lo último que uno sabe es por dónde comenzar.
Blas Pascal

Videmus nunc per speculum et in aenigmate y la verdad, antes de manifestarse a cara descubierta, se muestra en fragmentos (¡ay, cuan ilegibles!), mezclada con el error, de modo que debemos deletrear sus fieles signáculos incluso allí donde nos parecen oscuros y casi forjados por una voluntad totalmente orientada hacia el mal.

Al final de mi trabajo de investigación, me dispongo a dejar constancia sobre estos folios de los hechos asombrosos que me fue dado presenciar y evidenciar, repitiendo verbatim cuanto vi y descubrí, aventurando interpretaciones para dejar, en cierto modo, a los que vengan después, signos de signos sobre los que pueda ejercerse la plegaria del desciframiento.

Antecedentes

El desempeño y la calidad de la mayoría de los productos metálicos dependen de las condiciones de sus superficies y del deterioro de éstas debido al uso. Este deterioro es muy importante en la práctica ingenieril, ya que suele ser el factor principal que limita la vida y el desempeño de cualquier componente mecánico.

La corrosión y el desgaste son los dos mecanismos principales de deterioro superficial de los componentes de máquina, y su prevención y control origina grandes gastos para la planta industrial de cualquier país. Por ello, el mejorar la resistencia superficial es una estrategia fundamental que permite incrementar la calidad y la vida de una pieza metálica.

Para alcanzar un mejor desempeño superficial existe una gran variedad de materiales y tecnologías, las cuales buscan, por medios mecánicos, químicos o físicos, proveer a la superficie en cuestión de las propiedades necesarias para abatir el daño causado por la corrosión y el desgaste. La selección de un material o proceso específicos requiere de un análisis concienzudo de las condiciones reales de servicio, un conocimiento de la aplicabilidad y las limitaciones del material y/o el proceso particulares, y datos referentes al costo implicado.

Existen varias técnicas para proporcionar protección contra el deterioro superficial de un componente. Como regla general todas ellas buscan revestir al material de una capa que provea a la superficie de las cualidades necesarias para reducir su deterioro. Estas técnicas pueden ser, entre otras:

- Los tratamientos termoquímicos como la carburación o la nitruración.
- La deposición física (PVD) o química (CVD) de recubrimientos a partir de vapores metálicos, de óxidos o de carburos.
- La electrodeposición de cromo o níquel.
- El anodizado de componentes de aluminio, magnesio o zinc.
- La deposición química de revestimientos metálicos y cermets.

En esta tesis, se plantea el desarrollo y la aplicación de esta última técnica en recubrimientos metálicos.

La resistencia al desgaste y a la corrosión de una pieza metálica mejora notablemente mediante la deposición química de un metal más duro y resistente sobre su superficie. El metal que más a menudo se deposita de esta manera es el níquel, como aleaciones de Ni-P o Ni-B. Ello se debe a su excelente capacidad para recubrir con espesores uniformes cualquier geometría de pieza, aun las más complejas. Así mismo, puede depositarse sobre casi cualquier tipo de sustrato, sea metálico, cerámico o incluso polimérico. Estos revestimientos pueden terminarse por maquinado, no interfieren en el ajuste forzado de ensambles mecánicos, son más económicos que los de cromo o rodio, y sobre todo, tienen una alta resistencia a la corrosión. Todo ello ha tenido como consecuencia un constante aumento en el campo de sus aplicaciones, pudiéndose encontrar por igual en componentes aeroespaciales, de autos, de moldes y dados, de electricidad y comunicaciones, de manejo de alimentos y de equipo hospitalario.

La deposición química (autocatalítica) de aleaciones de níquel se viene realizando de manera industrial desde hace más de 45 años, pero no es sino en los últimos 10 en que se han realizado investigaciones tendientes a mejorar sus propiedades superficiales mediante la aplicación de tratamientos térmicos de envejecimiento o la incorporación de partículas duras de óxidos o carburos depositados simultáneamente.

En la actualidad se puede hablar de la existencia de más de un centenar de formulaciones para el niquelado químico, siendo las más usadas las que depositan recubrimientos de Ni-P. Estas aleaciones son materiales de ingeniería bastante inusuales debido a sus propiedades únicas, las cuales pueden variar sensiblemente con el contenido de fósforo.

Tal como se depositan, los recubrimientos de Ni-P son desde amorfos hasta cristalinos, compactos, continuos, adherentes, duros, relativamente frágiles, soldables y de altas resistencias a la corrosión y al desgaste. Este conjunto de propiedades puede ser manipulado mediante la aplicación de tratamientos térmicos que provocan la cristalización de la estructura, el aumento sustancial en su dureza mediante mecanismos de precipitación, y la mejora notable de su resistencia al desgaste. Sin embargo, estos tratamientos reducen sensiblemente la resistencia a la corrosión debido a la formación de límites de grano y de precipitados que modifican las propiedades de pasividad y crean microceldas galvánicas que contribuyen a la destrucción del depósito.

Justificación

A pesar de su gran dureza y resistencia a la abrasión, los recubrimientos de níquel presentan problemas de desempeño en aplicaciones de alto desgaste como extrusores, trefiladores, engranajes de diferencial, sistemas de transmisión, válvulas, componentes de bombas o cabezas de pistón.

Para superar esta deficiencia se han creado nuevos materiales compuestos del tipo cermet que incorporan partículas duras de cerámico (óxidos o carburos) en una matriz metálica de Ni-P. Con el tratamiento térmico apropiado, estos recubrimientos compuestos desarrollan las más altas durezas y resistencias al desgaste. Empero, la resistencia a la corrosión de un

recubrimiento compuesto suele ser mucho menor que la de aquellos niquelados que no incorporan cerámicos en su estructura. Esto se debe a que la mezcla de partículas precipitadas (durante el tratamiento térmico) y partículas adicionadas crea pares galvánicos que aceleran el ataque del recubrimiento.

El desarrollo de estos nuevos materiales ha sido ampliamente estudiado en años recientes por científicos como W. Riedel, I. Koiwa, M. Staia, E.J. Podlaha, G.O. Mallory, D. Ernst y M. Holt, R.N. Duncan, así como por el investigador mexicano Arturo Barba (tutor de este proyecto).

Actualmente, sin embargo, existen muy pocos trabajos que se hayan enfocado a investigar el desarrollo y mejoramiento de los recubrimientos de Ni-P como lo que son “per se”, es decir, como aleaciones. Sobre esta línea, es de destacar el trabajo del mexicano Oscar Mendoza, quien en su investigación doctoral buscó mejorar el desempeño de los recubrimientos para aplicaciones de alta abrasión y alta corrosión, realizando recubrimientos autocatalíticos de Ni-P con molibdeno, tungsteno y cromo. Empero, su trabajo se enfocó a la identificación de los mecanismos y cinética de deposición así como a la evaluación de la resistencia a la corrosión de estas aleaciones ternarias, dejando de lado sus propiedades tribológicas y mecánicas.

Por tal motivo, con la presente investigación doctoral se deseó realizar una caracterización superficial de un recubrimiento autocatalítico de Ni-P-Mo desde el punto de vista de sus propiedades tribológicas, mecánicas y de corrosión, estudiando el efecto que tiene el tratamiento térmico en su desempeño como superficie, y evaluando sus posibles aplicaciones en el campo industrial.

¿Por qué agregar molibdeno?

- Razones Científicas

- Apoyar la investigación metalúrgica, destacando las posibilidades que ofrece todavía la metalurgia a la ciencia de materiales en la propuesta de nuevos materiales.
- Apoyar los esfuerzos nacionales de investigación aplicada, al continuar el trabajo original de un investigador mexicano en la ciencia metalúrgica de recubrimientos.
- Proponer una solución alterna de recubrimiento resistente en condiciones de alto desempeño.

- Razones Tecnológicas

Proponer el uso de una tecnología de recubrimiento:

- Sencilla en el diseño
- Sencilla en la operación y en la producción
- Menos costosa que las empleadas en deposición electrolítica, PVD o CVD.

- Razones Ingenieriles

Mejora notable en las propiedades de:

- Dureza
- Resistencia a la cedencia y a la tensión
- Resistencia al desgaste y a la abrasión
- Resistencia a la fatiga

Propiedades de alta temperatura

- Elevar la temperatura de inicio de crecimiento de grano
- Proveer buen endurecimiento a elevada temperatura (dureza al rojo)

Costos

- El costo del molibdeno es menor que el de materiales como tungsteno, vanadio, cromo, cobalto o titanio, los cuales suelen agregarse para mejorar las propiedades mecánicas de una aleación.

Cantidades de aleación

- Pequeñas cantidades de molibdeno provocan el mismo efecto que cantidades mayores de otros elementos aleantes como W, Co, Cr, etc.

Tratamiento térmico

- Las aleaciones de Ni con P y Mo son susceptibles de endurecimiento por envejecimiento.

Objetivos

Este trabajo de investigación doctoral tiene como objetivos:

a) General

Realizar la caracterización de un nuevo revestimiento metálico de Ni-P-Mo obtenido por deposición química sobre un acero al carbono, en su condición tal como se deposita y con tratamiento térmico.

b) Específicos

- Determinar las condiciones de operación que permitan la obtención de un recubrimiento autocatalítico de níquel de composición Ni-10%P-5%Mo.
- Caracterizar tribológica, mecánica y químicamente las propiedades superficiales del recubrimiento ternario de Ni-P-Mo.
- Estudiar el efecto que tiene el tratamiento térmico en la modificación de las propiedades superficiales del recubrimiento.
- Conocer los mecanismos y proponer la secuencia del proceso de precipitación debidos al tratamiento térmico.
- Estudiar la aplicabilidad de estos recubrimientos en el sector industrial.

Alcances

La creación de un nuevo material plantea muchas interrogantes respecto a la caracterización de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, a la manera de evaluarlas en forma satisfactoria y a la posibilidad de extrapolarlas en aplicaciones específicas que resuelvan una necesidad o mejoren un desempeño.

Para este nuevo material ternario del tipo de deposición química se requirió saber cosas como:

- ¿Existe un proceso probado de laboratorio para depositar Ni-P-Mo?
- ¿Cuáles pueden ser las composiciones de los baños?
- ¿Sobre qué sustratos puede depositarse?
- ¿Qué factores afectan su velocidad de deposición?
- ¿Hay uniformidad en el espesor luego de la deposición?
- ¿El depósito es amorfo o cristalino?
- ¿Se generan esfuerzos internos? ¿De qué tipo?
- ¿Cómo es la adherencia?
- ¿Cómo son su resistencia a la tensión, su ductilidad, su módulo de Young o su tenacidad?
- ¿Cuáles son sus propiedades de dureza, coeficiente de fricción y sus resistencias a la abrasión y al desgaste?
- ¿Qué medios y en qué proporción afectan su resistencia a la corrosión?
- ¿En qué aplicaciones puede ser de utilidad?
- ¿Su proceso industrial puede ser económicamente rentable?
- Etc.

Los primeros trabajos sobre este campo no pueden dar respuesta a tantas preguntas, pero si pueden iniciar la labor en puntos específicos y contribuir con las bases para que trabajos posteriores amplíen las fronteras del conocimiento en este campo.

Así, se hizo necesario definir los alcances del presente estudio, estableciendo qué tanto debía abarcar y qué dejaría si tocar; se trató, pues, de señalar las fronteras que enmarcarían el entorno de la investigación, a fin de que no se sobrepasara lo esperado pero que tampoco se rezagara en el tratamiento del tema y verdaderamente contribuyera al conocimiento de los recubrimientos de níquel.

La base para la determinación de los rangos en que se desarrolló el trabajo experimental fueron:

- a) Contenido de fósforo: entre una gama que comúnmente varía entre el 2 y el 14%, se seleccionó un contenido de 10-11% P debido a que presenta las mejores condiciones de continuidad, sensibilidad al tratamiento térmico, y no induce esfuerzos residuales de tensión.
- b) Contenido de molibdeno: se buscó un contenido promedio del 5% Mo para tener una buena respuesta en el envejecido y en la resistencia a la corrosión.
- c) Espesor de capa: debía ser de al menos 35 μm para permitir la evaluación de la dureza por el método Vickers.
- d) Caracterización: se evaluaron propiedades tales como:

- Composición química
 - Estructura y cristalinidad
 - Dureza
 - Adherencia
 - Densidad
 - Rugosidad
 - Resistencia a la corrosión
- e) Tratamientos térmicos: Se analizó el efecto del tratamiento térmico en las propiedades anteriormente mencionadas en los rangos característicos para este tipo de materiales: temperaturas de 300, 400 y 500°C y tiempos desde 0.5 hasta 4 horas.
- f) Sustrato: El sustrato a depositar fue un acero al carbono AISI 1018.
- g) Resistencia a la corrosión: La resistencia a la corrosión se analizó sólo para diversas condiciones ambientales ácidas, evaluando mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización.
- h) Propiedades mecánicas: Sólo se evaluó la dureza del material y, por inferencia de cálculo, la resistencia a la tensión, dejando para una investigación posterior el análisis propiamente dicho de la resistencia a la tensión, la ductilidad, el módulo de elasticidad y la tenacidad, así como de la resistencia al desgaste.

Integración de la tesis

La tesis se integró de la siguiente manera:

- El capítulo 1 versa sobre las generalidades de los recubrimientos, enfatiza la importancia de los revestimientos metálicos y da un marco de referencia al niquelado químico; para éste se señalan sus características más relevantes, sus aplicaciones y sus retos futuros.
- El capítulo 2 es un estudio detallado de la deposición química de Ni-P, en el que se analizan las características de los baños, de los mecanismos de deposición, de las estructuras del revestimiento y de las propiedades obtenidas; se mencionan también las generalidades de los depósitos ternarios y se detalla lo que hasta el momento existe en la literatura sobre los recubrimientos Ni-P-Mo.
- El capítulo 3 se refiere al desarrollo de la parte experimental de la investigación, donde se describen las pruebas, los procedimientos, las formulaciones, los tratamientos térmicos y los dispositivos usados en el trabajo.
- El capítulo 4 presenta los resultados obtenidos en todas las pruebas: desarrollo del baño base, composición del depósito, apariencia, porosidad, rugosidad, espesor, cristalinidad, estructura, dureza, densidad y resistencia a la corrosión.
- El capítulo 5 incluye el análisis y la discusión de los resultados con base en los principios fundamentales de las teorías de deposición y de la metalurgia física.
- En la parte final del trabajo se presentan las conclusiones a las que se llegaron en esta investigación, la problemática pendiente y la recopilación de todas las referencias consultadas.

1 **INTRODUCCIÓN**

*Yo no estudio por saber ni menos por enseñar,
sino sólo para ver si con estudiar ignoro menos.*
Sor Juana Inés de la Cruz

Robar ideas a una persona es plagio. Robárselas a muchas personas es investigación.

Richard Telson

1.1 Marco de referencia

Los metales han sido siempre los elementos fundamentales en el desarrollo de la humanidad, como bien se ilustra en el hecho de que los arqueólogos se refieran a una Edad del Cobre, una Edad del Bronce, una Edad del Hierro, y más recientemente, una Edad del Acero [1], en su clasificación de las etapas de la evolución humana. Este papel dominante es particularmente cierto para la industrialización del Siglo XX, que cambió tan drásticamente la forma de vida de las personas. Para muestra considérense los medios de transporte: automóviles, aviones, barcos, naves espaciales, tractores, etc. Está claro que los metales tienen una función fundamental en estos vehículos, particularmente en las máquinas que les proporcionan energía. Esta dependencia notable hacia los metales es también bastante obvia cuando se recorre alguna planta industrial, sea mecánica, química, eléctrica o nuclear [2].

Los metales siguen siendo, con mucho, los materiales más empleados en la ingeniería. De entre ellos, el hierro y su aleación con el carbono ha dado origen al material más importante de nuestros días: el acero. Los aceros son tan ampliamente usados y tan baratos en su mayoría, que en un principio parecen poco llamativos comparados con las aleaciones de cobre llenas de colorido o las livianas de titanio con aplicaciones poco comunes en la industria aeroespacial [3]. Sin embargo, algunos de los materiales más avanzados de nuestro mundo tecnológico son todos aceros: como las aleaciones resistentes a la corrosión, las aleaciones de servicio a altas temperaturas, las aleaciones de alta resistencia al desgaste y a la fatiga.

En una maquinaria, la mayoría de las partes que soportan cargas o transmiten movimiento están hechas de acero: con bajo, medio o alto carbono, con pocos, algunos o muchos elementos de aleación. Su desempeño y su calidad mecánica dependen de las condiciones de su superficie y del deterioro de ésta debido al uso. Este deterioro es muy importante en la práctica ingenieril, ya que suele ser el factor principal que determina la vida útil y el desempeño de cualquier componente mecánico [4].

La corrosión y el desgaste son los dos mecanismos principales del deterioro superficial de numerosos componentes de máquina, herramientas y sistemas ingenieriles, y su prevención y control origina grandes gastos para la planta industrial de cualquier país. Por ello, el mejorar la resistencia superficial es una estrategia ingenieril fundamental que permite incrementar la calidad de su desempeño y la vida de una pieza metálica [5]. Con ello se incrementa también la eficiencia de la maquinaria, se ahorra energía, se mejora la seguridad en su uso y se ayuda a conservar los recursos materiales.

El desgaste se puede definir como el desplazamiento y la separación de las partículas de una superficie por la acción mecánica de un contacto con: otro metal (desgaste adhesivo), un no metal (desgaste abrasivo) o un fluido en movimiento (desgaste erosivo) [4]. Cada una de estas formas de desgaste se ve afectada por una variedad de condiciones que incluyen: tipo de ambiente, tipo de carga aplicada, velocidad relativa de las piezas que se acoplan, lubricante (o su ausencia), temperatura, dureza, acabado superficial, presencia de partículas extrañas y tipo de material empleado. Como en la mayoría de las aplicaciones mecánicas, el

desgaste no puede evitarse por completo (aun con la mejor lubricación), es práctica común utilizar una aleación relativamente suave en la pieza más económica de reemplazar.

El desgaste de un componente metálico implica generalmente la combinación de más de un mecanismo, siendo el adhesivo y el abrasivo los que mayormente se presentan. En el desgaste adhesivo, descrito por primera vez por Bowden y Tabor en 1950 [6], pequeñísimas salientes de las superficies en contacto producen fricción por interferencia mecánica con el movimiento relativo de las superficies, que incrementan la resistencia al movimiento ulterior. Si la fuerza de impulso es suficiente para mantener el movimiento, las salientes entrelazadas (adheridas) se deforman y pueden llegar a arrancarse. Así, para mejorar la resistencia al desgaste adhesivo se debe reducir o evitar el contacto directo metal-metal, incrementando la dureza para resistir el mellado inicial, aumentando la tenacidad superficial para resistir la separación violenta de las partículas o reduciendo la rugosidad superficial para eliminar las salientes.

El desgaste abrasivo ocurre cuando partículas duras se deslizan o ruedan bajo presión entre dos superficies con movimiento relativo, o también cuando una superficie dura se frota contra otra más suave. Las partículas desgastadas por el rozamiento tienden a rasguñar o acanalar el material más suave; también pueden penetrar el metal suave y producir separaciones violentas de más partículas metálicas. La facilidad con que un metal puede arrancarse violentamente depende de la tenacidad; por lo tanto, la dureza y la tenacidad también determinan el desgaste abrasivo. De estos dos factores, la dureza es probablemente el más importante, por lo que las aleaciones de alta dureza y buena tenacidad son las más resistentes al desgaste abrasivo [7].

Por su parte, la corrosión puede definirse, en un sentido muy amplio, como el deterioro y la eventual destrucción de un material metálico por las interacciones químicas y electroquímicas entre éste y el medio que lo rodea [8]. Generalmente es lenta, pero de carácter persistente. En algunos casos, como el ataque macroscópico directo, la corrosión es altamente obvia, pero en otros, como la corrosión intergranular, es menos obvia pero igualmente dañina. La corrosión es un fenómeno de superficie que se basa en procesos de disolución. En el caso de disolución química, el metal de la superficie se disuelve regularmente por la acción de un medio líquido o gaseoso que, en su peor aspecto, puede conducir a la desintegración total del material. En el caso electroquímico, la disolución implica la remoción selectiva de iones metálicos como resultado de reacciones específicas entre ciertas áreas de la superficie y el electrolito que la rodea.

Uno de los problemas más serios de la industria lo constituye la corrosión, que produce daños por miles de millones de dólares al año [4]. Su principal causa es la inestabilidad de los metales en sus formas refinadas, las cuales tienden a volver a sus estados originales a través de los procesos de corrosión. En efecto, el estado de existencia más estable para un metal es su forma combinada, ya sea en óxido, sulfuro, sulfato o carbonato, pues es el que termodinámicamente representa el nivel más bajo de energía. Pero cuando se extrae y se refina un metal, se le hace ir en contra de una reacción que ocurre espontáneamente en la naturaleza para formar un mineral. Siempre que las características de operación conjunten las condiciones para ello, el metal reaccionará con su medio ambiente para formar compuestos y retornar hacia su forma energética más estable [9]. En este proceso

reaccionará con su medio ambiente: la atmósfera, un lubricante, una solución o un gas, para formar compuestos estables (que por lo general permanecen en su superficie) en detrimento del sustrato metálico puro que se disuelve, lenta pero inexorablemente. Es entonces precisamente cuando los conocimientos que se tienen de la lucha contra la corrosión deben ser aplicados para que un componente metálico perdure más años de servicio, sin transformarse general o localizadamente en materiales que no cumplen con los requisitos exigidos originales, tales como resistencia, dureza, tenacidad, etc.

La estabilidad química o electroquímica de una pieza metálica está determinada por lo que sucede en la intercara entre ésta y el medio circundante, y, en muchos casos, su resistencia interna está influenciada a largo plazo por los procesos que suceden en esta interfase. La mayor parte de las degradaciones por corrosión que sufren los componentes metálicos, ya sea en su apariencia o en su resistencia mecánica, comienzan, pues, en su superficie.

Las situaciones anteriormente descritas se han visto agravadas (en especial a partir de la segunda mitad del Siglo XX) por las nuevas tendencias que imperan en el mundo de la industria: la racionalización de la producción y la elevada competencia han incrementado la demanda de maquinaria cada vez más grande y eficiente. Tales incrementos en tamaño, acompañados por otros en la velocidad de producción y en el deterioro del medio ambiente industrial, solo han servido para incrementar los problemas derivados de la corrosión y el desgaste. En la actualidad, la única manera que existe para darles una solución viable y satisfactoria, exige los esfuerzos concurrentes y colaborativos de especialistas en los campos de la corrosión, la tribología, la ingeniería de materiales y la tecnología de superficies.

Pese a las medidas tomadas a través de los últimos años, los costos derivados por los daños que la corrosión y el desgaste originan en la planta industrial de cualquier país siguen siendo "aterradores" (la palabra es de Riedel [10]). El enorme esfuerzo que se hace para evitar que los metales y aleaciones de uso industrial sean devorados por la corrosión y el desgaste representa del 3 al 4% del producto interno bruto (PIB) de naciones industrializadas como Alemania, Gran Bretaña y Estados Unidos [10-12]. En el caso de México no existen datos que permitan estimar el valor de dichos daños, pero algunos investigadores universitarios y del Instituto Mexicano de Investigaciones de la Corrosión (IMICORR) creen que puede representar del 4 al 6% del PIB nacional [13], lo que lo hace equivalente al presupuesto que destina el Gobierno Federal para el gasto educativo nacional.

En lo que se refiere al desgaste, Barba [12] menciona algunas cifras del Departamento de Energía de los Estados Unidos que indican que las pérdidas debidas a este rubro se estiman en 2300 millones de kWh al año, en tanto que para Riedel [10] la cuarta parte de la producción de acero se pierde anualmente por este motivo.

Ante este panorama, el mejorar la calidad y la resistencia superficial de un componente metálico constituye una estrategia de vital importancia para la industria. Para alcanzar un mejor desempeño, existe una gran variedad de materiales y tecnologías, las cuales buscan por medios mecánicos, químicos o físicos, proveer a la superficie en cuestión de las propiedades necesarias para abatir el daño causado por el desgaste y la corrosión. La

selección de un material, de un proceso o de una tecnología requiere de un análisis concienzudo de las condiciones reales de servicio, un conocimiento de la aplicabilidad y las limitaciones de cada una en particular y datos referentes al costo implicado.

Para proporcionar protección contra el deterioro superficial de un componente, se usan procesos que recubren al material con una capa externa que provea a su superficie de las propiedades necesarias para reducir su deterioro. Éstas técnicas pueden ser, entre otras:

- La carburación y la nitruración
- El tratamiento térmico superficial selectivo en áreas específicas
- La deposición física o química de recubrimientos a partir de vapores metálicos, de óxidos, de carburos, de carbonitruros y otras fases de dureza muy elevada.
- El anodizado.
- El fosfatado
- La electrodeposición de cromo o níquel
- La deposición química de revestimientos metálicos y compuestos

1.2 Recubrimientos metálicos

Cuando un componente mecánico enfrenta requerimientos de alto desempeño superficial, el empleo de revestimientos superficiales abre grandes posibilidades para el diseño de la pieza, en donde las propiedades específicas de resistencia al desgaste y a la corrosión pueden localizarse precisamente en donde son más necesarias. Así, el material del sustrato se puede diseñar con resistencia y tenacidad para soportar las cargas aplicadas, en tanto que el material del recubrimiento se responsabiliza de la resistencia al desgaste, a la abrasión o a la corrosión. Ejemplos de estos casos se tienen en los componentes de una caja de velocidades, en moldes y dados para forja o extrusión, en los mecanismos de un satélite artificial o de un motor de combustión interna, en una turbina de avión, en una columna de destilación o en el herramental necesario para el manejo de alimentos.

El uso de revestimientos metálicos que mejoran el desempeño superficial de una pieza es una práctica bien establecida y con tecnología reconocida; se ha desarrollado amplia y rápidamente en los últimos años para responder a las demandas cada vez más exigentes, y hasta conflictivas, del diseño ingenieril que, hoy por hoy, requiere materiales cuyas propiedades mecánicas, físicas y químicas, se vuelvan cada vez más precisas y exactas. Para poder alcanzar el máximo de efectividad, se hace pues necesario mejorar las técnicas actuales de revestimiento así como desarrollar otras nuevas que permitan apoyar el constante crecimiento en las necesidades de los diseñadores ingenieriles.

Los requerimientos tribológicos, químicos y físicos de un recubrimiento metálico son variados y dependen de la zona en que se ubiquen. La figura 1.1 muestra estas zonas con sus características principales:

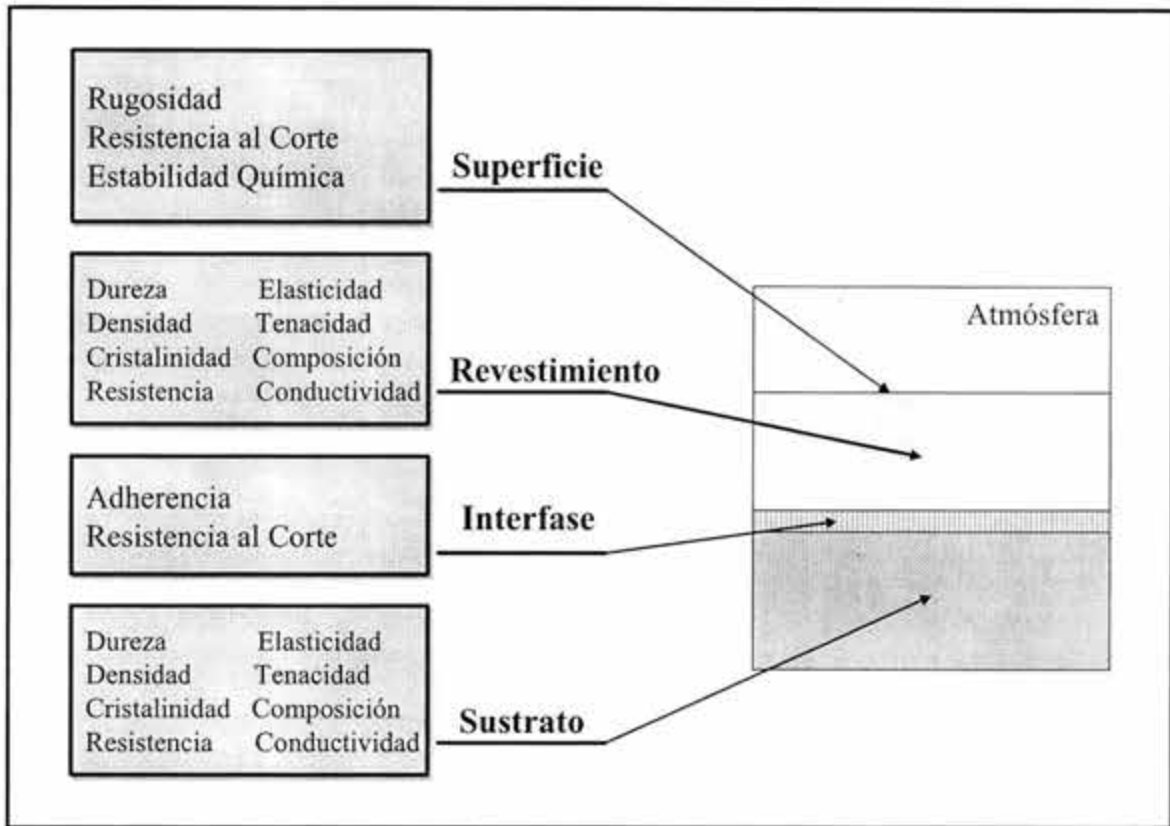


Figura 1.1 Propiedades de las diferentes zonas de un recubrimiento [7]

Las propiedades requeridas por el sustrato y por el depósito superficial implican diferentes atributos mecánicos de resistencia y tenacidad, de estabilidad térmica, de composición química y microestructura, así como de homogeneidad y porosidad. En la interfase revestimiento-sustrato, la adherencia y la resistencia al corte son los factores críticos, en tanto que en la superficie del recubrimiento la reactividad química y la rugosidad son los aspectos principales a considerar.

Un problema fundamental en el diseño de un recubrimiento metálico tiene que ver con algunas propiedades que se necesitan en conjunto, tales como alta dureza y tenacidad, o buena adherencia y baja interacción en la intercara, pero que no pueden ser obtenidas simultáneamente. Ello conduce a que el diseño o la selección de un revestimiento tenga que basarse en un estricto compromiso entre las diversas propiedades del sistema de recubrimiento y los requerimientos económicos del proceso de deposición. Así, los principales factores que determinan las propiedades del revestimiento son la constitución del sistema de materiales depósito-sustrato y los parámetros de fabricación, en especial el tipo de proceso seleccionado y el espesor de capa que se desea.

Los procesos de recubrimiento pueden dividirse en cuatro grupos genéricos [7]:

- en estado gaseoso
- en estado de solución
- en estado fundido
- en estado sólido.

Cada uno de estos grupos incluye una variedad de procesos comercialmente disponibles que se caracterizan básicamente por la temperatura de operación/deposición y por el rango de espesores típicos del revestimiento que se produce. Algunas de las técnicas que se incluyen en cada uno se ilustran en la figura 1.2.

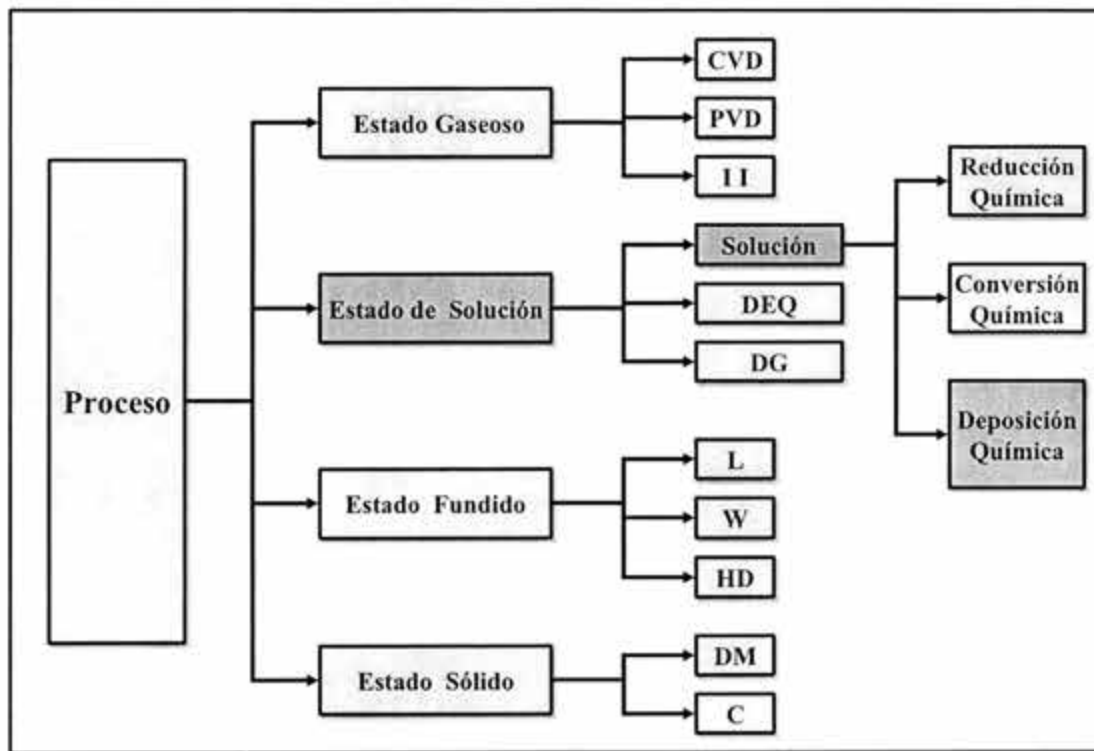


Figura 1.2 Clasificación de los procesos de recubrimiento superficial [7]

Clave:

- CVD Deposición química de vapor
- PVD Deposición física de vapor
- II Implantación iónica
- L Láser
- W Soldadura
- HD Deposición de metal fundido
- DM Deposición mecánica
- C Cementación
- DEQ Deposición electroquímica
- DG Deposición por gel

Las técnicas arriba descritas pueden servir para la deposición de materiales diversos: metales puros, aleaciones, compuestos, carburos, nitruros, boruros, diamante y hasta polímeros. En lo que respecta a los metales, la variedad y las técnicas para su aplicación puede parecer muy amplia, pero en la práctica y en función de su uso final, el rango en ambos se ve reducido a solo unos cuantos tipos, debido a limitaciones tecnológicas y de costos. En la siguiente tabla se muestra una clasificación de los revestimientos y de las técnicas más usadas para depositarlos:

Tabla 1.1 Principales técnicas de recubrimiento [14]

TECNICA	TIPO DE RECUBRIMIENTO			
	METALICO	CERAMICO	POLIMERICO	COMPUESTO
DEPOSICION QUIMICA	X			X
ELECTRODEPOSICION	X			X
FUSION	X		X	
SPRAY	X	X	X	X
SOLDADURA	X			
CVD	X	X	X	X
PVD	X	X		X
MECANICA			X	
CONVERSION QUIMICA	X			
IMPLANTACION IONICA	X	X		

De entre la gran variedad de metales disponibles, los que son más caros (como el oro o el platino) son los que suelen escogerse para hacer un recubrimiento, en tanto que los más baratos (como el hierro o el aluminio) sirven de sustrato; por otro lado, los de costo medio pueden emplearse para ambos propósitos, dependiendo de los requerimientos técnicos de aplicación en específico y de los costos implicados. En la figura 1.3 se presenta esta tendencia al uso de un metal para recubrimiento en función de su costo [14]:

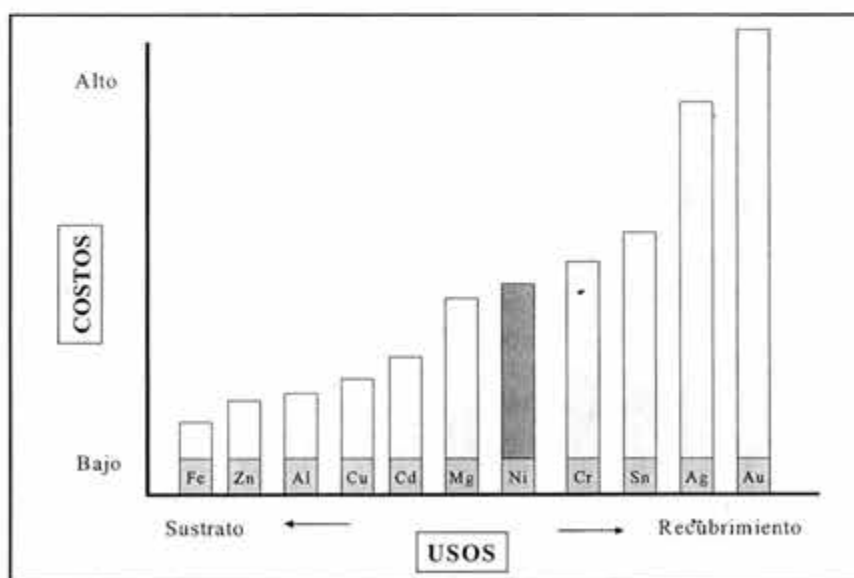


Figura 1.3 Metales usados como recubrimiento [14]

Metales como el oro, la plata, el plomo o el estaño proporcionan una excelente resistencia a la corrosión, y por ello se les emplea abundantemente; sin embargo su tiempo de vida útil no suele ser largo debido a que su resistencia al desgaste es bastante baja. El cromo presenta mucho mejores condiciones de resistencia al desgaste (por su mayor dureza) al tiempo que su resistencia a la corrosión es bastante buena; empero este metal presenta problemas muy característicos de falla por micromecanismos de fatiga [7], debido a lo cual, su vida útil también se ve reducida. El plomo, el cobre y el zinc suelen ser mucho mejores en ese sentido, pero por su parte presentan problemas de adherencia con el sustrato, un mayor coeficiente de fricción y una mayor rugosidad, que limitan sus usos a solo ciertas aplicaciones.

El justo medio pareciera estar en el níquel. Su costo es moderado, sus resistencias a la corrosión y a la fatiga son elevadas y su resistencia al desgaste es satisfactoria (aunque menor que la del cromo). Su dureza es solo moderada, pero si se deposita en forma de aleación, es susceptible de tratarse térmicamente para incrementar ampliamente su valor. Así mismo, su microestructura se puede manipular para ofrecer depósitos totalmente amorfos o 100% cristalinos, y suele ser químicamente compatible con la gran mayoría de los sustratos. El níquel puede depositarse electroquímicamente o por solución química, tanto en su estado puro como en aleación (con P, B y otros metales). De igual manera, acepta la inclusión de partículas de óxidos, cerámicos o polímeros, con lo que se puede crear un revestimiento compuesto M-C o M-P de muy elevadas propiedades.

1.3 Recubrimientos de níquel

La resistencia a la corrosión y al desgaste de una pieza metálica mejoran notablemente mediante la deposición química de un metal más duro y resistente sobre su superficie. El metal que más a menudo se deposita de esta manera es el níquel, pero no como metal puro sino como aleación con fósforo (Ni-P) o con boro (Ni-B). Ello se debe a su excelente capacidad para recubrir con espesores uniformes cualquier geometría de pieza, aun las más complejas. Así mismo, puede depositarse sobre casi cualquier tipo de sustrato, sea metálico, cerámico o incluso polimérico. Estos revestimientos pueden terminarse por maquinado, no interfieren en el ajuste forzado de ensamblajes mecánicos, son más económicos que los de metales nobles y, sobre todo, tienen una alta resistencia a la corrosión [15]. Todo ello ha traído como consecuencia un constante aumento en el campo de sus aplicaciones, pudiéndose encontrar por igual en componentes aeroespaciales, de autos, de manufactura, de electricidad y comunicaciones, de computadoras, de manejo de alimentos y de equipo hospitalario.

Los depósitos químicos (también llamados autocatalíticos o electroless) de aleaciones de níquel se vienen realizando de manera industrial desde hace 50 años. Su origen más remoto se puede encontrar en los trabajos de A. Wurtz de 1844, quien encontró que el níquel metálico podía depositarse sobre una superficie a partir de una solución acuosa de sus sales reducida con hipofosfito [10, 16-18]. Empero, como el producto tenía forma de polvo, no se le encontró ninguna aplicación de utilidad.

Tendrían que pasar 100 años para que esta fenomenología fuera redescubierta, accidentalmente, por cierto, por dos investigadores del National Bureau of Standards de los Estados Unidos: Abner Brenner y Grace Riddell [18-20]. Ellos estaban trabajando en la electrodeposición de una aleación de Ni-W cuando, para mejorar el proceso, agregaron a su solución una cantidad de hipofosfito que elevó la eficiencia de la celda electroquímica a un 130%. Este resultado se interpretó en términos de la existencia de una reducción química que tenía lugar de manera simultánea a la electrodeposición. Sus investigaciones en esta línea permitieron no solo confirmar dicha teoría, sino determinar las condiciones de trabajo necesarias para que se produzca la deposición química de la aleación Ni-P. Después de 5 años de estudio y varias publicaciones, el trabajo de Brenner y Riddell condujo a la creación de la primera patente de un niquelado químico, misma que desde 1950 comenzó a ser explotada comercialmente por empresas como GAT Corp., Kodak, GE Gas Turbine y Northamerican Aviation [18], para recubrir válvulas, pistones, anillos, engranes, tubos, moldes y piezas varias para autos y aviones.

Los años 50 vieron la creación de los recubrimientos Ni-B y la posibilidad de revestir tanto metales como no metales. A finales de los años 70 el avance se hizo principalmente por el lado tecnológico y de eficiencia de la producción, con la creación de más de un centenar de formulaciones; en tanto el decenio de los años 90 vio la aparición de los recubrimientos llamados de "Tercera Generación" [10]: aleaciones ternarias y cuaternarias con metales "sofisticados" como el Mo, W, Co, Re o Ti [19], y de materiales compuestos de matriz metálica que lo mismo incorporan SiC o diamante [12], Teflón [20], MoS₂ [21] o polvos metálicos de Nb o Zr [22]. Así mismo, estos nuevos recubrimientos han desarrollado muy elevadas propiedades tribológicas y de interfase, pues de igual manera se les encuentra protegiendo metales y aleaciones, que piezas plásticas [15] de PVC, ABS o PP, o componentes cerámicos [7] de la industria eléctrica y electrónica... y hasta en las fibras de grafito [23] de los equipos deportivos de alto desempeño.

El final del Siglo XX contempló la diversificación de los temas de investigación y aplicación en los recubrimientos químicos de níquel. M. Murphy [24] hizo una extensa revisión de estos avances a principios de 1999, y en ella incluyó tópicos tan interesantes como la eliminación de picaduras en los recubrimientos, las nuevas aplicaciones en componentes automotrices y aeroespaciales, en particular en aquellos fabricados con magnesio; el revestimiento de aceros inoxidable para prevenir la corrosión bajo tensión, los cambios estructurales en aleaciones ternarias sometidas a tratamiento térmico, el efecto de los constituyentes en la oxidación del baño, la manufactura de recubrimientos con color y textura o la incorporación de PVC y poliácridamidas para hacer revestimientos compuestos.

El mercado más grande para la deposición química de níquel se encuentra en los países industrializados, y de entre ellos, los Estados Unidos es el principal fabricante y consumidor. Con un crecimiento promedio del 15% anual para los decenios de 1980 y 1990, el mercado norteamericano se estimó en más de 3000 toneladas de consumo para el año 2000. Esto representó casi el 40% el mercado mundial, seguido por los países orientales (27%) y por Europa (21%) [10, 18].

El análisis de mercado que realizó Duncan [18] a mediados de los 90 reportó el siguiente empleo del niquelado químico. En cuanto a la razón para tener que usarlos:

Tabla 1.2 Motivos para utilizar el niquelado químico [18]

Protección contra la corrosión	41%
Protección contra el desgaste	32%
Uniformidad y apariencia superficial	11%
Conductividad-conectividad	9%
Lubricación	7%

En tanto que por sus aplicaciones la relación fue:

Tabla 1.3 Aplicaciones del niquelado químico [18]

Discos de memoria	21%
Electrónica	17%
Automotriz	15%
Petroquímica	12%
Maquinaria	10%
Aeroespacial	8%
Alimentos	3%
Impresión y Textil	3%
Otras	11%

Finalmente, los sustratos que más se recubrieron fueron:

Tabla 1.4 Sustratos recubiertos con niquelado químico [18]

Aceros y Hierros Fundidos	60%
Aleaciones de Aluminio	17%
Aleaciones de Cobre	7%
Cerámicos, Polímeros y Sinterizados	16%

Las aplicaciones específicas de los recubrimientos químicos de níquel son variadísimas, pues prácticamente cualquier componente que requiera proteger o mejorar su desempeño

superficial contra la corrosión y el desgaste podrá ser recubierto de esta manera. Así se los puede encontrar en:

Tabla 1.5 Aplicaciones específicas del niquelado químico [10, 15, 19, 25-27]

Industria	Aplicación	Sustrato	Espesor de Capa [µm]
Aeroespacial	componentes hidráulicos	M	17 - 38
	partes de compresor	M	7.5 - 38
	trenes de aterrizaje	M	>125
	sellos	M	20
Alimentos	moldes	M	20 - 75
Automotriz	ganchos y cuchillos	M	20 - 75
	cabezas de pistón	M	25 - 50
	ejes de dirección	M	25 - 30
	inyectores de combustible	M	25 - 30
	discos de embrague	M	25 - 30
	amortiguadores	M	10 - 50
Electrónica	elementos decorativos	M	5 - 18
	discos de memoria	M	10 - 20
	floppys	P	5 - 7.5
	lectoras de disco	M	5 - 7.5
	semiconductores	C	5 - 7.5
Metalmecánica	bordes de circuitos impresos	P / M	5 - 7.5
	dados y matrices	M	5 - 50
	moldes de inyección	M	5 - 125
	ejes y engranes	M	10 - 50
	cilindros de presión	M	20 - 75
	componentes de motor	M	25 - 75
	activadores hidráulicos	M	25 - 50
	bandas alimentadoras	M	25 - 75
	equipo quirúrgico	M	7.5 - 15
	implantes	P / M	5 - 10
Petroquímica	equipo dental	M	5 - 10
	tuberías	M	25 - 75
	bombas	M	25 - 100
	columnas de reacción	M	30 - 75
	mezcladoras	M	20 - 60
Textil	intercambiadores de calor	M	50 - 125
	guías de filamento	M	20 - 125
	cortadoras	M	12 - 25

Nota: M metales, P polímeros, C cerámicos

Con el crecimiento sostenido de manera regular a lo largo de 20 años y la gran variedad de aplicaciones en prácticamente todo tipo de industria, podría pensarse que el futuro del niquelado químico se vislumbra brillante y prometedor. Sin embargo, algunas nubes ensombrecen el horizonte futuro del níquel “electroless”.

La primera tiene que ver con los costos químicos del proceso, los cuales resultan superiores frente a la deposición de otros metales como el cromo, el cobre, el zinc, o los procesos de electrodeposición. Bleeks y Shawhan [25] sostienen, por ejemplo, que en una comparación micrómetro a micrómetro, los depósitos químicos de níquel son de 60 a 80% más caros que los de un depósito de cromo del mismo espesor. A esto hay que agregar que las soluciones, al estar compuestas por tantas y tan variadas sustancias, suelen tener una estabilidad muy relativa (se descomponen fácilmente y el níquel puede precipitar como nódulos), exigiendo con ello la adición de reactivos que incrementan su tiempo de vida útil... y el valor general del baño. También debe tomarse en cuenta que estas soluciones envejecen con rapidez y que sus contenidos metálicos disueltos se consumen con prontitud conforme se desarrolla la deposición, razones ambas que obligan a una constante renovación de los baños. Todo esto contribuye a hacer de las soluciones un factor químico que encarece el proceso; y lo va siendo cada vez más, en la medida en que las nuevas formulaciones se van haciendo cada vez más complejas.

Un segundo factor negativo se refiere a la cinética del proceso. En general se tiene que la deposición química es mucho más lenta que el resto de los otros procesos de recubrimiento; esto se debe, entre otras razones, a que la formación de complejos de níquel en solución y la adición de estabilizadores (que impiden la descomposición del baño) disminuyen tanto la velocidad de deposición que la acercan al límite de la viabilidad económica [28]. A fin de evitar este efecto, se emplean algunos aditivos que, añadidos en pequeñas proporciones, hacen que la velocidad de deposición sea algo mayor. Sin embargo, en el marco de la elevada competencia industrial, las necesidades de tener muy altas tasas de producción han inclinado la balanza hacia el niquelado electroquímico y las deposiciones de vapor, dejando a la deposición química para el tratamiento de piezas delicadas o de especialidad, que exigen en mayor grado el beneficio de tener un revestimiento homogéneo en piezas con huecos y/o perfiles complejos.

Otro riesgo que menciona Duncan tiene que ver con el surgimiento de nuevas tecnologías y nuevos materiales para el almacenamiento magnético de información. Este sector del mercado de niquelado químico es el más importante por su tamaño y por su crecimiento, pero podría llegar a colapsarse en los próximos años debido al avance que está teniendo el desarrollo de aleaciones ternarias de cobre [26] como recubrimiento, por el remplazo del aluminio para los discos duros y tambores, y por la necesidad de revestimientos multicapa cada vez más delgados y resistentes, obtenidos de mejor manera con tecnologías como deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD).

Finalmente, el mayor riesgo de todos viene de las nuevas políticas internacionales de protección ambiental. Hoy en día el desarrollo de tecnologías limpias es la piedra miliar –y la tarea esencial– en todas las esferas de la manufactura industrial. En el centro de los procesos más críticos que, a juicio de algunos, necesitan reemplazarse, se encuentran las tecnologías de revestimiento a partir de soluciones; es decir, los mecanismos de

recubrimiento como el galvanizado, el fosfatado, el anodizado, el cromado... y, por supuesto, los níquelados químico y electroquímico. La deposición química de níquel exige el uso de soluciones fuertemente ácidas o alcalinas, que contienen sales metálicas, fosfatos, metales pesados y compuestos orgánicos. Su eliminación, una vez usadas, requiere de tratamientos previos de neutralización de pH, de filtrados diversos, de recuperación de los metales remanentes en solución, de la separación de los aditivos orgánicos y de la remoción de los fosfatos. Todo ello se traduce en un inevitable incremento en el costo químico por concepto de manejo de desechos industriales considerados tóxicos. A principios de los años 90 este factor fue señalado ya por algunos investigadores [10, 20, 25-28]. Pero ellos se limitaron a llamar la atención sobre la peligrosidad ambiental de las soluciones una vez desechadas, y, en todo caso, a suponer que el incremento en la conciencia ecológica acarrearía los cambios necesarios en las formulaciones, para esperar su posible y gradual sustitución por composiciones "más amigables". Pero esto no sucedió, y hacia 1999 surgieron voces como las de NavinSek et al. [29] quienes abiertamente llamaron a la eliminación de la tecnología "electroless," para sustituirla por los métodos más seguros y de menor toxicidad tipo PVD e implantación por plasma.

Pero, ¿qué hace que la deposición química de níquel siga siendo tan popular en la industria, aun a pesar de tantas dificultades? ¿Por qué ese constante aumento en el campo de sus aplicaciones? ¿De sus formulaciones?

La primera respuesta a estas interrogantes tiene que ver con la razón de ser de este tipo de depósitos: su excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. Además de esto, los recubrimientos de níquel son materiales de ingeniería bastante inusuales debido a sus propiedades únicas: tal como se depositan, son amorfos, compactos, continuos, adherentes, duros, soldables y maquinables. Este conjunto de propiedades puede ser ventajosamente manipulado mediante la aplicación de tratamientos térmicos (dado que se trata de aleaciones Ni-P y Ni-B) que provocan la cristalización de la estructura, el aumento sustancial de su dureza mediante mecanismos de precipitación, y la mejora notable de su resistencia al desgaste y a la abrasión. Sin embargo, estos tratamientos reducen sensiblemente la resistencia a la corrosión del depósito debido a la formación de límites de grano y de precipitados que modifican las propiedades de pasividad y contribuyen a la eventual destrucción del revestimiento.

Otras características relevantes de estos depósitos basan su importancia en la estructura de recubrimiento: una excelente uniformidad en la continuidad y el espesor de capa, por complicado que pueda ser el perfil de la pieza (cosa que no sucede con los procesos electrolíticos). Esto se debe a que, al ser un proceso catalizado por la propia presencia del material a recubrir (de ahí su nombre de autocatalíticos), la velocidad y cantidad de recubrimiento es la misma en toda superficie que esté expuesta a la solución, sin importar que se trate de una cara exterior, de una interior o del fondo de un barreno.

Para mantenerse en el mercado, la industria del niquelado químico deberá crecer en los próximos años a un ritmo del 5 al 10%. Para lograrlo deberá superar sus desventajas relativas:

- alto costo químico,
- baja velocidad de deposición,
- limitada estabilidad de los baños,
- tratamiento de soluciones residuales,

mediante la explotación exitosa de sus ventajas y fortalezas:

- elevada resistencia a la corrosión,
- alta resistencia al desgaste,
- inmejorable uniformidad y continuidad de capa,
- buena soldabilidad y maquinabilidad,
- alta adherencia con el sustrato,
- elevada compatibilidad química con los sustratos,
- posibilidad de tratarse térmicamente,
- bajo coeficiente de fricción,
- amplia variedad de acabados y texturas,

y del máximo aprovechamiento de su posición en el panorama de los recubrimientos metálicos:

- desarrollando nuevas formulaciones que produzcan depósitos con propiedades superiores a las obtenidas hasta ahora,
- sustituyendo componentes químicos para hacer baños más acordes con las nuevas regulaciones en materia de protección ambiental,
- buscando nuevas aplicaciones en las industrias de constante expansión como la petroquímica, automotriz y manufacturera,
- desarrollando aplicaciones en materiales de vanguardia (plásticos, vidrios y cerámicos), y
- creando nuevas tecnologías híbridas o de deposición multicapa.

Para el tercer milenio los procesos y tecnologías del niquelado químico deberán continuar dando respuestas funcionales y plausibles a los requerimientos de protección superficial de la industria. La mayor demanda de estos recubrimientos vendrá como consecuencia del desarrollo de más y mejores aplicaciones en los diferentes sectores productivos. La consolidación de su posición competitiva dependerá de su habilidad para proveer revestimientos especializados de alta calidad, al tiempo que reduce sus costos de producción y optimiza sus sistemas de tratamiento de desechos. De cumplir con estas metas, por demás interesantes y retadoras, el campo de los recubrimientos superficiales seguirá contando, sin duda, con la presencia del niquelado químico por muchos años más.

2

**NIQUELADO
QUÍMICO**

*Para encontrar la verdad,
es preciso utilizar la fantasía.*
Galileo Galilei

La sabiduría me persigue, pero yo soy más rápido.
Anónimo universitario

2.1 Características y composición de los baños

Los recubrimientos químicos de níquel se producen por una reducción selectiva de los iones metálicos sobre la superficie de un sustrato catalítico sumergido en una solución acuosa de sales de níquel; el proceso implica una deposición continua sobre el sustrato ya que el revestimiento es por sí mismo catalítico para la reducción (de ahí el nombre de deposición autocatalítica), la cual continuará durante el tiempo que la superficie permanezca en contacto con la disolución.

La deposición química de níquel requiere la presencia de un agente reductor en la solución, que consiga la reducción de la sal de níquel para que éste se deposite en forma metálica sobre el sustrato de acuerdo a la reacción general:



En donde: R es el reductor
[Ni] es el níquel metálico depositado
 $\xrightarrow{\text{c}}$ es la reacción catalizada por la superficie

Sin embargo, las diluciones que contienen a un tiempo los iones de níquel y el agente reductor poseen un equilibrio metaestable, el cual puede ser roto fácilmente, provocando la precipitación del níquel en el fondo del baño. Para evitar que esto ocurra, la solución requiere estabilizarse con agentes químicos que prevengan la reacción espontánea de combinación mutua en el seno del líquido. Esta adición trae aparejada, empero, la desventaja de reducir sensiblemente la velocidad de deposición del níquel sobre la superficie. Por ello, deben agregarse conjuntamente otros reactivos como aceleradores, agentes complejantes y reguladores del pH, entre otros.

Así, un baño para niquelado químico debe quedar constituido por los siguientes componentes [10, 12, 15, 18]:

1) Agua

Para formar la base solvente de la disolución.

2) Níquel

Proveniente de una sal como el sulfato (NiSO_4) o el cloruro (NiCl_2) de níquel. Su forma dentro de la dilución debe llevarse a un estado iónico Ni^{2+} o a un complejo para poder ser adsorbido por la superficie catalítica.

3) Reductor

Usualmente se emplea hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) para la deposición de Ni-P:



o un borohidruro (BH_4) para la deposición de Ni-B:



La mayoría de los procesos comerciales de niquelado químico, ya sea de metales, cerámicos, plásticos o sinterizados, emplean el hipofosfito de sodio como agente reductor. Esto se debe a que proporciona una mejor resistencia a la corrosión, es más barato, provee una mayor velocidad de deposición y posee un mejor control de operación en el baño.

Esta reacción de reducción provoca la descomposición del NaH_2PO_2 en fósforo libre el cual es adsorbido conjuntamente con el níquel para formar una aleación Ni-P:



En este proceso se forma también un ortofosfito (HPO_3^{2-}) que puede quedar en solución o que puede precipitar sobre la superficie, impidiendo la continuidad de la reacción.

Desde los primeros trabajos realizados en este campo, Brenner [30] observó que la concentración de hipofosfito en el baño afecta la concentración de fósforo codepositado, la cual aumenta con el incremento en la concentración de H_2PO_2 . Por ello, la eficiencia del hipofosfito es un parámetro fundamental en el diseño de un baño de niquelado. Salvago y Cavallotti [31] la definieron como la relación molar de $\text{Ni} + 1.5\text{P}$ entre el H_2PO_2 consumido en la deposición.

4) Complejantes

Son agentes que se agregan para controlar la cantidad de níquel libre disponible en la reacción y para que ésta ocurra únicamente sobre la superficie catalítica. Cuando los iones de níquel se disuelven en solución acuosa, interaccionan con un número específico de moléculas de agua debido a su número de coordinación. Estas moléculas se orientan de tal forma que la parte negativa del dipolo (el oxígeno) se dirige hacia el ión positivo de níquel formando un ión complejo hexaquaoníquel [32]



que puede representarse tridimensionalmente según se aprecia en la figura 2.1.

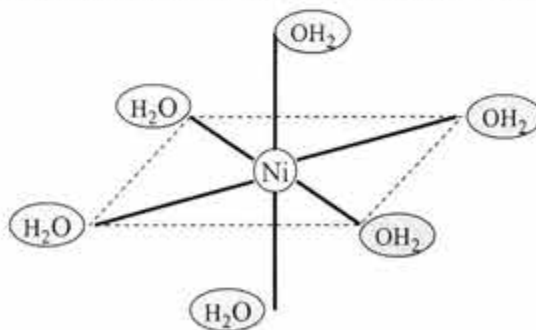
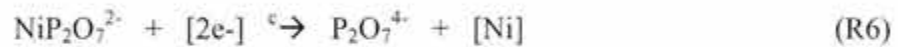


Figura 2.1 Ión complejo hexaquaoníquel [32]

Si alguna(s) de las moléculas de agua combinadas con el níquel se reemplaza(n) por iones o moléculas de otra sustancia, se dice que se forma un complejo de níquel.

Los agentes complejantes son ácidos orgánicos, como el cítrico, el tartárico y otros. Su capacidad para formar complejos estables varía en cada caso, pero puede ser cuantificada por la cantidad de $(\text{HPO}_3)^{2-}$ que es capaz de retener en solución sin precipitación. Estos agentes tienen un efecto directo en la calidad del depósito, ya que afectan el contenido de fósforo, los esfuerzos internos y la porosidad del revestimiento.

En la primera mitad del decenio de 1990 algunos investigadores como Pereira y Wolyneć [33] y Mallory y Hajdu [34] experimentaron con el pirofosfito como agente complejante. Ellos encontraron que la formación del complejo de níquel $\text{NiP}_2\text{O}_7^{2-}$ proporciona una velocidad de deposición considerablemente mayor que cuando se usan citratos; su reacción de deposición puede escribirse como:



En los baños con complejantes de citrato, la velocidad de deposición se incrementa con el pH de la solución [15, 28], pero en los baños que contienen pirofosfito la velocidad se incrementa linealmente con el contenido de éste [33], lo que los vuelve más efectivos y controlables, y por ello han ido ganando aceptación en la industria.

5) Estabilizadores

Son compuestos de azufre, molibdatos o metales pesados como plomo, cadmio, talio o molibdeno, que se usan para prevenir la descomposición del baño. Esta descomposición suele iniciarse por la formación de núcleos coloidales en la solución, y cuyo origen se encuentra en la presencia de partículas contaminantes, polvo, micro burbujas, o debido a una concentración de $(\text{HPO}_3)^{2-}$ que excede el límite de solubilidad en el baño. Una vez formado el núcleo sólido, su superficie cataliza la reducción del níquel en solución, produciendo una reacción en cadena que descompone el baño en cuestión de minutos, dejando al níquel como un precipitado globular que se asienta en el fondo del baño.

Al agregar los estabilizadores, se absorben en cualquier partícula coloidal presente en la solución, previniendo la reducción del níquel en su superficie. Estos agentes tienen también otros efectos benéficos como son la formación de complejos solubles [35], el incremento en la velocidad de deposición y el aumento en el brillo del depósito. Empero, los compuestos de azufre pueden aumentar la porosidad y los esfuerzos internos. Así mismo, Ortega [28] demostró que los estabilizadores pasan a formar parte del revestimiento, aunque en pequeñas cantidades, ya que se codepositan con el níquel y el fósforo. Su presencia no modifica el contenido de este último ni la concentración de hipofosfito en la dilución, pero sí tiene como consecuencia la mejora en la resistencia a la corrosión y en la resiliencia del depósito.

6) Aceleradores

Estos aditivos incrementan la velocidad a la que ocurre la reacción de reducción-deposición al romper los enlaces entre el hidrógeno y el fósforo en la molécula de hipofosfito; con ello se permite una mayor adsorción en la superficie catalítica y, en consecuencia, se tiene una menor velocidad de deposición. Adicionalmente, estos agentes contribuyen a amortiguar el efecto retardante que tienen los estabilizadores al activar (ionizar) los complejos de níquel para una más rápida incorporación superficial. Suelen emplearse algunos fluoruros, boratos, ácido bicarboxílico o ácido succínico.

7) Reguladores del pH

Estos agentes químicos, como el amoníaco, sosa o ácido sulfúrico, permiten ajustar el pH de la solución para llevarlo al valor deseado. No participan directamente en las reacciones de deposición, pero tienen gran influencia en el contenido de fósforo del recubrimiento. Gavrilov [17] y Ortega [28] reportan lo siguiente:

Tabla 2.1 Efectos del pH en el baño y el depósito [17, 28]

Modificación	Efecto en la Solución	Efecto en el Depósito
Aumento del pH	Aumenta la velocidad de deposición Reduce la solubilidad del ortofosfito Disminuye la estabilidad del baño	Disminuye el contenido de P Aumenta las tensiones internas Reduce la adherencia Mayor rugosidad
Disminución del pH	Reduce la velocidad de deposición Incrementa la solubilidad del ortofosfito Mejora la estabilidad del baño Reduce el poder reductor del hipofosfito	Aumenta en contenido de P Produce esfuerzos internos compresivos Menor rugosidad Mejora la adherencia

8) Buffers

Son reactivos que protegen el pH de cambios bruscos debidos a la formación de iones de hidrógeno durante la deposición. En otras palabras, estas sustancias son capaces de neutralizar ácidos o bases sin cambio apreciable en el pH de la solución. Se emplean sales de sodio cuya selección depende del rango de trabajo del pH. Una medida de la capacidad protectora viene dada por la cantidad de ácido requerida para generar una modificación apreciable en el pH. Así, cuanto mayor sea dicha cantidad, mejor será su capacidad protectora. La figura 2.2 ilustra este fenómeno de manera esquemática:

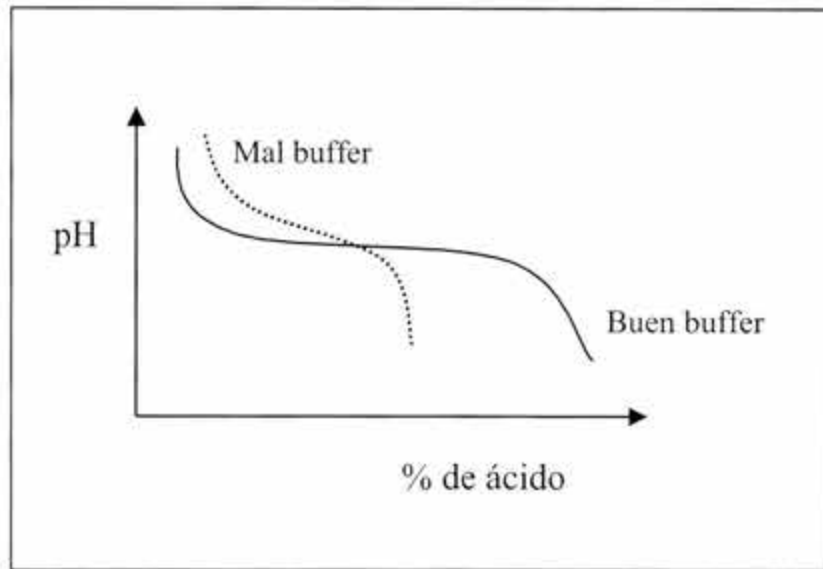


Figura 2.2 Comportamiento de un buffer [28]

9) Humectantes

Son aditivos que se agregan para reducir la tensión superficial de la solución; con ello se mejora el contacto húmedo sobre la superficie a recubrir por parte del baño de niquelado. Se emplean surfactantes tanto iónicos como no iónicos.

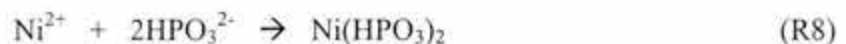
10) Subproductos de reacción

Como ortofosfitos, iones hidrógeno, sulfato de potasio, metales disueltos y otros compuestos diversos, que se forman como productos secundarios durante las reacciones de reducción, de estabilización o de ajuste del pH.

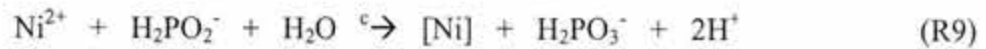
En el momento en que el níquel se reduce, el hipofosfito de sodio se oxida a ortofosfito, de acuerdo a la reacción:



Cuando la concentración del ortofosfito aumenta, disminuye la velocidad de deposición de niquelado y aumenta el contenido de fósforo en el depósito. La acumulación de ortofosfito en solución favorece la precipitación de un ortofosfito de níquel (NiHPO_3), la cual conlleva la pérdida de contenido de níquel en el baño y la descomposición espontánea de la disolución [33]:



Por su parte, los iones hidrógeno se forman también durante la reducción del níquel (además de la oxidación del hipofosfito, según se vio en la reacción R6), de acuerdo a la reacción:



La presencia de este H^+ modifica el pH de la solución, lo que tiene un efecto importante tanto en la velocidad de deposición como en las características de la capa de Ni-P.

Los metales disueltos deben su presencia a la adición de los estabilizadores; normalmente tienden a reducir la velocidad de deposición y modifican la apariencia y las características del depósito. El efecto de algunos de estos metales se ilustra en la tabla 2.2:

Tabla 2.2 Efecto de los contaminantes metálicos [10]

Metal	Efecto
Bi	Introduce esfuerzos internos
Cd	Deposición parcial
Cr	No deposita en cantos vivos
Fe	Depósito oscuro
Pb	Reduce la velocidad de deposición
Zn	Depósito poroso

El efecto perjudicial de estos metales puede mitigarse aumentando la actividad del baño, es decir, incrementando la temperatura, el pH y/o la concentración de hipofosfito.

El pH de trabajo de la solución es uno de sus factores característicos. Desde el comienzo de su explotación comercial, los baños ácidos han ofrecido mayores ventajas que los de tipo alcalino, aunque de todas formas se usan ambos. En los baños ácidos, con el pH entre 4 y 6, se tiene un mejor control del proceso, mayor estabilidad del baño y un depósito Ni-P con muy buena adherencia y con esfuerzos internos compresivos. Hablando en términos generales, se tiene que la velocidad de deposición se reduce con la disminución del pH, pero Riedel [10] y Fields [15] sostienen que ésta es mayor en los baños ácidos que en los alcalinos (25 y 8 $\mu\text{m/hr}$ respectivamente). Los baños ácidos usan como fuente de níquel tanto al sulfato como al cloruro de níquel, con concentraciones promedio de 30 g/l y 35 g/l respectivamente. El hipofosfito de sodio se encuentra presente en concentraciones promedio de 20 g/l, mientras que el resto de los aditivos en conjunto alcanzan de 10 a 40 g/l. La temperatura de operación de estos baños se encuentra entre 85 y 95°C, proporcionando velocidades promedio de deposición entre 10 y 30 $\mu\text{m/hr}$.

En los baños alcalinos, con pH entre 8 y 11, el contenido de fósforo suele ser bajo (lo que sin duda puede resultar ventajoso para algunas aplicaciones), y los depósitos poseen menos adherencia y más tensiones internas, pero su brillo es superior al que proporcionan las soluciones ácidas. Para estos baños la fuente de níquel proviene más comúnmente del cloruro, en concentraciones de hasta 30 g/l, y el hipofosfito promedio es de 15 g/l. La temperatura de operación fluctúa desde los 35° hasta los 90°C, lo que permite el metalizado de todo tipo de plásticos industriales y decorativos. El complejante más conveniente para

este baño es el amoniaco, y un poco también el citrato. En general se tiene poca presencia de estabilizadores, aceleradores, complejantes u otro tipo de aditivos.

La tabla 2.3 presenta algunas de las más de 100 formulaciones de niquelado químico con hipofosfito de sodio que existen en el mercado. En algunas de ellas, donde un cierto componente no se indica como presente, no necesariamente quiere decir que está ausente de la composición, pues es costumbre no incluir la formulación completa y detallada del baño cuando se reporta en un libro o un artículo técnico. Esto se debe a que la gran mayoría de ellos son composiciones privadas ("proprietary formulations") de algún investigador o patentadas por alguna empresa.

Tabla 2.3 Formulaciones de niquelado químico con hipofosfito de sodio [10]

Constituyente	Baño Acido			Baño Alcalino		
	1	2	3	1	2	3
Sulfato de níquel	34	30	23	-	30	-
Cloruro de níquel	-	-	-	45	-	30
Hipofosfito de sodio	35	10	18	11	30	10
Citrato de sodio	-	-	-	100	45	-
Citrato de amonio	-	-	-	-	-	65
Acido málico	35	-	20	-	-	-
Cloruro de amonio	-	-	-	50	30	50
Acido succínico	10	-	12	-	-	-
Hidróxido de sodio	al pH	al pH	al pH	-	-	-
Hidróxido de amonio	-	-	-	al pH	al pH	al pH
Acetato de sodio	-	10	-	-	-	-
Plomo [ppm]	2	-	-	-	-	-
pH	5	4	5.2	9.1	9	8
Temperatura [°C]	91	90	90	90	40	90

Notas: todas las concentraciones en g / l; ppm = partes por millón

2.2 Preparación superficial

2.2.1 Limpieza y activación superficial

Una adecuada preparación superficial previa al proceso de niquelado asegurará una buena capa de recubrimiento, compacta, continua y adherente. Por ello es tan importante como el proceso mismo de deposición. Una limpieza inadecuada puede redundar en pérdidas de adherencia, rugosidad y ampollamiento del depósito, porosidad y fallas prematuras por agrietamiento o desprendimiento.

Los métodos usados para limpiar una superficie que será recubierta por niquelado químico no difieren en mucho de los empleados en los procesos generales de métodos electrolíticos. Empero, su control es más estricto pues al niquelado se le exigen más y mejores propiedades de capa.

Shawhan y Tracy [36] proponen los siguientes tres factores clave para determinar un buen ciclo de limpieza superficial:

- 1) Tipo de material a recubrir; la identificación de la aleación es esencial para asegurar una buena adherencia. Ciertos constituyentes deben ser removidos de la superficie antes de recubrirla, como el plomo y el azufre (en materiales de libre maquinado), el exceso de carbono o algunos carburos precipitados, ya que el niquelado no se depositará sobre ellos, provocando ampollamiento y picaduras donde permanezcan.
- 2) Geometría de la pieza; los componentes de grandes dimensiones, aquellos que poseen superficies internas importantes (como en una tubería) o los que tienen huecos y barrenos sin salida, necesitan de una preparación que active homogéneamente toda la superficie expuesta al baño.
- 3) Historia termomecánica; los antecedentes de manufactura de una pieza influyen en su facilidad o dificultad para depositar una capa de niquelado. Las grasas y fluidos de maquinado, la oxidación o la descarburación debidas a un tratamiento térmico, el endurecimiento superficial provocado por algún tratamiento térmico, termoquímico, un sandblastado o un maquinado severo, el empleo de una aleación de alta resistencia o preesforzada, son factores que demeritan la calidad del revestimiento al provocarle porosidad, grietas, esfuerzos internos, falta de continuidad y poca o nula adherencia con el sustrato.

Al término de su proceso de fabricación, cualquier componente metal-mecánico tendrá en su superficie los restos que evidencian su creación: una deformación superficial más o menos severa, grasa, polvo, aceites, productos de corrosión, óxido, descarburación, partículas metálicas, orgánicas, etc. Por ello, antes de sensibilizar (activar) a la superficie para recibir el revestimiento, se requiere primero de un buen proceso de limpieza, tanto mecánica como química, que remueva todo tipo de contaminante que pueda afectar la deposición.

Un proceso completo de preparación superficial contempla los siguientes pasos:

- 1) Limpieza mecánica, ya sea con abrasivos secos, húmedos, por chorro de agua comprimida o por vibración (ultrasonido). Esta etapa es muy delicada pues puede introducir deformaciones superficiales que dificultan la adherencia posterior del depósito. Debido a esto, sólo se le usa en casos extremos de óxidos y productos de corrosión que no pueden ser removidos químicamente.

- 2) Limpieza química, la cual se compone de una secuencia de inmersiones alternadas en soluciones ácidas y alcalinas, precedidas por una etapa de desengrasado con vapor. La inmersión se realiza en tanques que tienen agitación mecánica del baño y que, según el caso, elevan su temperatura entre 60° y 85°C.
- 3) Limpieza electroquímica, en un electrolito ácido, la imposición externa de una diferencia de potencial puede hacer que la pieza se convierta en un ánodo, del cual se desprende cualquier tipo de depósito que se encuentre presente, ayudado por el burbujeo constante. Suele combinarse con la limpieza química en etapas alternadas, prefiriéndosele para terminar el proceso.
- 4) Enjuagues, esta operación se realiza entre las diversas etapas de limpieza mecánica, química y electroquímica, para prevenir la contaminación de las soluciones y la retención superficial de las sustancias o partículas removidas.
- 5) Activación, ya que la superficie se encuentra limpia, debe ser activada, es decir, volverla catalítica, para aceptar la capa de níquelado y formar con ella un buen enlace metálico que asegure la adherencia del depósito; se emplean para esto soluciones ácidas, principalmente de HCl. La disolución más usada para este propósito es el reactivo de níquel de Wood [15, 37], la cual produce un ataque químico que permite formar una pequeña capa de níquel muy ácido altamente catalítica, que desencadena las reacciones de deposición en cuanto entra en contacto con el baño de níquelado.

Para preparar adecuadamente a un acero para el níquelado químico, se requiere una combinación de etapas de limpieza-enjuague-ataque tanto químicas como electroquímicas. El Metals Handbook [15] recomienda los siguientes pasos:

Para aceros al carbono y de baja aleación:

- Desengrasado alcalino.
- Limpieza con hidróxido de sodio por 10-30 min.
- Enjuague.
- Limpieza electrolítica a 5V por 60-120 seg.
- Enjuague.
- Activación con una solución al 30% de ácido clorhídrico por 30-60 seg.
- Enjuague.
- Limpieza electroquímica a 5V por 30-60 seg.
- Enjuague.
- Níquelado químico.

Para aceros aleados con Cr-Ni > 1.5%

A medida que el contenido de Cr-Ni va aumentando en los aceros aleados e inoxidables, el material se va haciendo menos catalítico y no responde a la reacción de deposición. Para volverlo catalítico, hay que efectuar un tratamiento más largo, que incluye la deposición electrolítica de níquel Wood mencionada más arriba. Así los pasos serán:

- Desengrasado alcalino.
- Limpieza con hidróxido de sodio por 10-30 min.

- Enjuague.
- Limpieza electrolítica a 5V por 60-120 seg.
- Enjuague.
- Ataque químico con ácido clorhídrico al 30% por 30-60 seg.
- Enjuague.
- Ataque electrolítico a 5V por 30-60 seg.
- Enjuague.
- Activación con HCl al 30% por 30-60 seg.
- Enjuague
- Activación con baño de níquel Wood por 60 seg.
- Enjuague.
- Niquelado químico.

2.2.2 Influencia del sustrato en la activación superficial

La deposición química de níquel indicada en la reacción R2 requiere de una superficie catalítica; por lo tanto el fenómeno de deposición sólo ocurrirá sobre superficies naturalmente catalíticas o catalizadas químicamente.

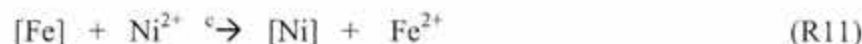
La reducción del níquel ocurre de manera espontánea sobre los metales pertenecientes a la familia VIII B de la tabla periódica: Ni, Fe, Co, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru y Os [28]. Dado que el propio níquel encabeza esta familia, es decir que este metal es autocatalítico para su propia deposición, algunos investigadores han creído necesario estudiar los efectos catalíticos de iniciación de su deposición. Gafin y Orchard [38] encontraron que la deposición química de níquel sobre níquel electrolítico ocurre mediante la reacción:



que comienza en menos de 10 segundos e implica una velocidad de deposición de 7.5×10^{-7} g/cm²s.

Para sustratos que no incluyen en su composición química al Ni, el proceso puede tardar hasta 120 segundos en iniciarse y su velocidad de deposición es mucho más baja. Por otro lado, estos investigadores confirmaron que durante una deposición de Ni-P, las áreas amorfas de Ni y P son mucho más catalíticas que las regiones cristalinas Ni-P con una estructura cristalina FCC (cúbica centrada en las caras) de Ni sobresaturada de P.

Los metales que son más electropositivos que el níquel, como el hierro y el aluminio, desplazan al níquel de la disolución mediante las reacciones:



lo que le permite al níquel formar fácilmente un depósito sólido superficial. Por ello, los metales más utilizados como sustratos para el niquelado químico son los aceros y las aleaciones de aluminio.

Los sustratos más electronegativos que el níquel, como el cobre, pueden hacerse catalíticos depositando sobre su superficie una pequeña capa de níquel electrolítico, para después continuar depositando el Ni en forma química. Para el caso de aleaciones de zinc, de plomo o de magnesio, la activación superficial es más complicada, pues estos materiales exigen primero un cobrizado electrolítico, seguido de un niquelado también electrolítico para producir una superficie catalítica a la deposición química posterior.

Los polímeros y los cerámicos no son catalíticos a la reducción química debido a la naturaleza de sus enlaces. Por ello, la activación superficial de estos materiales requiere de etapas extras a las mencionadas anteriormente, que aseguran la iniciación del depósito y una adecuada adherencia. Este último factor es muy importante dado que no existe unión química (enlaces) entre el depósito y el sustrato pues éste tiene todos sus electrones ocupados por los enlaces iónico y covalente. En consecuencia, se busca provocar un buen "enlace mecánico" mediante el ataque químico de la superficie con soluciones ácidas o solventes orgánicos. Este ataque (que se realiza después de la operación de limpieza) provoca una rugosidad extra que provee de un mayor número de sitios de acción mecánica. La activación superficial posterior se logra por inmersión en una solución de HCl y cloruro de estaño (SnCl_2), seguida por otra inmersión en una solución ácida de cloruro de paladio (PdCl_2). Durante esta segunda inmersión los iones estaño reducen al paladio, creando sitios discretos de Pd metálico que son fuertemente catalíticos a la deposición química del níquel.

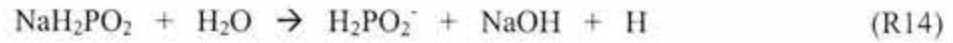
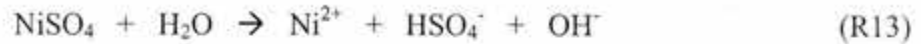
2.3 Mecanismos y cinética de deposición

2.3.1 Mecanismos de deposición

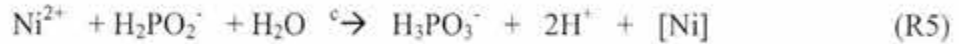
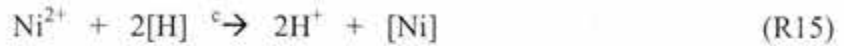
El proceso de deposición química de níquel ha sido estudiado exhaustivamente por numerosos investigadores desde la época de Brenner y Rieddell, pero los distintos mecanismos que lo explican siguen siendo tema de controversia hasta el día de hoy. Ello se debe, en buena medida, al desconocimiento que aún se tiene respecto a la electroquímica de las reacciones envueltas en el proceso. Hoy se sabe que la deposición química de níquel es, en realidad, un proceso electroquímico en el que ocurren reacciones anódicas y catódicas a igual velocidad sobre un sustrato electrónicamente conductor. El principal punto de controversia actual radica en que para algunos autores como Gafin y Orchard [38] o Abrantes y Correia [39] existe evidencia importante de la interacción entre ambas reacciones, lo que las hace interdependientes. Sin embargo, para otros investigadores como Hung y Ohno [40] las reacciones parciales son completamente independientes entre sí. Ante este dilema, Creeth y Spiro [38] propusieron, con ánimo conciliatorio, que cuando las reacciones anódicas y catódicas son independientes, se trata de un caso particular del sistema de potencial mixto interdependiente.

El primer mecanismo (conocido como de deposición homogénea) que explicó el proceso de deposición de níquel a partir de una solución de hipofosfito fue propuesto por los propios Brenner y Rieddell [41] en 1946. Se componía de las siguientes etapas:

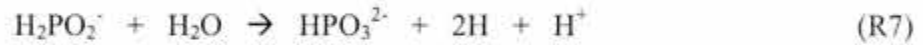
- Disolución



- Reducción y deposición

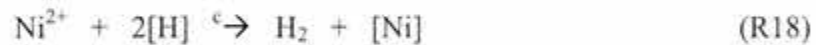


- Descomposición del hipofosfito

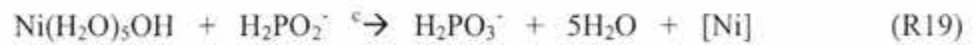


Bajo condiciones estándares de operación, la reacción R5 procede más lentamente que las reacciones R15 y R16, pero conforme se incrementa el valor del pH, la velocidad de la reacción R5 aumenta, provocando un mayor contenido de fósforo en el depósito Ni-P.

Este modelo de deposición homogénea fue siendo refinado a través de los años. Los trabajos de Salvago y Cavallotti [31] y luego de Lukes [10, 28] incorporaron la presencia de los iones de hidrógeno en las reacciones de reducción:



y de hidróxidos en complejos de níquel:



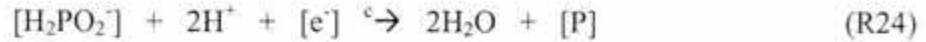
Posteriormente, la atención se centró en los fenómenos de adsorción superficial y en las propiedades catalíticas del depósito, lo que condujo a un mecanismo más detallado de co-deposición [10, 16, 42], que fue confirmado y ampliado recientemente por los trabajos de Malecki y Micek-Ilnicka [43] y Yamashita y Fukiyama [44]:

- Para el níquel

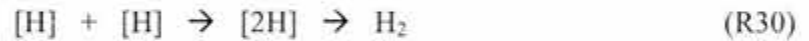
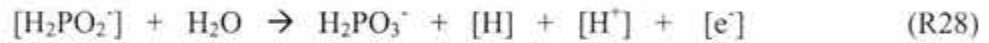
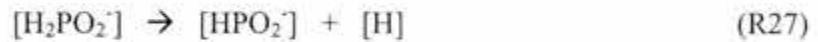
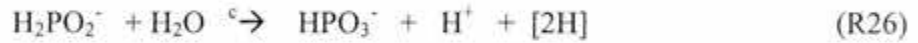




- Para el fósforo



- Para la fuente de hidrógeno



Finalmente, los años 90 vieron la postulación del modelo electroquímico de oxidación-reducción sobre la superficie catalítica de Ni-P. Esta visión incorpora, de alguna manera, la fenomenología de catálisis, pero las reacciones que se suceden en dicha superficie se separan en dos tipos principales [28, 34, 38-39]:

- Reacción anódica



- Reacciones catódicas



De acuerdo a la teoría del potencial mixto de deposición sustentada por Gafin [38] y Abrantes [39], la densidad de corriente de deposición (i_{Ni}) puede obtenerse por la intersección de las curvas de polarización anódica y catódica. La figura 2.3 ilustra en forma esquemática cómo se vería el diagrama de polarización de Evans para la deposición del níquel:

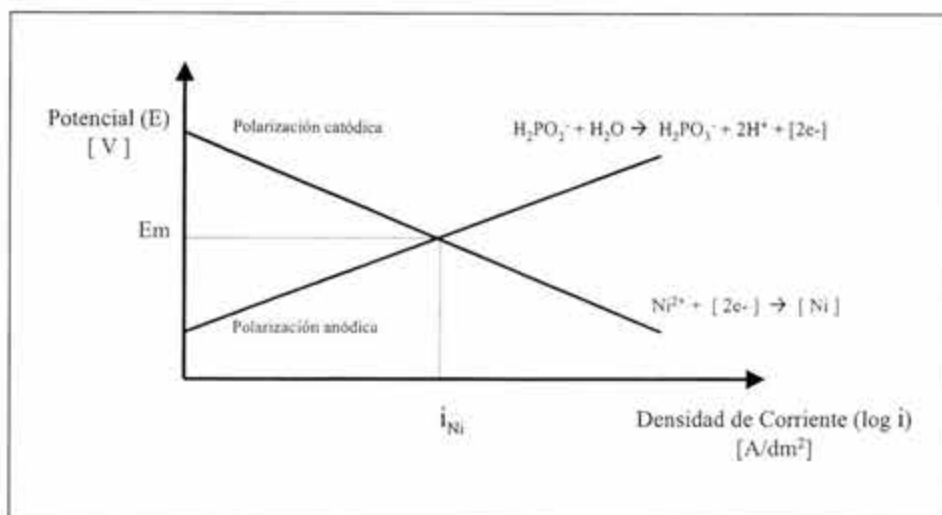


Figura 2.3 Diagrama de Evans para la deposición de níquel

Cuando se manejan baños ácidos se tiene en general que los incrementos en el contenido de hipofosfito reducen ligeramente el potencial mixto de deposición de níquel (E_m) y aumentan considerablemente la densidad de corriente de deposición. Ello sugiere que el aumento en $H_2PO_2^-$ despolariza la reacción R31 e incrementa la deposición de níquel como puede apreciarse en la figura 2.4:

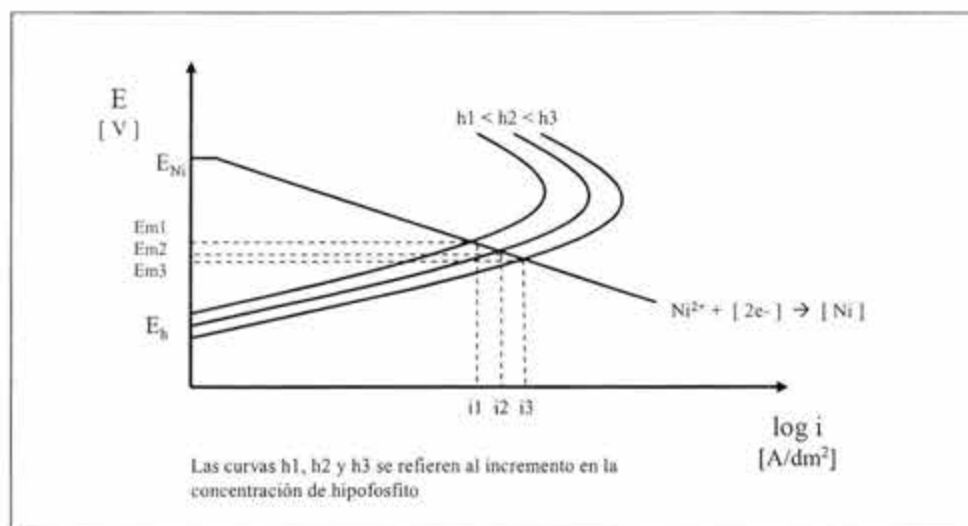


Figura 2.4 Efecto del hipofosfito en la deposición de níquel [33]

En baños alcalinos el fenómeno anterior no se toma en cuenta pues el potencial mixto de deposición permanece casi sin cambio como consecuencia de la despolarización de las curvas anódica y catódica.

En presencia de agentes complejantes, la reacción catódica de reducción de níquel R32 puede modificarse sustancialmente. El uso de uno u otro tipo de complejo de níquel se refleja en desplazamientos hacia la derecha o a la izquierda de la densidad de corriente de deposición. El uso de pirofosfato de níquel, por ejemplo, desplaza la curva catódica hacia la derecha, con lo que se mejora la deposición (velocidad y cantidad) de níquel.

2.3.2 Cinética de deposición

El estudio cinético de la deposición, desde el punto de vista del modelo electroquímico, dice que en el equilibrio la velocidad de deposición es igual a la velocidad de oxidación del hipofosfito e igual a la sumatoria de las velocidades de las reacciones catódicas; en otras palabras:

$$i_{dep} = i_h = i_{Ni} + i_H + i_p \quad (E1)$$

en donde,

- i_{dep} es la densidad de corriente de deposición de niquelado (o total)
- i_h es la densidad de corriente de oxidación del $H_2PO_2^-$
- i_{Ni} es la densidad de corriente de deposición de Ni
- i_p es la densidad de corriente de deposición de P
- i_H es la densidad de corriente de evolución de H.

Ahora, si la ley de Faraday [11] establece que la cantidad de material que se deposita es una función directa de la densidad de corriente de deposición

$$w = i_{dep} AtK \quad (E2)$$

con

- w la masa depositada
- A área expuesta
- t el tiempo
- K una constante

En consecuencia, mientras más se pueda elevar el valor de i_{Ni} o i_{dep} , mayor será la cantidad de Ni o Ni-P que se esté depositando sobre la superficie. Por ello, el aumento en el contenido de hipofosfito en el baño o el uso de complejantes más efectivos que desplazan el punto crítico de potencial mixto hacia la derecha del diagrama de polarización, tienen el efecto neto de incrementar la velocidad y/o la cantidad de material depositado. A partir de esta relación Ortega [28] postuló la siguiente expresión para describir electroquímicamente la velocidad de deposición de niquelado V_{dep} :

$$V_{dep} = 1.09 i_{dep} \quad (E3)$$

con

$$\begin{aligned} V_{dep} & \text{ en mg/cm}^2/\text{h} \\ i_{dep} & \text{ en mA/cm}^2 \end{aligned}$$

Por otro lado, apoyándose en los trabajos previos de W.G. Lee, propone que las velocidades de deposición individuales para el níquel y el fósforo pueden expresarse en términos de las concentraciones como:

$$V_{Ni} = K_1 [H_2PO_2^-] / [H^+]^\beta \quad (E4)$$

$$V_P = K_2 [H_2PO_2^-]^{1.91} [H^+]^{0.25} \quad (E5)$$

con

K_1, K_2 constantes de reacción

β orden de reacción con respecto a la concentración de H^+

De estas dos últimas ecuaciones se desprende que las reducciones del níquel y del fósforo dependen del pH del baño.

Bajo otra perspectiva, tomando en cuenta la fenomenología de adsorción catalítica, Malecki [43] llega a los siguientes resultados de velocidad, expresados en concentraciones de especies adsorbidas:

$$V_{Ni} = K_3 [Ni^{2+}]^{n1} [H_2PO_2^-]^{n2} \quad (E6)$$

$$V_P = K_4 [H_2PO_2^-]^{m1} [H]^{m2} \quad (E7)$$

y

$$V_{dep} = V_{Ni} + V_P \quad (E8)$$

con

K_3, K_4 constantes de reacción

$n1, n2, m1, m2$ órdenes de reacción

En la ecuación E6 se aprecia que la velocidad de deposición de Ni no se ve afectada por la variación del pH ya que no toma en cuenta la cantidad de hidrógeno adsorbido. Así mismo, cuando se considera el punto de vista electroquímico esta observación vuelve a ser válida ya que en la reacción catódica de reducción R32 no participa ningún ión hidrógeno.

2.3.3 Efecto de los factores de operación en la cinética de deposición

De lo comentado anteriormente se tiene que la cinética de las reacciones de niquelado químico gobierna no solo la cantidad de material depositado sino también su composición. Pero existen en realidad una gran cantidad de parámetros (además del pH y de las

concentraciones de Ni y H_2PO_2^-) que afectan a la velocidad a la cual se puede depositar una aleación Ni-P, y cuya interdependencia hace muy difícil su estudio, identificación y clarificación. De los más importantes a destacar son:

- la temperatura de deposición
- el pH de la solución
- las concentraciones de Ni, H_2PO_2^- y HPO_3^{2-}
- la agitación del baño
- el envejecimiento de la solución.

A continuación se revisarán brevemente cada uno de estos factores.

Temperatura

La velocidad de deposición V_{dep} es una función exponencial de la temperatura, en donde un incremento de ésta produce un aumento bastante mayor en la velocidad. En baños ácidos prácticamente no se produce deposición por debajo de los 60°C . Para temperaturas entre 90° y 100°C la velocidad de deposición es muy grande (cada incremento de 10°C duplica casi la velocidad) pero el riesgo de descomposición del baño también lo es. Por ello las formulaciones ácidas de hipofosfito operan regularmente entre los 85° y 95°C . En contraste, los baños alcalinos tienen un mayor rango de trabajo que puede ir desde los 40° hasta los 95°C .

pH

Hablando en términos generales, la velocidad de deposición aumenta con el incremento en el pH de la solución. Esto puede verse más claramente si se aplica la ecuación de Nernst [11] a la reacción R31, de donde resulta:

$$E_h = E_h^\circ + \frac{2.303RT}{2F} \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (\text{E9})$$

en donde E_h y E_h° son el potencial de equilibrio y el potencial estándar de hipofosfito, respectivamente. Los incrementos de pH reducen el valor de E_h y, consecuentemente, desplazan su curva de polarización hacia abajo y a la derecha. Esto tiene como efecto el incrementar el valor de la densidad de corriente de deposición i_{dep} y, por consiguiente, de la velocidad de deposición.

El pH tiene también un efecto significativo en el contenido de fósforo del depósito [45]. Para baños ácidos se tiene en general que mientras más bajo sea el pH, más alto será el contenido de P en la aleación. Este efecto alcanza su mínimo valor para un pH de 8, y a partir de éste, en todo el rango de soluciones alcalinas el contenido de P se incrementa suavemente con el aumento en el pH.

Abrantes y Correia [39] comprobaron experimentalmente esta fenomenología, y sus resultados se ilustran en la figura 2.5 de la siguiente página.

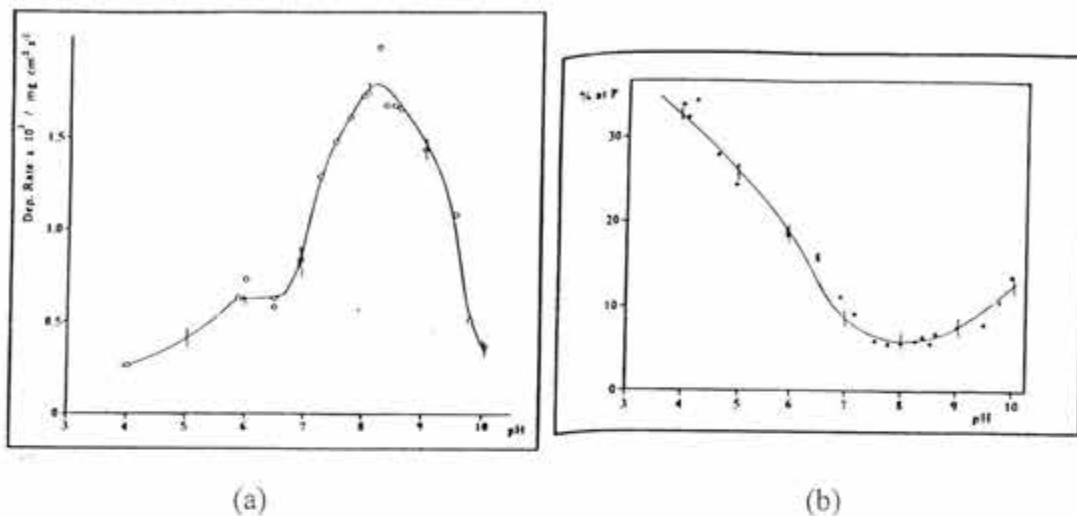


Figura 2.5 Efecto del pH en: (a) la velocidad de deposición, y (b) en el contenido de fósforo del depósito [39]

El pH debe pues ser controlado rigurosamente para mantenerlo en un valor óptimo que logre un buen compromiso entre una velocidad de deposición mínima aceptable, una adecuada estabilidad del baño y una utilización óptima del hipofosfito.

Composición

La velocidad de deposición no se ve particularmente afectada por la concentración de níquel en la solución: una variación de 10 a 90 g/l de níquel en solución apenas modifica la velocidad de deposición de 14 $\mu\text{m/hr}$. En contraposición, el efecto del reductor es mucho más marcado.

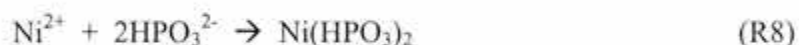
Como se mencionó anteriormente (con apoyo de la Fig. 2.4) el aumento en el contenido de hipofosfito del baño acelera la velocidad de deposición de níquel. Pero este comportamiento tiene un límite práctico ya que las altas concentraciones de ión hipofosfito conducen a la reducción del níquel no solo en la superficie catalítica, sino también en el seno de la solución, lo que provoca su rápida descomposición. Debido a lo anterior, se ha encontrado un rango óptimo de proporciones entre las concentraciones de níquel e hipofosfito que producen depósitos a velocidades aceptables y sin reducir la estabilidad del baño. La concentración de H_2PO_2^- se recomienda entre 0.22 y 0.24 mol/l y la relación molar $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{PO}_2^-$ entre 0.3 y 0.45.

Agitación

Toda agitación del baño aumenta su velocidad de deposición. Ello se debe a que facilita el transporte de los reactivos a la superficie de catálisis y la remoción de los productos secundarios de reacción. En otras palabras, promueve el aprovisionamiento constante de solución fresca sobre la superficie de trabajo, lo que resulta muy conveniente cuando se recubren piezas de perfil complicado. Gavrilov [17] encuentra que la agitación eleva localmente el pH en la capa de difusión adyacente a la superficie catalítica, lo que incrementa la velocidad de deposición.

Envejecimiento

Los baños de niquelado químico tienen una vida finita. Su "edad" se mide en términos del número de veces que el contenido completo de iones de níquel se consume y es remplazado por una carga nueva. El incremento en el número de recargas conduce al aumento de ortofosfito en la solución. La acumulación de éste puede acarrear la descomposición del baño, pero también su codeposición en la superficie catalítica antes de que la solución pierda su estabilidad:



Duncan [46] demostró que la saturación del baño con ortofosfito reduce la velocidad de deposición entre 8 y 10% con cada recarga. Además, la presencia del HPO_3 en el depósito abate severamente su pasividad y su resistencia a la corrosión. Por su parte Kerr et al. [47] encontraron que la incorporación del ortofosfito incrementa los esfuerzos internos de tensión del depósito y reduce su ductilidad en 0.5% por ciclo de carga.

Como regla general se acepta que el tiempo promedio de vida para un baño es de 6 ciclos de recarga antes de tener que desecharse; aunque algunas formulaciones de tercera generación [48, 49] que operan con condiciones de deposición constante, aceptan hasta 25-30 recargas mediante un sistema de electrodiálisis para la remoción de sales.

2.4 Características estructurales del recubrimiento

Los depósitos químicos de níquel son aleaciones Ni-P con contenidos de fósforo que pueden variar entre 2 y 13% [15, 18], como consecuencia de las condiciones del proceso de deposición. Tal como se depositan los recubrimientos pueden ser desde 100% cristalinos hasta totalmente amorfos, dependiendo del contenido de fósforo: con bajo P son cristalinos, con medio P poseen una estructura semicristalina conformada por una mezcla de pequeños granos dentro de una matriz amorfa, y con alto P son totalmente amorfos, es decir, que no poseen estructura cristalina o de fases. Ello los convierte en uno de los pocos -y raros- vidrios metálicos que encuentran aplicación dentro de la ingeniería.

Homma y sus colaboradores [50] estudiaron el proceso de nucleación y crecimiento de estos depósitos con medio y alto fósforo mediante un análisis con microscopio de fuerza atómica (TMAFM). Sus resultados mostraron que el fenómeno de nucleación inicia cuando sobre la superficie de deposición se forman pequeñísimos núcleos sólidos (de 10 nm aprox.) los cuales se aglomeran formando partículas de entre 100 y 500 nm de diámetro, que coexisten en grandes densidades sobre la superficie (900 part/ μm^2 en sustrato no conductor y hasta 3000 part/ μm^2 en sustrato metálico). Una vez formadas estas partículas, el crecimiento del depósito progresa por la adición sucesiva y tridimensional de conglomerados sobre las partículas existentes. Con una baja densidad de nucleación se producen grandes partículas que crecen hasta recubrir el sustrato; por el contrario, cuando se presenta una alta densidad de nucleación, las partículas adoptan tamaños más pequeños. Cuando el espesor del revestimiento alcanza los 2000 nm, los núcleos sólidos se incorporan directamente al depósito en crecimiento sin formar ya nuevas partículas o conglomerados. Este fenómeno permanece hasta el final del proceso de deposición, provocando la formación de un revestimiento en el que los núcleos no se acomodan en ningún orden particular, con lo que se produce una capa amorfa o cristalina de muy corto alcance.

Cuando este revestimiento amorfo o semiamorfo se calienta por arriba de los 300-320°C cristaliza en una estructura bifásica de níquel saturado de P y de Ni_3P . La mecánica de nucleación propuesta por Mai et al. [51] indica que conforme inicia el calentamiento (220-260°C) ocurre una precipitación de partículas Ni_3P cristalinas a todo lo largo del depósito debido a que éste posee un estado termodinámico metaestable. La cinética de precipitación puede ser descrita por una ecuación de Avrami [42]:

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \exp(-\kappa t^n) \quad (\text{E10})$$

en donde,

- A/A₀ proporcióna la cantidad relativa de Ni_3P precipitado
- t es el tiempo
- κ es una constante
- n es el exponente de Avrami (con valor de 2 a 3.5)

Estos precipitados de equilibrio quedan retenidos como partículas equiaxiales (cuya morfología asemeja el tipo idiomorfo) dentro del depósito no cristalino de Ni-P. Conforme se eleva la temperatura por arriba de los 300°C, las partículas de Ni_3P actúan como centros preferenciales para el crecimiento de la nueva fase cristalina rica en Ni, la cual orienta sus planos paralelos a los planos (110) de la estructura BCT del precipitado, para crecer con una textura preferencial (110)[110] –también se presenta la textura (111)-.

Cuando se trata de una aleación con bajo o medio contenido de P (< 7%), un calentamiento continuado provocará que las regiones cristalinas de Ni(α) crezcan paulatinamente conforme expulsan al P de sobresaturación, el cual continúa formando el precipitado Ni_3P .

Por arriba de los 400°C [53] la estructura es completamente cristalina y se compone de una matriz de Ni con una fase dispersa de Ni₃P. Por el contrario, cuando el depósito contiene más del 7% P, el calentamiento continuado provoca la conversión de la fase amorfa en una matriz de Ni₃P con una fase dispersa de Ni(α) que se origina en las regiones no cristalinas con bajo contenido de P.

El por qué de esta estructura se puede entender estudiando el diagrama de equilibrio Ni-P de la figura 2.6 (hoja anexa). El rango de composición de los depósitos que se mencionó más arriba cae en un campo de fases bifásico, producto de una reacción eutéctica que ocurre a 870°C:



siendo Ni(α) una solución sólida de Ni-P de estructura cristalina FCC ($a_0 = 3.52 \text{ \AA}$) rica en níquel que sólo puede disolver 0.17% P a temperatura eutéctica.; a temperatura ambiente, la solubilidad del P en Ni es prácticamente nula. Por su parte, el Ni₃P es un compuesto que contiene 15% P en estructura cristalina BCT ($a_0 = 4.42 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.01 \text{ \AA}$), que tiene su origen en una reacción peritética que se da a los 970°C:



Como consecuencia de la verticalidad en las líneas de solvus que delimitan este campo de fases, la estructura resultante para las aleaciones con menos de 7% P es solamente eutéctico con una matriz de fase α que es prácticamente níquel e inclusiones dispersas de Ni₃P que concentran la gran mayoría del fósforo presente [55]; por otro lado, las aleaciones con más del 7% P quedan integradas por un eutéctico en el que ahora las proporciones cambian a una fase continua de Ni₃P que retiene el alto contenido de P y una fase dispersa α de Ni casi puro.

Las estructuras de equilibrio mencionadas anteriormente no se alcanzan, sin embargo, por una solidificación también de equilibrio. El sólido formado es una fase metaestable y por lo tanto, no aparece en el diagrama Ni-P. Pero de ella surgen las fases de equilibrio Ni(α) y Ni₃P. Por lo tanto, se puede señalar que la transformación que sufre el depósito amorfo durante el calentamiento puede ser modelada a través de una reacción seudo peritectoide, en la que un sólido amorfo se convierte en dos sólidos cristalinos:



Como en toda transformación de la familia peritética, la ocurrencia de esta reacción necesita de la difusión a través de la nueva fase para alcanzar el equilibrio. Como la reacción seudo peritectoide ocurre por entero en el estado sólido y generalmente a temperaturas menores que la reacción peritética (o eutéctica), la rapidez de difusión será menor y habrá menos probabilidad de que se alcance la estructura de equilibrio, a menos de que se eleve mucho la temperatura o se prolongue extensamente el tiempo del calentamiento [4].

35 bis

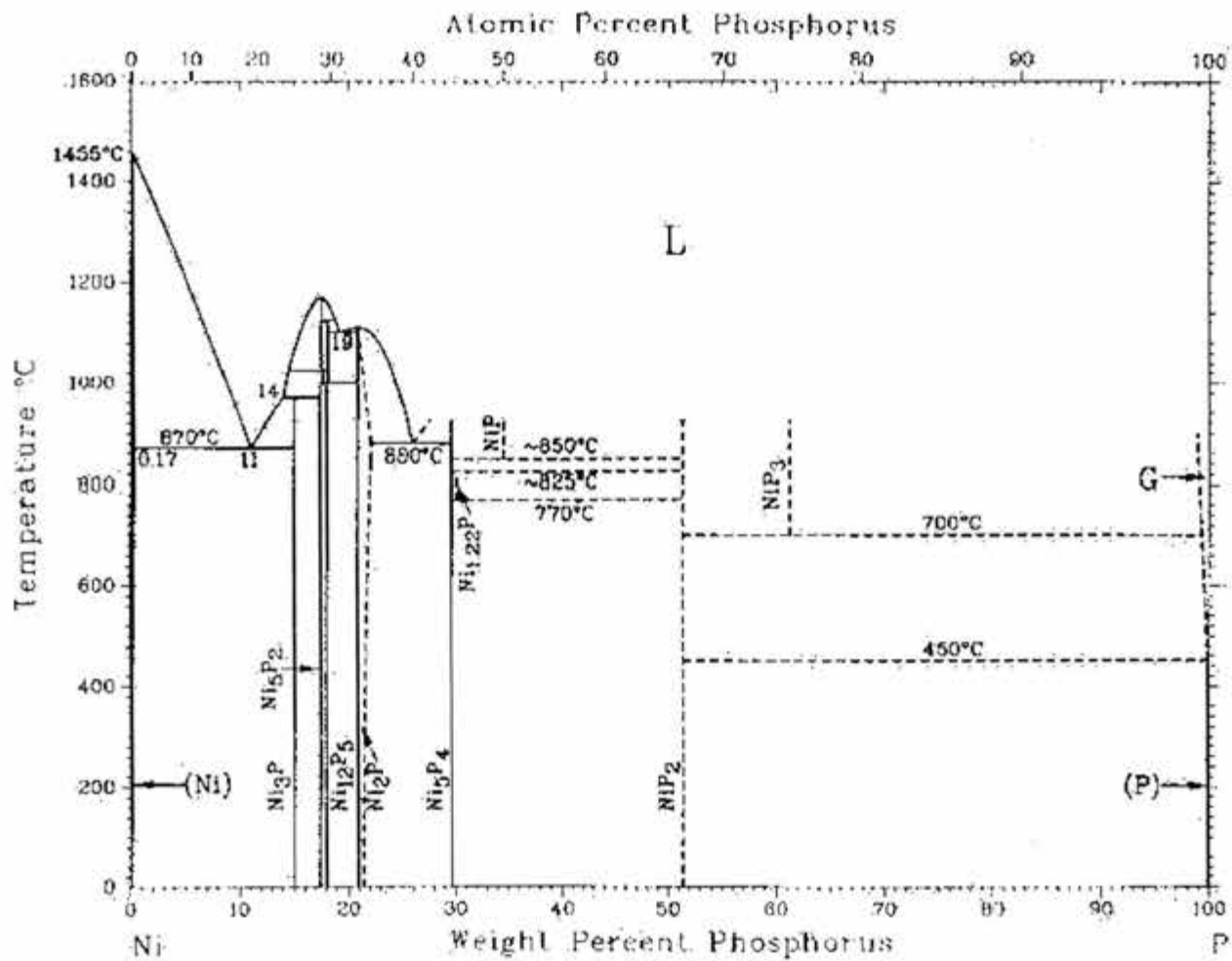


Fig. 2.6 Diagrama de Equilibrio Ni - P [54]

Desde el punto de vista metalográfico, los revestimientos de Ni-P presentan una estructura densa, homogénea y continua, de espesor uniforme. Ello se debe a que el mecanismo de recubrimiento se activa de la misma manera y a igual velocidad sobre cualquier superficie que esté expuesta al baño de deposición, creando un depósito compacto y continuo de magnífica uniformidad.

En baños alcalinos se puede presentar el fenómeno conocido como de “bandeamiento”: capas individuales de distinto contenido de fósforo de algunas micras de espesor. Estas microcapas se atribuyen a cambios periódicos no controlados del pH en la zona de difusión cercana a la superficie catalítica, las cuales modifican el contenido de fósforo que puede ser adsorbido. Desde otro punto de vista, el fenómeno puede tener buenas posibilidades de explotación dentro de la nueva tendencia de crear recubrimientos con intercapas de propiedades híbridas [56]. Un depósito con bandas alternadas, de propiedades y estructura controladas, proporciona un diseño más versátil para:

- mejorar la adherencia,
- prevenir la iniciación de microgrietas,
- mejorar la resistencia a la corrosión, y
- mejorar la resistencia al desgaste.

Los revestimientos suelen ser de color gris metálico, cuyo acabado brillante (el más buscado) o mate puede ser obtenido controlando los parámetros de proceso. Así mismo, puede adquirir ciertas coloraciones mediante el anodizado con sales de molibdeno. La presencia de poros o de una rugosidad excesiva la ocasiona la mala limpieza preliminar, una pobre agitación del baño, la falta de filtrado de la disolución o la deposición de ortofosfito.

La presencia de esfuerzos internos en el recubrimiento se debe primordialmente a su composición. Los depósitos con más de 10% P pueden ser de esfuerzos neutros o compresivos, pero con menores contenidos de fósforo, los esfuerzos llagan a ser de tensión [15]. Aleksinas y André [57] definen a los esfuerzos residuales que quedan en un depósito Ni-P cuando se enfría hasta temperatura ambiente con la siguiente relación:

$$S_r = S_i + S_t \quad (E11)$$

en donde,

- S_r son los esfuerzos residuales en el depósito.
- S_i son los esfuerzos intrínsecos durante la deposición.
- S_t son los esfuerzos térmicos debidos al coeficiente de expansión térmica.

Como el coeficiente de expansión térmica de un acero ($12-17 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$) es igual o ligeramente mayor que el del depósito de níquel, el enfriamiento de un acero revestido introduce una pequeña componente S_t de esfuerzos compresivos sobre el recubrimiento; cuando el sustrato es aluminio, este efecto es mucho más marcado ya que el coeficiente del aluminio es todavía mayor ($26 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}^\circ\text{C}$).

Sin embargo, el contenido de fósforo, de ortofosfito o de metales pesados incrementa la componente Si hacia esfuerzos de tracción. La presencia de ciertos metales como el Bi o el Sb pueden provocar la “deposición” de esfuerzos tensiles de hasta 350 MPa, lo que para la mayoría de los recubrimientos Ni-P significa rebasar su resistencia a la cedencia [12], y con ello, que se formen fisuras. Así mismo (y como ya fue mencionado más arriba) el envejecimiento del baño tiene un efecto marcado en los esfuerzos internos. Duncan [46] encontró que las diluciones ácidas hasta con 4 recargas de níquel pueden introducir esfuerzos compresivos de 25 MPa, pero la quinta recarga ocasiona que en el revestimiento aparezcan esfuerzos tensiles de entre 70 y 100 MPa.

En lo que respecta a la adherencia del depósito, se puede decir que en general es muy buena con casi cualquier tipo de sustrato. Esto se debe a que las reacciones químicas de activación y de deposición establecen enlaces tanto metálicos como mecánicos con el sustrato. La resistencia de estos enlaces es uno de los principales factores a considerar cuando se evalúa la calidad de un depósito. Según Fields [15] en aceros al carbono revestidos debe ser al menos de 300-400 MPa; según Riedel [10] la fuerza de adherencia debe ser semejante a la resistencia a la tensión del más débil de los dos metales.

La adherencia entre depósito y sustrato puede mejorarse provocando la interdifusión entre ellos mediante un tratamiento térmico [58]. Dado que los radios atómicos de Ni y de Fe son prácticamente iguales (1.240 Å y 1.241 Å respectivamente [59]), los calentamientos por arriba de los 400°C crean una zona de interdifusión con estructura α de Fe-Ni, es decir, de Ni disuelto en una red de Fe(α), que ayuda a la transición cristalina gradual y mejora notablemente la adherencia. Gavrilov [17] encontró que 6 horas a 200°C incrementan la adherencia en un 10%.

2.5 Características mecánicas del depósito

2.5.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades de un recubrimiento de Ni-P dependen, en mayor o menor grado, de la composición del baño y de las condiciones de operación, y llegan a variar mucho como consecuencia del tratamiento térmico que se le aplique. Aun así, puede decirse que en general tienen una alta resistencia a la tensión, un buen módulo de Young y una elasticidad muy limitada.

Para recubrimientos tal y como se depositan, Mallory y Hajdu [34] reportan los valores mostrados en la tabla 2.4 de la siguiente página. De ellos se observa que para la mayoría de los recubrimientos, la resistencia a la tensión puede alcanzar, e incluso superar, los 700 MPa, lo que les permite soportar grandes esfuerzos y muy severas condiciones de carga o desgaste sin daño en su estructura.

Tabla 2.4 Propiedades mecánicas de depósitos ácidos de Ni-P sin tratamiento térmico [34]

Contenido de P [%]	Módulo de Elasticidad [GPa]	Resistencia a la Tensión [MPa]	Ductilidad [%]	Dureza [HV ₁₀₀]
1 - 3	50 - 60	150 - 200	< 1	650
5 - 7	62 - 66	420 - 700	< 1	580
7 - 9	50 - 60	800 - 1100	1	550
10 - 12	50 - 70	650 - 900	1	500

La tabla 2.5 permite establecer una comparación de propiedades de los revestimientos Ni-P con diversos materiales de ingeniería de alto desempeño:

Tabla 2.5 Comparación de propiedades mecánicas promedio de diversas aleaciones de alto desempeño [4, 59]

Aleación	Resistencia a la Tensión [MPa]	Ductilidad [%]	Dureza [HV ₁₀₀]
Niquelado Químico	700 - 900	1	460 - 700
Aceros de Alto Carbono	600 - 960	5 - 8	400 - 640
Acero Inoxidable Austenítico	550 - 650	30 - 40	366 - 435
Acero Inoxidable PH	1300 - 1645	6 - 10	860 - 1090
Superalación de Ni	620 - 900	45 - 60	412 - 600
Superalación de Fe-Ni	480 - 600	14 - 37	323 - 400
Superalación de Co	700 - 1200	4	470 - 800
Titanio Beta	770 - 1280	5	515 - 855
Cu-Al	410 - 750	5	275 - 500
Ni puro	345 - 650	4 - 40	230 - 435

La ductilidad del depósito es probablemente su parámetro mecánico más importante. Con un alto contenido de fósforo (>10%) toma sus valores más altos de 1 a 1.5%. Aunque este valor es mucho menor que en otras aleaciones de ingeniería (tabla 2.5), es adecuada para la mayoría de sus aplicaciones. La razón detrás de estos valores puede tener su origen en tres distintos factores, sea individuales o combinados: la codeposición de especies contaminantes (metales pesados y HPO_3), la introducción de elevados esfuerzos internos de tensión o la presencia de hidrógeno codepositado durante el proceso. Los revestimientos con un bajo contenido de fósforo (< 4%) o con presencia de impurezas poseen una ductilidad muy baja que puede acercarse al 0%. La figura 2.7 muestra el efecto que tiene el contenido de fósforo en las propiedades de resistencia y de deformación (ductilidad) de un depósito de niquelado. De su observación se deduce que ambos aumentan conforme lo hace el fósforo presente en la aleación:

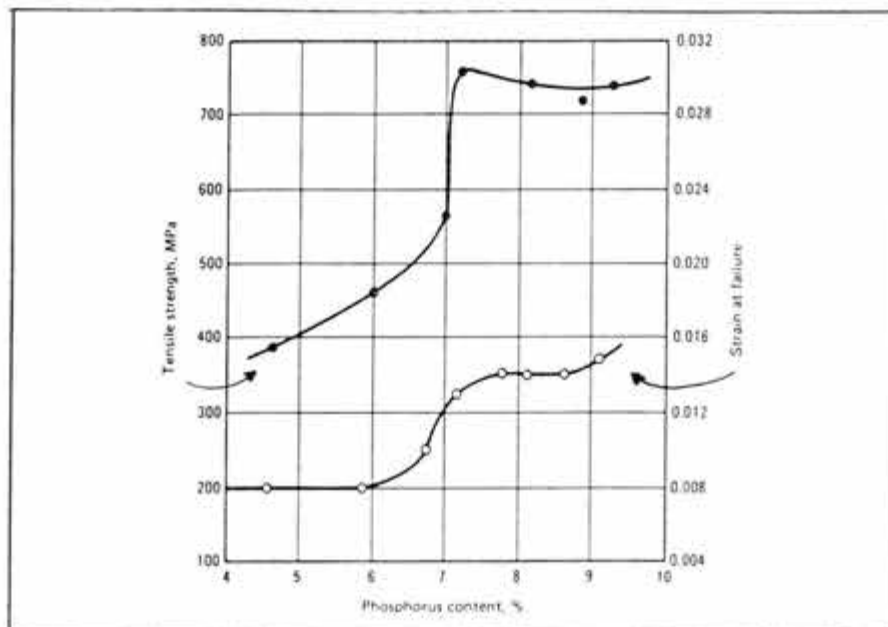


Figura 2.7 Efecto del contenido de fósforo en la resistencia y la deformación de depósitos de niquel [15]

Se puede ver también que los valores de resistencia y de deformación tienen un incremento abrupto cuando se acercan al 7% P. Esto lo atribuyen Graham y sus colaboradores [60] a un efecto de endurecimiento por solución sólida o a la presencia de esfuerzos elásticos localizados en las regiones en donde los átomos de fósforo se concentran para formar posteriormente un núcleo de Ni_3P . En apoyo a esta última idea cabría señalar que en el diagrama de equilibrio Ni-P (Fig. 2.6) el cambio en la microestructura de la matriz de $\text{Ni}(\alpha)$ a Ni_3P ocurre precisamente entre 7 y 7.5% P. Por último, en cuanto al efecto que estos revestimientos tienen en la resistencia a la tensión del sustrato sobre el que se depositan, Puchi et al. [61] encontraron que cuando se recubre un acero al carbono con un depósito de 10% P y 20 μm de espesor, se logra aumentar la resistencia a la cedencia y a la tensión del acero entre 20 y 28%.

Los cambios en resistencia y ductilidad no afectan a la dureza, la cual va bajando conforme aumenta el contenido de fósforo. En efecto, para los valores más altos de dureza se tienen las concentraciones de fósforo más bajas. Esto puede deberse a que en dichos depósitos la estructura es completamente cristalina y se vuelve susceptible de endurecerse por la precipitación del Ni_3P , en tanto que ésta se vuelve amorfa para mayores contenidos de P; y una estructura amorfa siempre es menos dura que una cristalina.

Debido a su baja ductilidad, los recubrimientos de níquelado químico tienden a fracturarse bajo cargas cíclicas, lo que afecta marcadamente la resistencia a la fatiga del sustrato en el que se encuentran. Sin embargo, la magnitud de este decremento depende de la composición, el espesor y el tratamiento térmico del recubrimiento, los cuales afectan las condiciones de esfuerzos residuales (S_r) presentes en el depósito. Puchi [60] y Chitty [62] mencionan que el uso de revestimientos de Ni-P puede reducir de 10 a 50% la resistencia de fatiga de un sustrato de acero.

La pérdida de resistencia a la fatiga es un problema común en depósitos con menos de 10% P (y en aleaciones Ni-B), debido a que contienen altos niveles de esfuerzos residuales de tensión que bajo cargas cíclicas condicionan la iniciación y propagación de una grieta superficial. Pero cuando se emplean concentraciones mayores de fósforo, esto deja de ser un problema ya que los esfuerzos que se inducen son del tipo compresivo y mientras más altos sean dichos esfuerzos (500-600MPa), mayores serán también el límite de fatiga y la vida útil del componente. Por otro lado, los trabajos de Berrios et al. [63] indican que el espesor del depósito modifica el comportamiento de fatiga de un acero al carbono: cuanto más grueso es el recubrimiento menor es la resistencia de fatiga del sustrato. Esto puede deberse a que en depósitos gruesos se pierde la presencia de los esfuerzos residuales compresivos que ayudan a frenar la iniciación o la propagación de una grieta.

Durante la deposición química de níquel también se forma hidrógeno en la superficie catalítica, de acuerdo a las reacciones R26 a R30. Szász et al. [42] sugieren que este hidrógeno juega un papel especial en la estabilización de la aleación amorfa Ni-P, ya que su presencia eleva la temperatura a la cual se lleva a cabo la transición al estado cristalino y provoca un crecimiento isotrópico de las islas de Ni-P sobre la superficie de deposición. Así mismo, el hidrógeno promueve la reducción del hipofosfito a fósforo puro (reacciones R24 y R25), que puede ser codepositado en forma sólida para formar la aleación.

La reducción de la sal de níquel y del hipofosfito es la fuente principal de hidrógeno en la superficie de deposición. Su presencia, sin embargo, tiene consecuencias negativas en el desempeño mecánico del revestimiento y del sustrato, particularmente si éste es acero de alta resistencia o si el depósito contiene esfuerzos residuales de tensión. El hidrógeno retenido puede precipitar en sitios preferenciales en forma de H_2 , causando microporosidad interna y ampollamientos superficiales del depósito [62]. Conforme el H difunde a los huecos para formar H_2 , se va elevando la presión parcial interna; cuando ésta iguala o supera la resistencia a la tensión de la aleación, provoca la iniciación de una grieta. La microporosidad tiene como efecto la reducción de la compactación y la adherencia del depósito, además de que provoca una pérdida en las propiedades de resistencia y de ductilidad, tanto del recubrimiento como del sustrato [64].

Cuando el hidrógeno se disuelve en la red atómica de Ni-P, se absorbe irreversiblemente en la estructura y puede pasar al sustrato por difusión intersticial [64]. En presencia de grietas internas o externas, el H difunde a través del sólido hacia la región triaxial de altos esfuerzos que se forma en su parte más honda, en donde suprime las fuerzas de enlace atómico, facilitando con ello el avance de la grieta. A bajas o altas temperaturas la fragilidad por hidrógeno es casi despreciable, pero es muchísimo más severa en la región de temperaturas intermedias, un poco por arriba de la temperatura ambiente [65].

Para prevenir la fragilidad que causa el hidrógeno, lo más sencillo es asegurar una fuerte agitación del baño que retire por acción mecánica del fluido la presencia de burbujas o iones H en la capa de difusión aledaña a la superficie catalítica. Aun así, esta acción puede no ser suficiente, por lo que el sistema depósito-sustrato deberá someterse a un tratamiento térmico que, literalmente, eche fuera al H disuelto en el sólido o, en el peor de los casos, lo redistribuya homogéneamente para que en ningún punto pueda alcanzar la concentración que provoca daño (0.0001% H). Un calentamiento a 200°C por espacio de 2 a 24 horas es suficiente para restaurar las propiedades mecánicas; el tiempo requerido depende de la resistencia del sustrato, como puede apreciarse en la tabla 2.6:

Tabla 2.6 Tratamiento térmico para la eliminación de hidrógeno en depósitos Ni-P sobre acero [64, 65]

Máxima Resistencia a la Tensión [MPa]	Tiempo para un Tratamiento a 200°C [hr]
< 1050	-
1051 - 1450	2
1451 - 1800	18
> 1800	24

Este tratamiento térmico debe ser aplicado inmediatamente o en un máximo de 4 horas posteriores a la deposición, para evitar una absorción irreversible del hidrógeno.

Luu y sus colaboradores [64] encontraron que con un recocido a 400°C por espacio de una hora, se crean condiciones estructurales de barrera que reducen la difusión del hidrógeno a través del depósito y provocan un efecto impermeable al paso del H hacia el sustrato.

2.5.2 Propiedades tribológicas

Gracias a su elevada dureza, los recubrimientos de Ni-P tienen una excelente resistencia al desgaste y a la abrasión, tanto en su condición de depositada como después de un tratamiento térmico. Por ello se les emplea abundantemente para controlar la fricción y el desgaste de todo tipo de contactos mecánicos. Estos resultados han sido alcanzados a través de pruebas diversas de los parámetros tribológicos como el espesor del depósito, su composición, su dureza y su rugosidad superficial.

Los procesos tribológicos que ocurren en la superficie del depósito Ni-P provocan cambios físicos, mecánicos, químicos y geométricos que afectan su desempeño. Su descripción resulta difícil pues involucra simultáneamente mecanismos de deformación, fricción y desgaste a escalas micro y macroscópica [7].

Los mecanismos macroscópicos describen la fricción y el desgaste considerando la distribución de esfuerzos en todo el punto de contacto, las deformaciones elásticas y plásticas y la formación de partículas que se desprenden durante el proceso. Involucra el estudio de la dureza, la rugosidad y el espesor del recubrimiento, y su efecto en el coeficiente de fricción y en los desgastes adhesivo y abrasivo.

Los mecanismos microscópicos tienen que ver con el estado de esfuerzos y deformaciones al nivel de las asperezas superficiales, a la generación y propagación de grietas y a la liberación de material para la formación de partículas individuales. Su integración es la base de los mecanismos macroscópicos. Involucra el estudio de las deformaciones locales y la velocidad a la cual suceden en la superficie del depósito, en su interior, en la intercara con el sustrato y en el metal base.

Los cambios químicos que ocurren como consecuencia de un proceso de fricción o desgaste modifican localmente la composición y las propiedades mecánicas de las capas más exteriores de un depósito de Ni-P. Cuando la fricción debida al contacto aumenta localmente la temperatura (y el contacto mismo eleva la presión), el fósforo se pierde por oxidación y sobre el recubrimiento se forma una capa muy delgada (≤ 10 nm) de óxido de níquel que cambia el comportamiento tribológico del depósito [7]. Si la fuerza de corte del contacto no lo retira, su elevada dureza mejora las condiciones de fricción proveyendo de una lubricación sólida adicional.

Las propiedades de fricción de un recubrimiento "electroless" Ni-P son excelentes y muy parecidas a las que proporcionan los depósitos de cromo electrolítico [25]. Su contenido de fósforo provee de una lubricación sólida natural que ayuda a reducir el coeficiente de

fricción en la superficie de contacto; dependiendo de las condiciones de lubricación externa, dicho coeficiente puede tomar valores desde 0.4 sin lubricación, hasta 0.13 con buenas condiciones de lubricación hidrodinámica [15, 66].

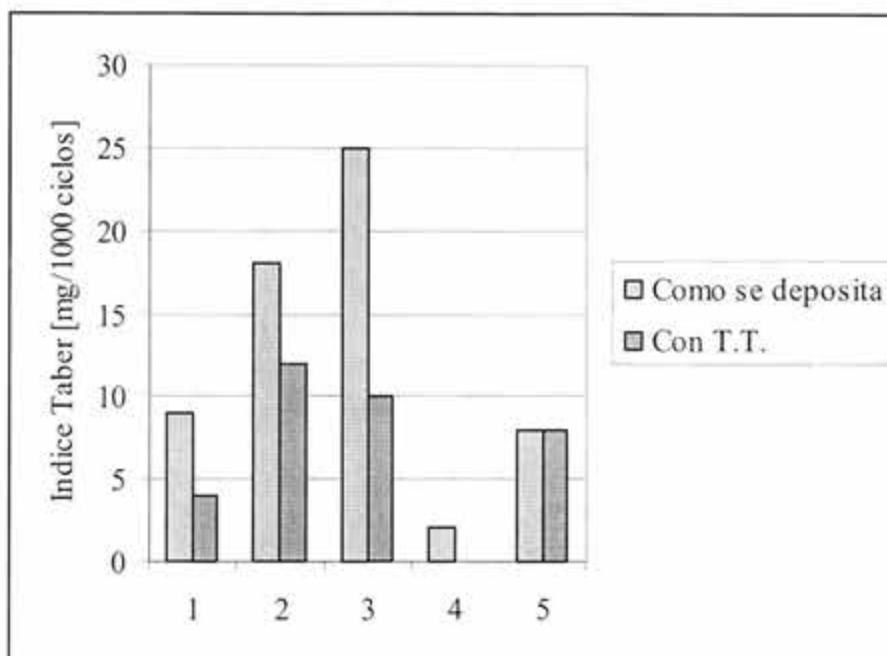
Yu y Zhang [67] demostraron que las propiedades de fricción de un depósito Ni-P prácticamente no varían con el contenido de fósforo ni se ven afectadas por el tratamiento térmico al que se sujeta la pieza. La tabla 2.7 resume sus observaciones:

Tabla 2.7 Coeficientes de fricción de algunos recubrimientos de Ni-P [67]

Condición	Contenido de Fósforo	Coefficiente de Fricción
Tal como se deposita	14.4 %	0.20
	9.4 %	0.21
T. T. de baja temperatura	14.4 %	0.22
	9.4 %	0.22
T.T. de alta temperatura	14.4 %	0.21
	9.4 %	0.22

Contrariamente al caso anterior, la resistencia al desgaste de los recubrimientos Ni-P depende fuertemente de la composición química y del tratamiento térmico, ya que ambos determinan su dureza. Los resultados de Apachitei y Duszczyk [68] para una prueba de desgaste abrasivo indican que los depósitos amorfos de alto contenido de fósforo pierden hasta un 50% más de masa que los recubrimientos cristalinos con menos de 4% P. Cuando ambos depósitos se someten a un tratamiento térmico de 220°C, el resultado se repite pero ahora la pérdida de masa en el recubrimiento amorfo alcanza el 200% con respecto al cristalino. Esto se debe a que durante el calentamiento, la aleación con bajo contenido de P endurece por precipitación del fosfuro de níquel Ni₃P, en tanto que en el material amorfo, aunque también ocurre precipitación, ésta es muy pequeña y no tiene efecto en la dureza ya que no existe coherencia estructural ninguna entre fases cristalina y amorfa.

Para Yu y Zhang [67] el revestimiento con mayor dureza no necesariamente tendrá la mejor resistencia al desgaste. Esto lo comprueban a través de diversos tratamientos térmicos de media y alta temperatura (> 400°C) que no incrementan la dureza de los depósitos, sino que de hecho la reducen, pero que mejoran entre un 30 y un 50% la resistencia al desgaste, al formar grandes precipitados o regiones (dependiendo del contenido de P) de Ni₃P que protegen a la superficie del contacto abrasivo. La figura 2.8 ilustra el comportamiento al desgaste de diversos revestimientos de Ni-P, con y sin tratamiento térmico.



Tipo de depósito:	1	Ni - 4%P
	2	Ni - 8%P
	3	Ni - 11%P
	4	Cromo electrolítico
	5	Ni - 0.2%B

Figura 2.8 Resistencia al desgaste de diversos depósitos de Ni-P [67]

2.5.3 Efecto del tratamiento térmico

Los depósitos químicos de Ni-P pueden ser tratados térmicamente para mejorar sus propiedades y su desempeño mecánico; las razones principales para su aplicación pueden ser:

- eliminar la fragilidad por hidrógeno,
- mejorar la adherencia con el sustrato,
- incrementar la dureza, y
- aumentar las resistencias al desgaste y a la abrasión.

En la mayoría de los casos, los recubrimientos no se tratan térmicamente (sobre todo si se les exige elevada resistencia a la corrosión), pero conforme crecen las aplicaciones de resistencia al desgaste y a la abrasión en las industrias automotriz, aeroespacial y manufacturera, se hace necesario conseguir propiedades muy superiores a las que se tienen en la condición tal como se depositan y que sólo se alcanzan con la modificación de las características atómicas y estructurales del depósito como consecuencia de un tratamiento térmico.

Los trabajos de Matsuoka, Ostwald, Kreye [10] y Graham [60] han demostrado que la estructura de un revestimiento Ni-P tal como se deposita puede ir desde el 100% cristalina hasta el 100% amorfa, dependiendo de su contenido de fósforo. Las aleaciones con contenidos de P menores al 3% son totalmente cristalinas, en tanto que los depósitos con composiciones entre 3 y 8% P contienen en una estructura “amorfa” una cierta cantidad de cristales extremadamente finos (5-10 nm) de Ni(α). Finalmente, los recubrimientos con 9% P o más son totalmente amorfos. Como consecuencia de la difusión que se activa con un tratamiento térmico, las estructuras amorfas o con microcristales se transforman para adoptar el estado termodinámico más estable; así, se presenta un fenómeno de cristalización conjunta que restaura la microestructura bifásica de equilibrio Ni(α) + Ni₃P [69]. El primer paso en un tratamiento térmico es pues la tendencia a la transformación del depósito para alcanzar el estado cristalino estable que predice el diagrama de equilibrio Ni-P.

La modificación microestructural que se presenta como consecuencia de un tratamiento térmico repercute en las propiedades de dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga, resistencia a la tensión y ductilidad del recubrimiento, y ésta será función, a su vez, del contenido de fósforo del depósito. Para visualizarla mejor, se pueden establecer tres modelos distintos, que actúan en función de la composición en P.

Depósitos con bajo contenido de fósforo ($P \leq 3\%$)

La estructura de estas aleaciones, tal como se depositan, consiste en una red cristalina de granos extremadamente finos [60] de Ni(α) sobresaturados con el P presente, que se orientan [70] con texturas preferenciales (111) y (110)[110]. Estos depósitos son bastante duros, con buena resistencia a la tensión, buena ductilidad y buena resistencia al desgaste.

Cuando se calientan en el intervalo entre 200 y 300°C comienza a ocurrir una precipitación del fósforo de sobresaturación en la forma de Ni₃P [51]. Su estructura cristalina BCT crece coherentemente con la textura preferencial del Ni(α), con lo que se obtiene la introducción de grandes esfuerzos elásticos que redundan en el endurecimiento de la aleación [71]. La deformación asociada a un núcleo de Ni₃P crece conforme se agranda este último, lo que se traduce en un incremento considerable de la dureza. Este fenómeno se intensifica entre los 300 y los 400°C, para alcanzar un valor máximo de dureza de 800-900HV₁₀₀ en la temperatura más alta. Superada ésta, el precipitado comienza a separarse de la matriz de Ni(α) formando una superficie de límite de grano que separa –ahora- a dos fases distintas. Esta pérdida de coherencia reduce grandemente el estado de deformación asociado a los precipitados y con ello comienza a bajar la dureza. Un comportamiento tal es lo que cabría esperar dentro de la fenomenología de endurecimiento por precipitación típica de un tratamiento de envejecimiento [2, 4, 65, 71].

Depósitos con contenido medio de fósforo ($5\% \leq P \leq 8\%$)

Tal como se depositan, este grupo de aleaciones posee una estructura semicristalina con presencia de pequeños núcleos FCC de Ni(α) dentro de la matriz amorfa de Ni-P. Según Krishnamoorthy et al. [52] esta fase cristalina dispersa actúa como sitio preferencial para la subsecuente cristalización de la matriz amorfa. Sin tratamiento térmico, estas aleaciones son menos duras, más resistentes a la tensión y más dúctiles que las de menor contenido de fósforo.

Los calentamientos entre 200 y 400°C producen dos transformaciones simultáneas: el crecimiento de la zona cristalina de Ni(α) y la precipitación del fósforo en estructuras Ni₃P. Según Mai et al. [51], la textura preferencial de precipitación y crecimiento sigue siendo (110)[110], solo que ahora la cantidad de partículas precipitadas es mucho mayor debido al incremento en el contenido de P, permitiendo alcanzar durezas de hasta 1000 HV₁₀₀ a 400°C en un tiempo menor al de los depósitos de bajo fósforo. El que la dureza máxima también se alcance a dicha temperatura se explica no sólo por el envejecimiento del depósito sino también por la transformación cristalina, la cual concluye a esta temperatura (aunque Graham [60] y Johnson y Ogburn [72] sostienen que la cristalización termina por arriba de los 600°C), con la creación de un gran número de pequeños granos (10,000 Å) de fase Ni(α) endurecidos por la precipitación de Ni₃P. El sobrecalentamiento en el rango de 400 a 650°C provoca el crecimiento de grano y de precipitados; según progresa el envejecimiento aumenta el tamaño de las partículas promedio, pero el número de precipitados disminuye. Cuando las partículas son lo suficientemente grandes, adoptan su propia estructura cristalina con sus propios parámetros de red, con lo que se pierde la coherencia con la matriz y la dureza comienza a bajar. Si se le da el tiempo suficiente, la microestructura adoptará las fases de equilibrio Ni(α) + Ni₃P, aunque lo hará más lentamente y en consecuencia, la pérdida de dureza será más suave que en los depósitos con bajo fósforo.

Depósitos con alto contenido de fósforo (P \geq 9%)

En los depósitos con alto fósforo no existe estructura cristalina. En su condición tal como se depositan, son 100% amorfos, de baja dureza, alta resistencia a la tensión y buena ductilidad. Su resistencia a la corrosión es la más elevada de los tres tipos de recubrimiento. La fase amorfa se encuentra en equilibrio metaestable [52, 73] por lo que cualquier calentamiento proveerá la energía de activación necesaria para transformar a las fases de equilibrio. Martyak et al. [70] encontraron que la energía de activación para la cristalización es más baja con el incremento en el contenido de fósforo, alcanzando su valor mínimo de 195-208 kJ/mol cuando el fósforo supera el 8.4%.

Cuando estas aleaciones se calientan entre 200 y 400°C, ocurre una cristalización de Ni₃P, el cual precipita en sitios en donde el empaquetamiento amorfo se asemeja a las texturas (110) y (111). Conforme progresa el calentamiento, las partículas cristalinas crecen regularmente creando una matriz continua de Ni₃P. La pérdida de fósforo en la fase amorfa original facilita su transformación a Ni(α), el cual nuclea orientando sus planos (111) paralelos a los planos (110) de la matriz de fosforo de níquel. Esto provoca una coherencia cristalina entre microestructuras que eleva la dureza de la matriz envejecida ahora por el fenómeno inverso de precipitación de níquel. Igual que en caso anterior, la matriz de Ni₃P, más dura "per se" que una matriz de Ni(α), cristaliza en pequeños granos que alcanzan su tamaño óptimo y su número máximo a los 400°C. El número máximo de granos implica el número máximo de superficie de límite de grano y de defectos cristalinos en la red, que aunados a la nucleación heterogénea de las partículas coherentes de níquel permite alcanzar durezas de hasta 1100-1200 HV₁₀₀ en tiempos muy breves. Los calentamientos entre 400 y 600°C producen un reblandecimiento lento del depósito debido a que se provoca un ligero crecimiento de grano, la desaparición de los defectos cristalinos y la pérdida de coherencia

con las partículas de Ni(α). Con el tiempo suficiente, la microestructura adoptará la forma de equilibrio: una matriz de Ni₃P con una fase dispersa de Ni(α) (Figura 2.9).

Un factor adicional que contribuye a la pérdida de dureza cuando se trata térmicamente un depósito de Ni-P por arriba de los 500-600°C, se refiere a la recristalización de la estructura. Graham [60] y Johnson [72] mencionan que en los recubrimientos con bajo y medio fósforo (principal aunque no exclusivamente), el calentamiento suficientemente alto proporciona la energía de activación necesaria para que los átomos sujetos a esfuerzos elásticos en las interfases coherentes se muevan a posiciones que alivian las tensiones, iniciando una recuperación estructural. Conforme se alcanza la temperatura superior del intervalo de recuperación, aparecen nuevos cristales en la microestructura, y una vez que ésta ha recristalizado por completo, se produce un crecimiento de grano que reduce grandemente la dureza y la resistencia a la tensión del revestimiento e incrementa su ductilidad.

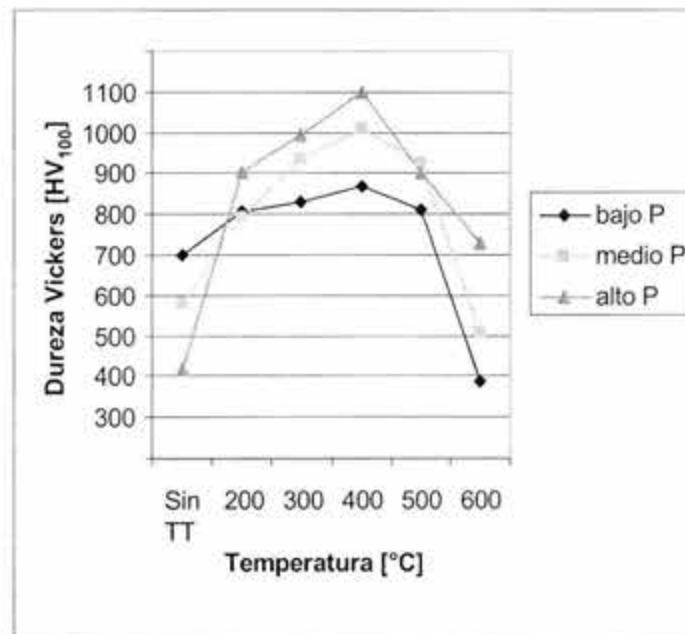


Figura 2.9 Efecto del tratamiento térmico en la dureza de los depósitos de Ni-P cuando se tratan por 2 horas a diversas temperaturas [10, 15]

Además de los cambios de dureza, con el tratamiento térmico también se presentan modificaciones en la ductilidad y las resistencias a la tensión, a la fatiga y al desgaste asociadas a la transformación microestructural. Contrariamente a lo que sucede en un proceso tradicional de envejecimiento, en el endurecimiento por precipitación de los depósitos de Ni-P no se produce un aumento en la resistencia a la tensión del material. Así mismo, este tratamiento térmico deja más frágil al revestimiento, en especial si tiene más de

7.5% P (es decir, si en su microestructura la matriz comienza a ser de Ni_3P), haciendo que la ductilidad se vuelva prácticamente cero. Las razones principales para explicar este comportamiento en la resistencia y la ductilidad son dos: a) la suposición de que parte del fósforo puede precipitar en el límite de grano de las fases cristalizadas, formando una capa delgada que aísla a los granos entre sí, reduciendo su cohesión y, por consiguiente, su ductilidad y resistencia, y b) la posibilidad de que los precipitados de Ni_3P formen plaquetas muy delgadas cuyos extremos actúen como concentradores de esfuerzos; la recuperación de la ductilidad para tiempos largos de tratamiento confirmaría este hecho ya que las partículas tienden a formar esferoides (o estructuras equiaxiales) que reduzcan su energía superficial.

La resistencia al desgaste abrasivo mejora conforme se eleva la temperatura de tratamiento térmico [67, 74, 75]. Conforme el depósito comienza a endurecer por encima de los 200°C , la resistencia al desgaste se incrementa (el índice Taber de pérdida de material empieza a declinar); el máximo de dureza proporciona una resistencia elevada, pero ésta continúa aumentando aún cuando la dureza comienza a bajar después de los 400°C . Esto se debe a que las partículas de Ni_3P crecen gradualmente y protegen de mejor manera a la superficie del contacto abrasivo. La máxima resistencia se obtiene a las temperaturas de $600\text{-}650^\circ\text{C}$, con un índice Taber menor a los 8 mg/1000 ciclos. Las pruebas de desgaste adhesivo de Yu y Zhang [67] confirman este mismo comportamiento. En lo tocante al coeficiente de fricción, en la sección 2.5.2 se mencionó que sus valores prácticamente no varían como consecuencia del tratamiento térmico.

Finalmente, la resistencia a la fatiga del depósito y su sustrato se reduce con el tiempo y/o la temperatura de tratamiento térmico, como lo demostró el trabajo de Guzmán et al. [76]: para un acero recubierto con una aleación de alto fósforo tratada para alcanzar la máxima dureza, la vida de fatiga se redujo un 97% respecto al límite que se tiene en la condición tal como se deposita. Chitty [62] y Berríos [63] explican este comportamiento en función de los esfuerzos elásticos introducidos por la precipitación del fosforo de níquel. Al tener una componente Si elevada debido al envejecimiento, se crean esfuerzos de tensión que permiten el crecimiento de una grieta sobre el revestimiento duro y frágil. Para mejorar la resistencia a la fatiga, se necesitan depósitos menos duros, con tratamientos por arriba de los 400°C .

2.6 Resistencia a la corrosión

2.6.1 Resistencia a la corrosión

La característica más atractiva de los recubrimientos de níquel es su elevada resistencia a la corrosión. La resistencia al ataque químico de un recubrimiento Ni-P depende grandemente de las condiciones de deposición del baño, del contenido de fósforo, de la presencia de impurezas así como de las estructuras atómica y metalográfica del depósito [77]. Debido a su naturaleza amorfa, actúan como una excelente barrera metálica protegiendo el sustrato de mejor manera que si se usara un recubrimiento cristalino. Sin embargo, el grado de pasividad y de resistencia a la corrosión se ve directamente afectado por la continuidad del depósito, el cual a su vez es función del contenido de fósforo. Los revestimientos con bajos

contenidos de P (especialmente los producidos con baños que contienen metales pesados o compuestos de azufre) en ocasiones son porosos, formando capas de Ni-P en secciones que quedan separadas por grietas y hoyos; por el contrario las composiciones iguales o mayores al 10% P producen depósitos que son típicamente continuos y compactos. En la figura 2.10 se puede ver el efecto que tiene la porosidad de un recubrimiento sobre la resistencia a la corrosión:

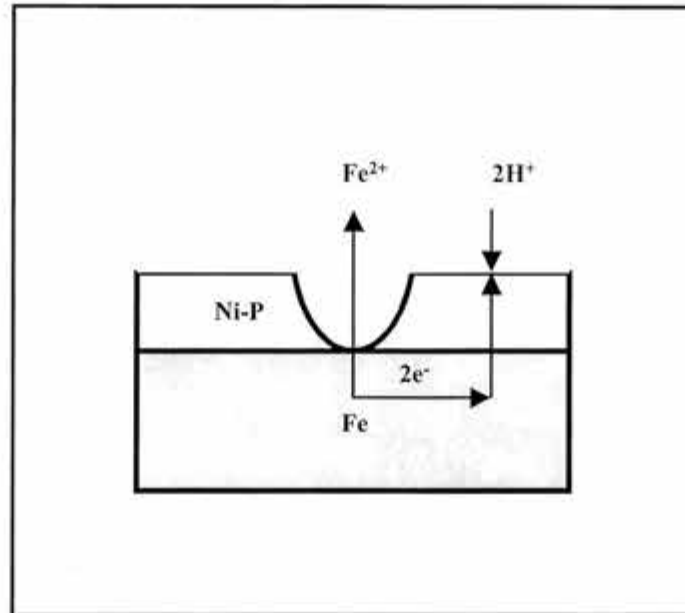


Figura 2.10 Efecto de la porosidad del depósito en la resistencia a la corrosión [10]

Como el depósito es más noble que el sustrato, las exposiciones de éste al medio ambiente provocan su corrosión dentro del par galvánico Fe /Ni-P a través de la reacción anódica de disolución:



Cuando se busca proveer de una buena resistencia a la corrosión, los depósitos deben, pues, contener una elevada cantidad de fósforo para poder formar una capa compacta, continua y adherente que proporcione las condiciones de barrera óptimas para la protección del sustrato.

Los recubrimientos Ni-P se corroen en general en presencia de los mismos reactivos que atacan al níquel puro. Sin embargo, su resistencia es función del porcentaje de fósforo, como se puede apreciar en la figura 2.11:

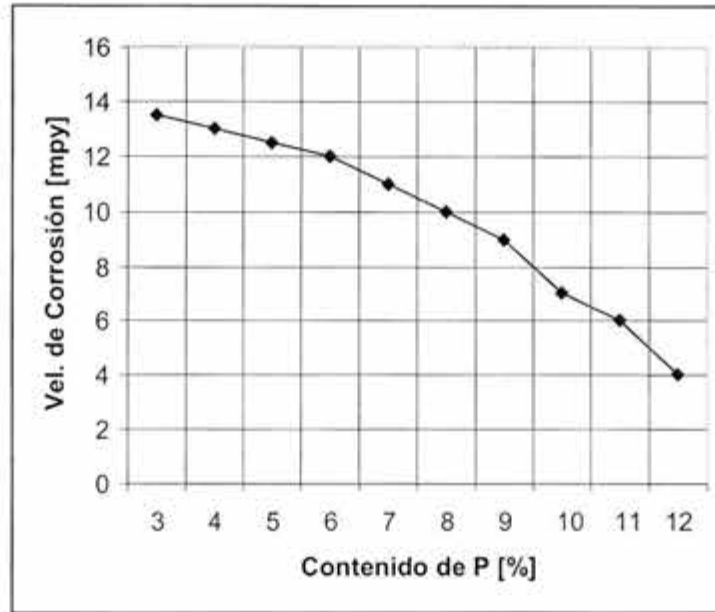


Figura 2.11 Efecto del contenido de fósforo sobre la velocidad de corrosión del depósito en medio ácido [10]

Los recubrimientos muestran muy buena resistencia ante las soluciones alcalinas, disoluciones salinas, en ambientes de las industrias química y petrolera, hidrocarburos, solventes orgánicos, etc. También presentan buena resistencia a las disoluciones amoniacales, ácidos orgánicos y ácidos reductores [78]. Sólo son severamente atacados por sustancias fuertemente oxidantes. En la tabla 2.8 se muestran algunos datos del comportamiento de estos revestimientos en distintos ambientes, los cuales se comentan a continuación:

Corrosión atmosférica

El niquelado químico es casi inmune al ataque de atmósferas rurales, marinas e industriales. Un estudio realizado en localidades de los Estados Unidos [78] incluso mostró que un revestimiento de 12 μm de espesor protege mejor que uno de 25 μm de niquelado electrolítico, lo cual aparentemente guarda relación con las características de uniformidad y continuidad de las aleaciones Ni-P.

Corrosión por hidrógeno

La presencia de hidrógeno adsorbido en el revestimiento provoca su corrosión intergranular cuando se trata térmicamente para cristalización. En presencia de pequeñas grietas o bordes de grano muy marcados, los átomos H se concentran en el fondo, volviendo a estas regiones más anódicas que el resto de la grieta [79]; el efecto inmediato es el de causar un ataque preferencial en los límites de grano que reduce las propiedades de cohesión y que puede, incluso, conducir a la desintegración parcial del depósito y de las capas superiores del sustrato [80].

Tabla 2.8 Resistencia a la corrosión de recubrimientos con alto fósforo en diversos ambientes [10, 12, 15]

Medio	Temperatura	Vel. de Corrosión
	[°C]	[micras/año]
Acetato de plomo al 35%	20	0.2
Acetona	20	0.08
Acido acético glacial	20	0.8
Acido cítrico saturado	20	7
Acido clorhídrico al 5%	20	24
Acido fórmico al 88%	20	13
Acido fosfórico al 85%	20	3
Acido láctico al 85%	20	1
Acido nítrico al 1%	20	25
Acido oxálico al 10%	20	3
Acido sulfúrico al 65%	20	9
Agua acidulada (pH 3.3)	20	7
Agua de mar (3.5% NaCl)	95	nula
Agua destilada deaerada	100	nula
Amoniaco al 25%	20	15
Benceno	20	nula
Carbonato de sodio saturado	20	1
Cloruro cúprico al 5%	20	25
Cloruro de calcio al 42%	20	0.2
Cloruro férrico al 1%	20	200
Etilen glicol	20	0.6
Fenol al 90%	20	0.2
Hidróxido de potasio al 50%	20	nula
Hidróxido de sodio al 45%	20	nula
Hidróxido de sodio al 50%	95	0.2
Nitrato de amonio al 20%	20	15
Salmuera al 3.5% sal, saturada con CO ₂	95	5
Salmuera al 3.5% sal, saturada con H ₂ S	95	nula
Sulfato de aluminio al 27%	20	5
Sulfato de amonio saturado	20	3
Sulfato de sodio al 10%	20	0.8
Tetracloruro de carbono	20	nula

Corrosión en agua salada

Ya se emplean depósitos Ni-P en embarcaciones y válvulas que funcionan en ambientes marinos, no encontrándose evidencia de corrosión aún después de 4 ó 5 años de instalados [78]. También muestran buena resistencia a la corrosión-erosión en agua de mar, por lo que se les emplea abundantemente en bombas y válvulas; así mismo, se ha reportado buen comportamiento en condiciones de cavitación, del orden de la que muestran los aceros inoxidables y altos en cromo.

Corrosión en agua dulce

A temperatura ambiente en este medio se observa muy ligera corrosión, del orden de 0.3 a 0.8 $\mu\text{m/año}$; esta buena resistencia se mantiene a temperaturas mayores y en vapor de agua, aunque el pH puede modificar este comportamiento [12].

Corrosión en ácidos inorgánicos

Las piezas niqueladas químicamente tienen buena resistencia a la corrosión en presencia de ácidos reductores, como el H_2SO_4 , recomendándose, de cualquier modo, para exposiciones de corta duración. En presencia de ácidos oxidantes, como el HNO_3 , la resistencia es bastante pobre y en tal circunstancia, no deben emplearse los recubrimientos Ni-P.

En presencia de ácido sulfúrico el comportamiento es muy interesante: entre 10 y 70% de concentración de H_2SO_4 , la velocidad de corrosión se reduce suave pero paulatinamente, alcanzando su valor mínimo de 9 $\mu\text{m/año}$ para la concentración más alta, pero por arriba de este valor, la corrosión se eleva extremadamente rápido, al grado que una concentración del 80% corroe el depósito a 20 $\mu\text{m/año}$ y un aumento al 85% eleva la velocidad de corrosión a 30 $\mu\text{m/año}$ [12].

Los depósitos sólo presentan buena resistencia a la corrosión en presencia de ácido clorhídrico cuando las concentraciones son menores al 10% HCl; por arriba de este valor, la corrosión se acelera notablemente. Por otro lado, ante ácido fosfórico a temperatura ambiente se presenta muy buena resistencia en todas las proporciones. Empero, la presencia de sales en reactivos no puros modifica de modo importante este comportamiento, aumentando hasta valores peligrosos la velocidad de corrosión [78]. El uso de depósitos en presencia de ácido nítrico es muy poco recomendado, ya que sólo se observan velocidades aceptables de corrosión a concentraciones de HNO_3 menores al 5%.

Corrosión en medio alcalino

El niquelado químico tiene una excelente resistencia a la corrosión en ambientes alcalinos tales como el hidróxido de sodio, de potasio y otros, aun a temperaturas y concentraciones elevadas. En soluciones de hasta el 50% de concentración, la corrosión del revestimiento es prácticamente despreciable; aun a concentraciones del 72% y temperaturas de 110°C el recubrimiento tiene un desempeño muy aceptable. Así mismo, tienen excelente resistencia a la corrosión en amoníaco anhidro y apropiada resistencia a las disoluciones de hidróxido de amonio; en sales de amoníaco la resistencia se puede calificar de buena. En la figura 2.12 se puede apreciar el comportamiento de corrosión de un revestimiento de alto fósforo en función del pH del medio ambiente.

Corrosión en ácidos orgánicos

Se puede decir, en general, que los recubrimientos tienen muy buena resistencia a todo tipo de ácidos orgánicos concentrados (acético, benzóico, oxálico), disminuyendo a medida que dichos ácidos son más diluidos y la temperatura y grado de aereación aumentan.

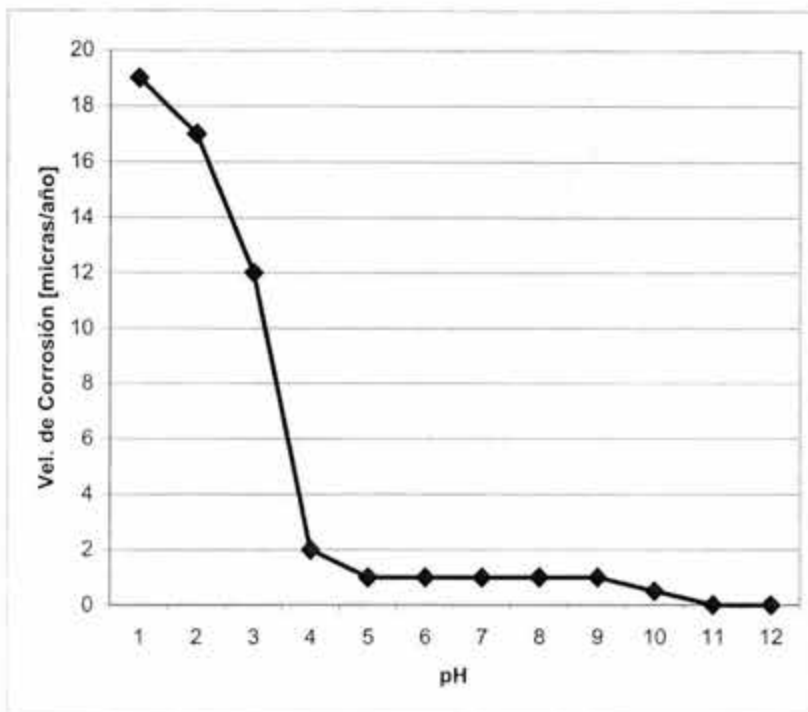


Figura 2.12 Efecto del pH en la velocidad de corrosión de un recubrimiento químico de alto fósforo [10]

Corrosión en sales

Tratándose de sales neutras o alcalinas, el recubrimiento muestra excelente resistencia a la corrosión, usándose incluso en contacto con alimentos y medicinas. En sales ácidas el ataque es más severo, aunque en algunos casos puede trabajar satisfactoriamente. Las sales muy oxidantes provocan una destrucción rápida del depósito y, en tales circunstancias, no debe emplearse.

Corrosión bajo tensión

Los mecanismos de corrosión bajo tensión de los revestimientos Ni-P no están comprendidos todavía en su totalidad; se ha observado que en algunos sistemas el depósito retrasa la presentación de agrietamiento en materiales sujetos a corrosión bajo tensión: en aceros inoxidable expuestos a una disolución de cloruro de magnesio al 42%, en aceros al carbono en soluciones alcalinas y en aceros de alta resistencia en presencia de ácido sulfúrico [81] comparados con y sin recubrimientos. La explicación que Duncan [78] le da a este fenómeno se asocia, primero, con la uniformidad del depósito y, segundo, con la aparente característica del recubrimiento de modificar el potencial de corrosión del sustrato desde la región donde se produce corrosión bajo tensión hacia un rango de potencial donde no ocurre el agrietamiento.

2.6.2 Resistencia a la oxidación

La resistencia a la oxidación es un aspecto poco estudiado de los recubrimientos Ni-P. Pai y Marton [82] y Baudrand [83] mencionan el hecho de que el níquel aleado con fósforo provee de una capa de pasivación más efectiva que en el caso de tener níquel puro. Así mismo, con sus trabajos de investigación demostraron que a temperaturas menores a los 280°C los revestimientos son prácticamente inoxidables; y que al calentar un depósito por arriba de los 300°C en ambientes que contienen O₂, sus componentes se oxidan formando una capa de óxido superficial que provoca cambios de volumen, de composición y de estructura, tanto cristalina como metalográfica.

Según estos autores, a bajas temperaturas el oxígeno es absorbido en el depósito a través de un proceso de difusión de límite de grano. Por arriba de los 300°C se forma una capa de óxido superficial cuyo crecimiento se realiza por medio de la difusión de iones metálicos hacia la superficie a través de los defectos de la red del óxido NiO; por encima de los 600°C se activa la migración del fósforo el cual se oxida en la superficie a P₂O₅. Calentamientos iguales o superiores a los 800°C descomponen el P₂O₅ y evaporan el fósforo de la superficie del depósito, causando un cambio drástico en las propiedades del recubrimiento (pero facilitando su proceso de soldadura).

Los estudios cinéticos de Tomlinson y Randall [84] concluyen que, luego de un periodo inicial de estabilización, la cinética de oxidación presenta una ley parabólica, lo que indica que la reacción es controlada por difusión. Por su parte Baudrand [83] menciona que en el rango de 800 a 1000°C la cinética de oxidación del depósito es 100 veces más elevada que en el caso de níquel puro.

2.6.3 Efecto del tratamiento térmico

Una de las variables más importantes que afectan la resistencia a la corrosión de los recubrimientos "electroless" es su tratamiento térmico, el cual provoca la sensitización del depósito al producirse la precipitación del Ni₃P y el empobrecimiento de P en las regiones adyacentes. Como el fósforo es el elemento que mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento, las zonas empobrecidas se vuelven más sensibles al ataque de los medios agresivos. Fields [15] complementa esta teoría proponiendo que las partículas de fosforo de níquel tienen un comportamiento electroquímico catódico, por lo que se favorece la formación de pares galvánicos entre éstas y la región desprovista de fósforo, cuya interacción promueve la corrosión por picado.

Cuando el tratamiento térmico promueve la formación de una estructura cristalina, la precipitación del Ni₃P puede suceder también en el límite de grano de la fase Ni(α), con lo que se crean las condiciones para que suceda una corrosión intergranular del recubrimiento, no sólo por la pérdida de P, sino también porque las zonas empobrecidas aledañas a la frontera de grano se vuelven más activas (anódicas) con respecto a los fosforos y a la matriz cristalina, que son comparativamente más nobles, por lo que el ataque intergranular se torna favorable.

Zhang et al. [85] estudiaron el efecto del tratamiento térmico en la resistencia a la corrosión de válvulas de acero al carbono para la industria petroquímica, encontrando que los calentamientos a 400°C producen un máximo de superficie de límite de grano y de partículas de Ni₃P precipitadas en él; comparativamente con el metal de la matriz, las fronteras de grano tienen una mayor energía superficial, lo que las hace más anódicas y, en consecuencia, más sensibles al ataque galvánico en un medio corrosivo. Así mismo, la presencia de partículas electroquímicamente más nobles que el límite de grano favorece la interacción galvánica que conduce a la disolución del límite. Por ello, cuanto mayor sea la dureza de un recubrimiento tratado térmicamente, menor será su resistencia a la corrosión. La tabla 2.9 resume el resultado de sus observaciones:

Tabla 2.9 Efecto del tratamiento térmico en la velocidad de corrosión de un depósito de niquelado químico [85]

Tratamiento Térmico	Medio	Dureza	Vel. de Corrosión
		[HV ₁₀₀]	[mg/m ² h]
Sin	10% HCl	480	63
	5% H ₂ SO ₄		14.6
200°C	10% HCl	550	252.9
	5% H ₂ SO ₄		64.5
400°C	10% HCl	1150	1573.9
	5% H ₂ SO ₄		1161.6
600°C	10% HCl	750	546.4
	5% H ₂ SO ₄		832.2

2.6.4 Efecto del envejecimiento del baño

Duncan [46] demostró que el envejecimiento de una solución de niquelado causa la degradación del depósito por corrosión debida a la acumulación de ortofosfito. Esta sustancia, además de introducir esfuerzos internos de tracción que pueden provocar una condición de corrosión bajo tensión, cambia el carácter amorfo del depósito, volviéndolo semicristalino, con la presencia de partículas coherentes que distorsionan la matriz y degradan las propiedades del recubrimiento. La figura 2.13 esquematiza sus resultados:

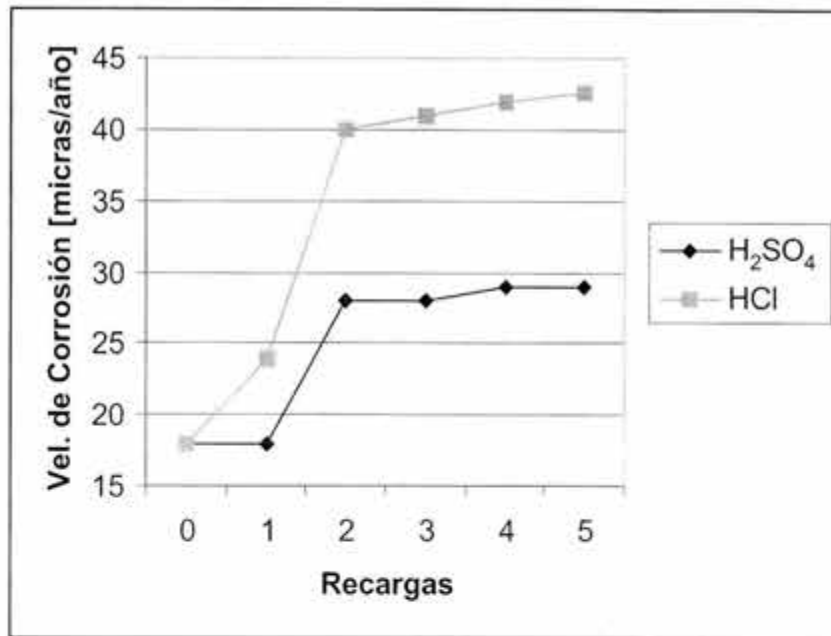


Figura 2.13 Efecto del envejecimiento del baño en la resistencia a la corrosión en medio ácido de un depósito Ni-P [46]

2.7 Recubrimientos compuestos M-C y M-P

Las necesidades siempre crecientes de proveer depósitos con mejores propiedades tribológicas para las industrias aeroespacial, automotriz y metalmecánica llevaron al desarrollo de los revestimientos compuestos metal-cerámico (M-C) y metal-polímero (M-P). Estos materiales compuestos se forman por la adición directa a los baños convencionales de partículas finas del material a codepositar, las cuales se mantienen en suspensión en el baño para que puedan incorporarse al depósito conforme este se va formando sobre la superficie catalítica. Las composiciones típicas consisten en un 20-30% volumen de partículas en una matriz metálica que contiene entre 7 y 11% de fósforo [15].

Entre la gran variedad de partículas que se pueden codepositar están:

- **minerales**, como diamante, cuarzo, talco o caolín.
- **cerámicos**, principalmente óxidos, carburos, nitruros, fluoruros o boruros de Al, Cr, Si, Ti, Ta, W, Ca, Zr, V, B, etc.
- **metales**, como Zr, Nb, V, Ti, Cr y otros.
- **lubricantes**, como grafito, PTFE y MoS₂.

De toda esta gama, los que más se utilizan para la mayoría de las aplicaciones son: SiC, diamante, Al₂O₃, Cr₃C₂, TiC, WC, BN, PTFE y MoS₂ [10, 12].

El tamaño de las partículas adicionadas puede ir desde 0.1 hasta 30 μm , si bien, la gran mayoría normalmente se ubica entre 1 y 3 μm , para una mejor incorporación al revestimiento, en especial si es de espesor delgado. Las morfologías van desde las estructuras aguzadas de los materiales duros hasta las formas globulares de los lubricantes sólidos.

Mantener estas partículas en suspensión dentro del baño exige una fuerte agitación mecánica, que se logra mediante circulación forzada o por burbujeo de algún gas. Por otro lado, debido a la presencia de una gran cantidad de superficie dentro del baño, se requiere evitar la deposición del níquel sobre las partículas, por lo que el baño necesita la adición extra de estabilizadores.

Según Riedel [10], no existe todavía una teoría que explique en forma satisfactoria el proceso de deposición con partículas, pero en principio sus características generales pueden dividirse en las siguientes etapas:

- liberación de las partículas,
- transporte de las partículas a la superficie de deposición,
- adhesión de las partículas al depósito recientemente creado, y
- crecimiento de la matriz metálica alrededor de las partículas absorbidas.

La principal aplicación de los revestimientos compuestos M-C se avoca a piezas que necesitan una dureza y una resistencia al desgaste superior al promedio. El alcanzar un buen nivel en estas propiedades depende de la matriz y del tipo adicional de resistencia proporcionada por las partículas; también puede incrementarse con la aplicación de un tratamiento térmico. En depósitos que incorporan al diamante (dureza propia de 10 000 HV_{100}), la dureza conjunta puede estar por arriba de los 1500 HV_{100} , en tanto que en recubrimientos Ni-P-SiC se puede llegar fácilmente a una dureza de 1300 HV_{100} . Por otro lado, la mejor resistencia al desgaste se obtiene con la incorporación de diamante, como lo muestran los resultados de Feldstein [10] para un depósito Ni-B presentados en la tabla 2.10:

Tabla 2.10 Desgaste de un depósito compuesto Ni-B-X [10]

Agregado	Tamaño [μm]	Vel. de Desgaste [$\mu\text{m}/\text{h}$]
Sin	-	23000
Carburo de Silicio	10	278
Alúmina	8	109
Diamante natural	9	10.2
Diamante policristalino	9	5.1

La resistencia al desgaste es función de diversos factores, particularmente del tamaño de la partícula, de su dureza intrínseca, de la dureza de la matriz y de la fracción volumétrica de fase dispersa presente en el recubrimiento. Así pues, la mejor resistencia al desgaste parece asociada a partículas de muy elevada dureza y gran tamaño presentes en altos porcentajes y con una matriz endurecida por tratamiento térmico.

Las propiedades de fricción de un revestimiento compuesto M-C son similares a las de un depósito convencional, aunque se puede decir que es inevitable que la rugosidad superficial se incremente como consecuencia de las partículas que sobresalen en la capa exterior al incorporarlas al depósito químico. Su coeficiente de fricción puede ubicarse entre 0.2, para buenas condiciones de lubricación hidrodinámica, y 0.4 en ausencia de lubricación. Cuando se busca mejorar esta condición, se agrega a los recubrimientos de níquel una cantidad moderada de PTFE, PVC, MoS₂ o grafito, con lo que se forma un compuesto M-P. Con esto, el coeficiente de fricción puede quedar por debajo del 0.15, pero como para lograrlo se requiere de un 10-25% volumen de material más suave, la dureza global baja a niveles de 500-400 HV₁₀₀ (e inclusive menores) [86].

El revestimiento M-C más usado es el que resulta de la adición de partículas de SiC. En la literatura especializada existe una gran cantidad de información respecto a este recubrimiento compuesto, ejemplo de la cual son los actuales trabajos de Apachitei y Duszczyk [68] y de Grosjean et al. [87-88]. De estas investigaciones resulta la confirmación de que los recubrimientos Ni-P-SiC elevan la dureza hasta en un 20% y mejoran la resistencia al desgaste abrasivo hasta en un 60%, en tanto que los coeficientes de fricción se mantienen en valores de 0.25 a 0.35, encontrándose que a mayor fracción volumétrica de partículas, mayor es también el coeficiente de fricción debido a que su presencia contribuye a incrementar la microrrugosidad del depósito.

León et al. [89] usaron un revestimiento Ni-P-BN en el que consiguieron reducir la resistencia al desgaste entre uno y dos órdenes de magnitud, dependiendo del tratamiento térmico, respecto al depósito sin nitruro de boro. Dennis y Such [16] incorporaron partículas de Cr₃C₂ para producir durezas de 645 HV₁₀₀ que pudieron ser modificadas mediante tratamiento térmico hasta alcanzar los 1225 HV₁₀₀. Barba [12] menciona los trabajos de Parker que buscaron mejorar la resistencia a la corrosión al adicionar polvo de molibdeno (18% Vol.) y de cromo (4% Vol.), lo que produjo muy buenos resultados. Y Osaka et al. [22] agregaron polvo de Zr y de Nb para mejorar la estabilidad del depósito a alta temperatura.

La primera mención a la incorporación de molibdeno, en la forma de MoS₂, para formar depósitos compuestos con mejores propiedades de fricción data de principios del decenio de 1980 y se encuentra en el trabajo de Feldstein [21]. Desde esa fecha, la investigación ha sido intensa [90-94] pues el disulfuro de molibdeno proporciona una de las mejores y más económicas maneras de lubricación sólida.

La lubricación sólida se ha usado por décadas en aplicaciones especiales donde los líquidos o las grasas no pueden ser empleados: lubricación de alta temperatura, lubricación de muy baja temperatura o lubricación en vacío. Más recientemente, las exigencias de cuidado ambiental han ido eliminando (o reduciendo) la utilización de ciertos aceites por

considerárseles muy contaminantes; en particular las industrias de alimentos y textiles han llegado a encontrar en la lubricación sólida la única alternativa posible para no contaminar sus productos. Las tecnologías modernas de revestimiento ofrecen una amplia variedad de medios para depositar lubricantes sólidos. De éstos, es quizás el MoS₂ el más usado en todo tipo de aplicaciones en donde se requiere reducir el desgaste de un contacto mecánico.

De manera semejante al grafito, el MoS₂ posee un arreglo cristalino de capas; los enlaces Mo-S son altamente resistentes, pero las uniones S-S son muy débiles y pueden deslizar suavemente entre ellas cuando se les aplica una fuerza de corte. Con ello el disulfuro de molibdeno provee los requerimientos tribológicos de reducción en el coeficiente de fricción y en las características de desgaste, especialmente el adhesivo.

El MoS₂ puede ser codepositado en un proceso de niquelado químico. Su presencia en el recubrimiento ayuda a bajar la fricción y el desgaste, al tiempo que la matriz metálica soporta la carga de contacto. En general se tiene que el MoS₂ puede soportar hasta 10 veces más carga que los depósitos de niquelado que contienen PTFE [21]. La tabla 2.11 compara las propiedades de 3 tipos de lubricante sólido para niquelado químico:

Tabla 2.11 Rango de utilización de lubricantes sólidos codepositados con Ni-P [10, 12, 21]

Lubricante	Resistencia a la Cedencia [MPa]	Temperatura [°C]	Densidad [g/cm ³]
Grafito	13 - 689	-150 / 600	2 - 2.25
PTFE	1 - 21	-150 / 300	2.2
MoS ₂	14 - 400	-150 / 400*	4.85 - 5

* Nota En atmósfera reductora o inerte alcanza los 950°C

Una codeposición satisfactoria de Ni-P-MoS₂ depende de varios factores: tamaño de partículas, superficie inerte de las partículas, composición del baño y agitación. Moonir-Vaghefi et al. [90] encontraron que la velocidad de deposición decrece conforme se incrementa la concentración de partículas en la solución, pero que al aumentar la velocidad de agitación, el contenido de partículas aumenta también.

Con un tratamiento térmico, la dureza del depósito Ni-P-MoS₂ es entre 50 y 250 puntos HV₁₀₀ menor que en los revestimientos sin MoS₂; aunque también se aprecia un aumento de dureza alrededor de los 400°C ésta supera por poco los 600HV₁₀₀ (contra los 850 HV₁₀₀ del Ni-P), y se reduce suavemente conforme se eleva la temperatura. En desgaste adhesivo la

resistencia se incrementa hasta un 55% con el tratamiento térmico, pero se reduce en desgaste abrasivo entre 20 y 25%.

El coeficiente de fricción se va reduciendo conforme se incrementa el contenido de MoS₂ en el depósito. Con composiciones superiores al 10%, el coeficiente puede bajar hasta un 0.2. Straffelini et al. [92] reportan un valor de 0.18, comparándolo contra el 0.07 que se logra con un recubrimiento Ni-P-PTFE, aunque en éste no se consigue la dureza ni la resistencia que posee el primero.

Savan et al. [94] buscaron mejorar el desempeño superficial con la creación de depósitos de MoS₂ modificados en capas nanométricas alternadas de TiB-MoS₂ y TiN-MoS₂, consiguiendo un magnífico compromiso entre alta dureza y bajo coeficiente de fricción. Por otra parte, Okado et al. [91] pudieron reducir el coeficiente de fricción entre 0.1 y 0.2 en recubrimientos Ni-P revestidos a su vez por una delgada capa de molibdeno depositada por proyección térmica.

En lo tocante a la resistencia a la corrosión, se puede decir que es menor en los depósitos compuestos que en los que no incorporan partículas, ya que la presencia de éstas crea pares galvánicos con la matriz (que se comporta anódicamente respecto al agregado) que conducen a su eventual destrucción en presencia de un medio agresivo. Cuando el sistema depósito-sustrato se le da un tratamiento térmico, el fenómeno se vuelve más acusado pues la mezcla de fosforo, níquel y partículas crea pares galvánicos muy fuertes que aceleran el ataque. Así, para aplicaciones que requieren buena resistencia a la corrosión, no se recomienda el uso de este tipo de recubrimientos; aunque esto queda sujeto a establecer un compromiso entre propiedades que proporcione la mejor opción al menor costo posible.

2.8 Recubrimientos Ni-P-Mo

2.8.1 Depósitos ternarios Ni-P-Me

El esfuerzo por desarrollar y producir recubrimientos Ni-P cada vez mejores, más resistentes y con mayores aplicaciones, condujo a la creación de aleaciones ternarias para deposición con diversos metales como Fe, Cr, Zn, Sn, Cu, Co, Re, V, W y, por supuesto, Mo.

A pesar de los esfuerzos de investigación en el campo de los revestimientos ternarios, la producción de artículos técnicos y patentes es mucho menor que la que se tiene en el estudio de los depósitos de Ni-P, solos o con partículas. Aproximadamente la décima parte de las publicaciones anuales sobre recubrimientos Ni-P recopiladas por herramientas de búsqueda en internet como Scirus, Ingenta, Science Direct y otras [95] tienen que ver con el desarrollo de depósitos ternarios, y de ellos, sólo unos pocos –muy pocos realmente– han encontrado aplicación comercial.

Si en primera instancia estos resultados inducen a pensar en las dificultades tecnológicas de creación de tales depósitos o en su posible falta de propiedades que les den aplicaciones, lo que debe verse realmente detrás de ellos es que, en términos de una adopción práctica, estas tecnologías se encuentran en el principio de su desarrollo, el cual seguramente alcanzará más y mejores resultados prácticos durante el presente siglo. En la misma condición de circunstancias estuvieron los depósitos Ni-P de Brenner y Riedell a principios de los años 50, y ello no fue obstáculo para su espectacular crecimiento de años posteriores.

Los años 90 vieron el renovado esfuerzo por desarrollar depósitos autocatalíticos Ni-P con mejores propiedades físicoquímicas a través de la adición de un tercer elemento de aleación. Conocidos generalmente como depósitos Ni-P-Me o de "tercera generación", en realidad no son simplemente aleaciones ternarias, sino soluciones sólidas muy complejas en las que también entran en composición, rigurosamente hablando, otras sustancias presentes en el baño, como H, Pb, Cd, HPO_3 , además de Fe y C si el sustrato es un acero. Empero, como en otros casos de la metalurgia de proceso, sólo se toman en cuenta los dos elementos aleantes de mayor importancia y presencia en el recubrimiento base níquel, cuyo efecto es más evidente como tal y no como elemento residual.

Existe un cierto número de limitaciones para la deposición de un metal en aleación con Ni-P. Empezando por el hecho de que no debe interferir con el proceso catalítico del níquel, y porque su reducción queda determinada por su potencial electroquímico así como por su propia actividad catalítica en el proceso de reducción. Un buen número de metales puede ser reducido químicamente para formar una aleación ternaria, aun cuando ellos mismos no sean activos catalíticamente hablando y mientras no sean inhibidores de tal reacción. En tales casos, el metal puede depositarse fácilmente, como el Re, Co o Fe. El renio es muy fácil de reducir junto con el níquel cuando se encuentra en soluciones de KReO_4 , aun en concentraciones del orden de 1.5 g/l. Dado que el Re es fuertemente catalítico, alcanza contenidos de hasta 45% en los depósitos. Su alto punto de fusión lo hace útil en aplicaciones que requieren estabilidad térmica a moderadas y altas temperaturas. Recientemente, Mencer [96] estudió sus procesos de recristalización a partir de deposiciones amorfas, encontrando que cuanto mayor es el contenido de Re, más alta se va volviendo la temperatura de recristalización. Los recubrimientos Ni-P-Fe se emplean en aplicaciones donde las propiedades magnéticas del depósito son la principal característica de diseño.; así mismo, la presencia del Fe mejora la resistencia a la corrosión en ambientes alcalinos [97]. La aleación Ni-P-Co es, quizás, la más importante en términos prácticos, ya que se le usa extensivamente para el almacenamiento magnético de datos (en especial de sonido). Con sulfato de cobalto en soluciones alcalinas con concentraciones de 14 a 30 g/l se pueden conseguir contenidos de hasta 37% Co y, por lo mismo, muy bajos contenidos de fósforo (1-2% P). Tal como se depositan son amorfas y anisotrópicas, pero el tratamiento térmico modifica su cristalinidad y sus propiedades magnéticas, induciendo texturas que facilitan la tarea del almacenamiento magnético [98].

Existe otro grupo de metales, que se reducen con dificultad, como el Cr y el Cu, por lo que sólo pequeñas cantidades pueden ser incluidas en el depósito. La adición de estos metales se hace para mejorar la resistencia a la corrosión del revestimiento. En el caso del cobre se emplean soluciones alcalinas con concentraciones de CuSO_4 del 0.6 a 4 g/l. La presencia del ión Cu^{2+} induce la formación de un revestimiento oscuro muy resistente a la corrosión,

que puede alcanzar durezas de 600 HV₁₀₀, pero que vuelve muy sensible la rugosidad a la presencia de los aditivos del baño [99]. Los depósitos amorfos pueden desarrollar texturas en las direcciones cristalinas [111] y [112] con el tratamiento térmico, induciendo problemas de esfuerzos internos pero mejorando la adherencia [100]. Para lograr la presencia del cromo en un revestimiento, éste debe crearse primero como una aleación Ni-P depositada de una solución de hipofosfito, para luego modificarse químicamente por la adición a la solución de un cloruro de cromo (III). Según Riedel [10] y Sha [101] esto se debe a que ningún agente reductor de los que se emplean en el niquelado químico es lo suficientemente fuerte para reducir los iones de cromo a su forma elemental.

También existen otros metales que inhiben la reacción de catalización o reducen grandemente la velocidad de deposición, pero que cuya presencia en el recubrimiento Ni-P mejora sensiblemente su resistencia a la corrosión, sus propiedades magnéticas o su estabilidad a alta temperatura. Ejemplo de ello son el Sn, Zn, W y Mo. El estaño se deposita a partir de un cloruro SnCl₂ en solución. El depósito Ni-P-Sn puede ser tratado térmicamente para producir la precipitación del intermetálico SnNi que es muy duro y le da al revestimiento excelentes propiedades de dureza y resistencia al desgaste [102], pero no mejora la resistencia a la corrosión a menos que se agregue con cobre [103]. El zinc se emplea para crear depósitos Ni-P-Zn con propiedades superiores de resistencia a la corrosión que el zincado puro. Se puede codepositar favorablemente a buena velocidad cuando el pH es fuertemente alcalino. Valova et al. [104] encontraron que la presencia del Zn tiene efectos benéficos en el comportamiento magnético del recubrimiento e induce la cristalización aun en la condición tal como se deposita. El tungsteno se adiciona para mejorar las propiedades eléctricas de conductividad y de estabilidades térmica y magnética a moderadas y altas temperaturas. Se emplean diluciones alcalinas de tungstano de sodio (Na₂WO₄) en concentraciones de hasta 0.6 M, que pueden dar contenidos de hasta 20% W en el recubrimiento. En su condición tal como se deposita, la aleación Ni-P-W es amorfa, con muy buenas características térmicas y de barrera [105], muy alta dureza y excelente adherencia [106]. Con el tratamiento térmico se modifican estas propiedades ya que cambian las condiciones de cristalinidad del depósito, encontrándose que a mayor contenido de W, mayor es la presencia de fase cristalina; también pueden ser endurecidas por precipitación de Ni₃P en matriz de Ni-W y mejoradas en su estabilidad térmica, en particular a los 400°C [107].

2.8.2 El molibdeno en las aleaciones de níquel

El níquel es un elemento versátil que puede alearse con muchos metales, los que le dan una gama de propiedades muy variadas que diversifican sus aplicaciones, si bien, la mayoría se emplea para resistir a la corrosión y al calor. Los aleantes más comunes, como ya se vio mas arriba, son: Cr, Fe, Cu, Co, W, Si y Mo.

El molibdeno es un metal refractario que se agrega para mejorar las resistencias al calor y a la corrosión, además de ayudar a la dureza y a la resistencia mecánica. Aunque en un principio se le consideró un material "aeroespacial", ahora se le emplea en aplicaciones más convencionales dentro de las industrias química, automotriz, de procesado térmico, electrónica y nuclear. Este cambio es el reflejo del impacto que tienen sus sobresalientes

propiedades: alto punto de fusión, alto módulo de elasticidad, alta resistencia mecánica a elevadas temperaturas, bajo coeficiente de expansión térmica y muy buena resistencia a la corrosión [108]. Sus características más importantes se presentan a continuación en la tabla 2.12:

Tabla 2.12 Propiedades generales del molibdeno [59, 109]

▪ Estructura	
Estructura cristalina	BCC, $a_0 = 3.146 \text{ \AA}$
Planos de deslizamiento	{112} @ 20°C {110} @ 1000°C
Dirección de deslizamiento	[111]
▪ Propiedades Físicas	
Masa atómica	95.94
Densidad	10.22 gr/cm^3
Temp. de fusión:	2610°C
Temp. de recristalización	900°C
Expansión térmica	1% @ 1500°C
▪ Propiedades Químicas	
Radio atómico	1.363 Å
Valencia	1 a 6
Configuración	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1 4p^6 4d^5 5s^1$
▪ Propiedades Mecánicas	
Resistencia a la cedencia	700 MPa
Resistencia a la tensión	1350 MPa
Módulo de elasticidad	320 GPa
Dureza	450 HV ₁₀₀
Ductilidad	4.1 %

Las aleaciones Ni-Mo se emplean principalmente para resistir a la corrosión en una amplia variedad de medios, especialmente dentro de las industrias química, petroquímica y del papel. La presencia del molibdeno refuerza excelentemente la resistencia a la corrosión por ácidos minerales que no contengan agentes oxidantes. Las atmósferas de CO₂, H₂, HN₃ y N₂ no afectan a la aleación aun a temperaturas por arriba de los 1000°C y las soluciones acuosas alcalinas no la atacan.

Si bien la resistencia a la corrosión generalizada es bastante alta, varios factores del medio influyen en la velocidad de ataque: acidez, temperatura, concentración, aireación, grado de oxidación y movimiento relativo. En la mayoría de las veces estos factores interactúan entre sí, haciendo más difícil de identificar la influencia particular que tienen en la aleación. Así por ejemplo, el ácido sulfúrico que se considera generalmente como un ácido reductor, a altas concentraciones invierte su papel y se convierte en un ácido fuertemente oxidante.

Esta característica se impone sobre los demás factores y produce un ataque notable en la aleación Ni-Mo.

Las aleaciones de níquel pueden ser susceptibles a la corrosión por picado en ambientes clorados. Mankins y Lamb [110] sostienen que los iones de cloro se acumulan en las áreas anódicas e inclusive penetran o disuelven la capa de pasivación en estos puntos. Como los productos de corrosión son ácidos hidrolizados, la acidez en las áreas anódicas se incrementa conforme los cloruros migran hacia ellas, con lo que la velocidad de corrosión aumenta también. Cuando se agrega molibdeno se mejora notablemente la resistencia al ataque por picado, como se puede apreciar en la figura 2.14:

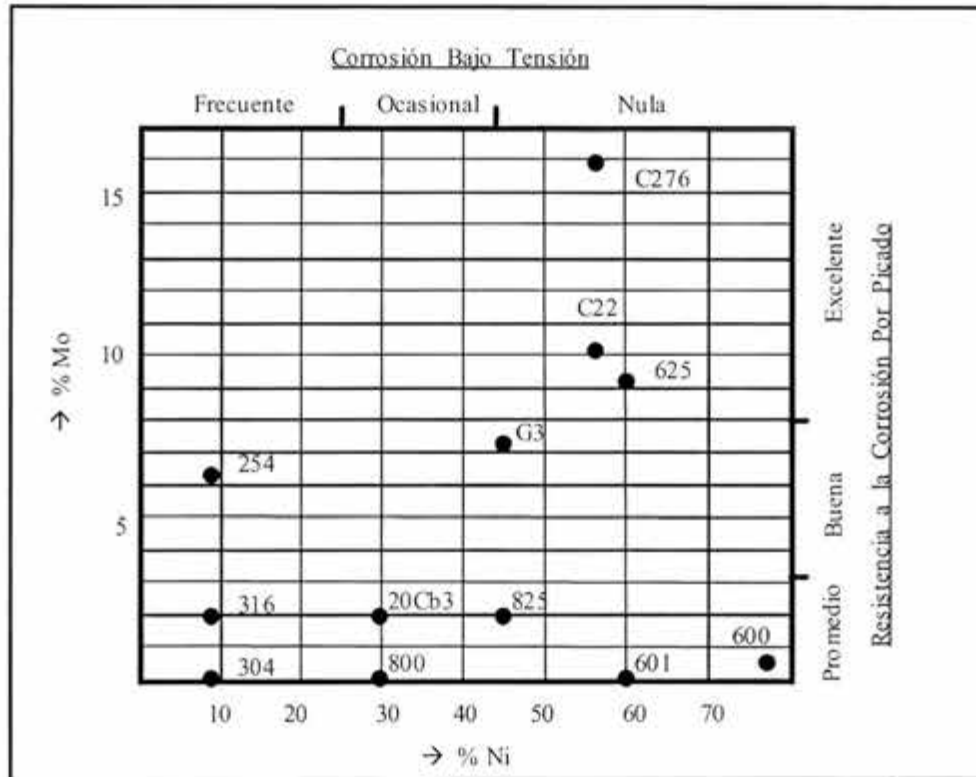


Figura 2.14 Efecto del molibdeno en la resistencia a la corrosión de algunas aleaciones de níquel [110]

Las aleaciones níquel-molibdeno contienen entre 12 y 28% Mo. En el diagrama de equilibrio de fases de este sistema (ver figura 2.15 en la siguiente página) dicho rango cae en el campo bifásico $Ni(\alpha) + Ni_4Mo$; en donde $Ni(\alpha)$ es una solución sólida extrema rica en níquel, que puede disolver hasta 40% Mo a 1309°C pero que a temperatura ambiente prácticamente no acepta al molibdeno. El Ni_4Mo (denotado también como $MoNi_4$) es un intermetálico con 30% Mo que tiene su origen en una reacción peritectoide a 869°C:

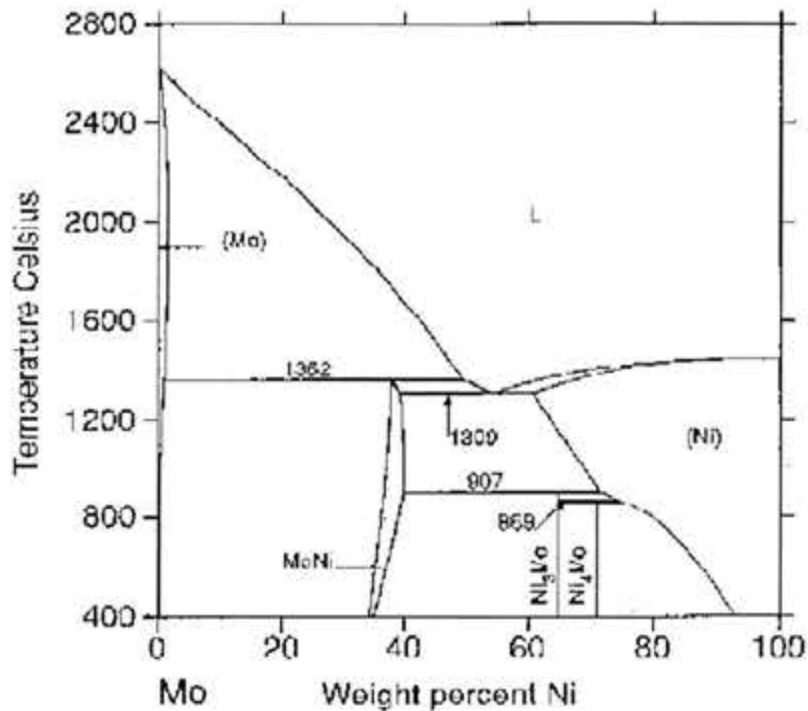
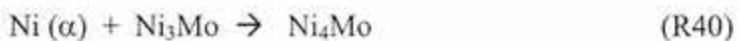


Figura 2.15 Diagrama de equilibrio Mo – Ni [111]

reacción peritectoide:



La marcada línea de solvus que delimita el campo de Ni(α) tiene un efecto importante en las propiedades de las aleaciones. Para aplicaciones que demandan alta dureza y resistencia mecánica, puede ser aprovechada para endurecer al material por envejecimiento. Sin embargo, cuando se requiere una buena resistencia a la corrosión, la precipitación del Ni₄Mo provoca la pérdida de las propiedades de protección ya que sensitiza al material. Para evitar esto, la aleación debe ser solubilizada a 1000°C, templando luego en agua para retener la fase α a baja temperatura. Si el material va a trabajar a alta temperatura, se le debe llevar al intervalo de 600 – 1200°C que asegura la permanencia en el campo Ni(α).

Las aplicaciones de estos materiales están muy enfocadas a los componentes y equipo para manejo de ácidos, especialmente el clorhídrico: tuberías, válvulas, bombas, contenedores, tornillería, ventiladores, extractores, etc. Empero, sus posibilidades mecánicas todavía están subexplotadas. Existe una amplia gama de aplicaciones que demandan una buena resistencia a la corrosión con una alta dureza y buena resistencia mecánica en las que

pueden hacer un digno papel: dados para extrusión y trefilado de baja y alta temperatura, moldes y corazones para fundición de plásticos o metales, intercambiadores de calor, barras de perforación, álabes de turbina o compresores, engranajes y ejes para equipo de minería, platos de mezclado para pulpa de papel, componentes de hornos metalúrgicos o de tratamiento térmico, etc.

2.8.3 Composición de los baños

La deposición de aleaciones de Ni-P-Mo comenzó como un proceso de electrodeposición de Ni-Mo y Fe-Mo investigado por Brenner [112], Ernst y Holt [113] y Case y Krohn [114] a finales de los años 50.

El trabajo de estos investigadores y de otros anteriores como Ksycki et al. (1949), Belyaev (1941) y Krause (1933) demostró que el molibdeno puro no puede ser depositado directamente de soluciones acuosas, minerales u orgánicas. Hasta el día de hoy, la razón de este comportamiento está poco entendida. Aquellos que se dedican a la electrodeposición [115] intentaron explicarlo desde un punto de vista termodinámico, alegando que el potencial estándar del molibdeno es mucho más noble y cercano a la reacción de hidrógeno que el del níquel o el hierro; la tabla 2.13 muestra estos potenciales:

Tabla 2.13 Serie electromotriz para el molibdeno y metales afines [11]

Reacción	Potencial [V]
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$	-0.190
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.447
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744

Braithwaite y Haber [116] lo explicaron aduciendo que en el proceso de reducción de las sales de molibdeno, el paso:



es muy difícil porque las energías libres estándares de oxidación de las especies participantes $\text{Mo} \rightarrow \text{MoO}_2$ y de $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ son prácticamente del mismo valor, lo que impone la estabilidad del Mo en estado oxidado.

Para Wilson [117] lo que se deposita es óxido de molibdeno que interfiere y frena el proceso de recubrimiento, y para Riedel [10] los iones de molibdeno en solución actúan como un “veneno” para las reacciones catalíticas de deposición, impidiendo que el proceso se lleve a cabo. Finalmente, para los investigadores Case y Krohn [114] el molibdeno puro no puede ser depositado porque los iones Mo se estabilizan por la hibridación del orbital 4d con los orbitales 4p y 5s (ver configuración electrónica en la Tabla 2.12) y la energía necesaria para romper esta hibridación es extremadamente grande.

Sea como fuere, la evidencia experimental indica que el molibdeno puro sólo puede ser depositado si en el baño está presente algún metal de la familia VIII B, especialmente Ni, Fe y Co. Así mismo, otro hecho experimental que debe destacarse es que para que el molibdeno pueda ser reducido, se requiere que el baño tenga un pH elevado, ya que sólo por arriba de un valor de 8 puede existir el MoO_4^{2-} que es la especie química predominante a reducir en un baño con molibdeno [116]. En consecuencia, para generar un depósito de Ni-P-Mo, el baño químico debe tener los siguientes componentes:

- 1) **Agua**, para formar la base solvente de la dilución.
- 2) **Níquel**, proveniente de una sal como el NiSO_4 o el NiCl_2 ; su forma dentro de la solución debe llevarse a un estado iónico o complejo para poder ser adsorbido por la superficie catalítica.
- 3) **Molibdeno**, proveniente en la gran mayoría de las veces de un molibdato de sodio (Na_2MoO_4), y en el menor de los casos, de un molibdato de amonio ($(\text{NH})_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$); su forma debe llevarse al estado iónico MoO_4^{2-} o a un ión complejo para que pueda ser adsorbido por la superficie catalítica.
- 4) **Fósforo**, proveniente de la oxidación del hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2).
- 5) **Complejantes**, estos agentes son muy importantes en este tipo de dilución; se requieren sustancias capaces de formar complejos de níquel y de níquel-molibdeno que sean muy estables y de fácil adsorción. Puede emplearse el pirofosfato de sodio ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), que proporciona una velocidad de deposición considerable [33,34], aunque el complejante más usado es el citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), que forma un complejo Ni-Mo muy estable y cuya velocidad de deposición puede ser incrementada con aumentos en el pH [15, 28].
- 6) **Estabilizadores**, debido a que estos baños suelen contener complejos metálicos muy estables, no es necesario agregarles ningún agente estabilizador.
- 7) **Aceleradores**, no se agregan aceleradores a la solución debido a que la velocidad de deposición puede ser regulada con el pH o con la cantidad de complejante presente.
- 8) **Reguladores del pH y Buffers**, para mantener el pH de la dilución en su valor y evitar que cambie bruscamente como consecuencia de la reacción de hidrógeno, se agrega un regulador que puede ser hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio (NH_4OH).

El comportamiento de estas soluciones es muy parecido al de las de deposición Ni-P, es decir, que existe también una adsorción catalítica superficial, una oxidación del hipofosfito y una evolución de hidrógeno. Lo que cambia es la velocidad de deposición, que suele ser más lenta en los baños de Ni-P-Mo. El pH de trabajo de estas diluciones es fuertemente alcalino, ubicándose entre 9 y 11. La consecuencia de esto es que los revestimientos son muy brillantes, pero no alcanzan a tener altos contenidos de fósforo, retienen esfuerzos internos de tensión y pueden llegar a ser totalmente cristalinos en la condición tal como se depositan. El trabajo de Koiwa et al. [118] demostró que las deposiciones de P y Mo son mutuamente excluyentes; es decir, que cuanto mayor es la concentración de molibdeno en el baño, más grande es su concentración en el depósito pero menor es la del fósforo. Esto puede apreciarse más claramente en la figura 2.16:

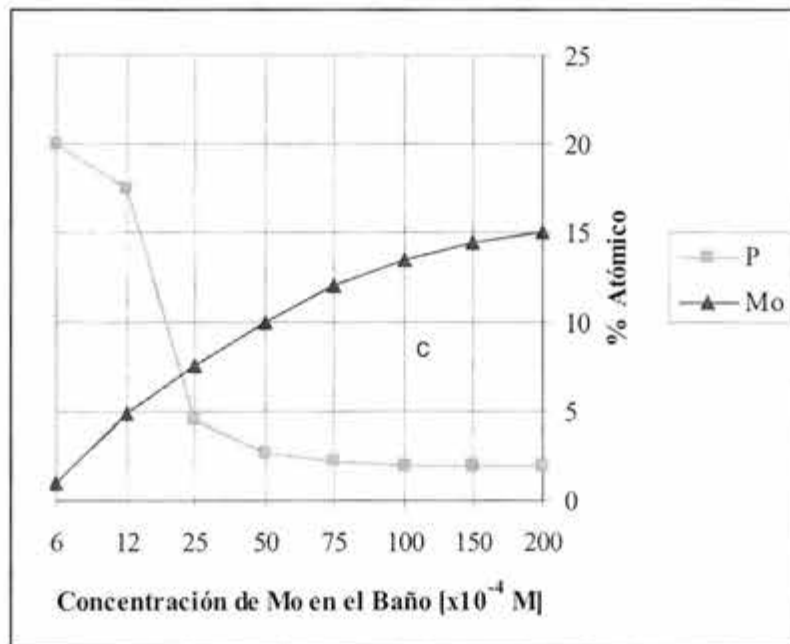


Figura 2.16 Efecto de la concentración de molibdeno en la composición del depósito [118]

La composición de los baños puede ir de 20 g/l promedio para el hipofosfito, de 15 a 30 g/l para la sal de níquel y de 2 a 6 g/l para la sal de molibdeno. Las temperaturas de operación fluctúan entre los 85 y los 92°C. La siguiente tabla presenta algunas formulaciones encontradas en la literatura técnica para el niquelado químico con molibdeno [10, 118-120]. Se incluyen también algunos de los baños que se emplean para electrodeposición de Ni-Mo, a fin de enfatizar las semejanzas composicionales que existen entre los dos tipos de diluciones [113, 121, 122].

Tabla 2.14 Formulaciones de Niquelado con Molibdeno [10, 105, 113, 118-121, 129]

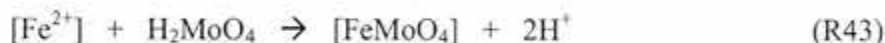
Componente	Tipo de Deposición							
	Química					Electrolítica		
	Koiwa	Bielinzki	Mallory			Podlaha	Ernst	Stepanova
		1	2	3				
Sulfato de níquel	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.19
Molibdato de sodio	≤ 0.02	0.01	-	0.005	0.005	≤ 0.05	0.02	0.11 - 0.13
Ester de molibdeno	-	-	0.006	-	-	-	-	-
Hipofosfito de sodio	0.2	0.2	0.28	0.2	0.3	-	-	-
Citrato de sodio	0.1	-	-	0.2	0.2	0.25 - 0.95	0.3	0.3
Ácido glicólico	0.2	-	-	-	-	-	-	-
Glicina	-	-	-	0.25	0.1	-	-	-
Fluoroborato de sodio	-	-	-	0.1	-	-	-	-
Ácido succínico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Ácido cítrico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Ácido tartárico	-	0.05 - 0.4	-	-	-	-	-	-
Amoniaco	-	-	-	-	-	al pH	-	-
Hidróxido de sodio	al pH	al pH	-	-	-	-	-	-
Hidróxido de amonio	-	-	al pH	al pH	al pH	-	al pH	al pH
Condiciones de Operación								
pH	9	9.5	10	10	10	9.2 - 10	10.5	9.5
Temperatura [°C]	90	75	90	87	87	25 - 40	25	45
Densidad de corriente [mA/cm ²]	-	-	-	-	-	50	100	100
% Mo depositado	≤ 14	2	25	6	8	≤ 40	16.8	≤ 33
% P depositado	≤ 6	NA	4.5	2	2.1	-	-	-

Nota: Todas las concentraciones en mol / l; NA = no disponible

2.8.4 Mecanismos de deposición

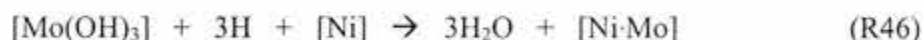
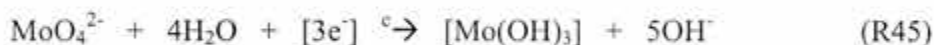
Los procesos de deposición de níquel-molibdeno han sido poco estudiados, aunque los inicios de este campo datan de los años 50, con el propio Brenner [112] investigando los mecanismos. Sin embargo, el tema sigue siendo controversial hasta el día de hoy, ya que los modelos propuestos para explicar esta fenomenología no han podido ser lo suficientemente completos para proporcionar una descripción razonable de todos los procesos que suceden durante la deposición de níquel con molibdeno.

Case [114] menciona que los primeros trabajos encaminados a entender el mecanismo de deposición del Mo condujeron al “anodizado” de aceros y aleaciones de cobre con recubrimientos de óxido de molibdeno muy resistentes a la corrosión que, además, podían ser manipulados para obtener distintas coloraciones [115]. Si bien es cierto que se usaban soluciones de molibdato de sodio con H_3PO_4 , el depósito no era propiamente una aleación Ni-P-Mo, sino una capa de conversión química, que en fecha relativamente reciente fue descrita por Kurosawa y Fukushima [123]:



Este descubrimiento produjo una línea de investigación propia que se continúa en la actualidad [115, 124], pero que ya no tiene que ver con los recubrimientos electro y “electroless” de Ni-Mo o Ni-P-Mo.

El siguiente intento por describir esta deposición produjo lo que se conoce como el mecanismo de hidróxido, sugerido por Myers [114] en su trabajo doctoral de 1941 y modelado después por Ernst [113] en 1958:

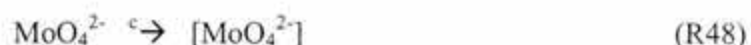


Este modelo supone una independencia en las deposiciones del Ni y del Mo, las cuales ocurren simultáneamente (aquí ya no se incluyen las reacciones del níquel que pueden referirse a las R13, R20 – R22), explica por qué no se forma depósito en solución ácida, incorpora el concepto de adsorción por una superficie catalítica, implica una reducción en el estado sólido con un paso intermedio a Mo(III) y apoya la evidencia experimental de la presencia de hidróxidos en el depósito.

Sin embargo, no explica tres hechos importantes: en primer lugar, que la deposición del molibdeno sólo puede ocurrir en presencia de metales de la familia VIII B; luego, que estas soluciones exigen la participación de un complejante de citrato, que con este modelo no interviene en las reacciones de deposición; finalmente, el que, según Case [114], la presencia del $Mo(OH)_3$ hace al depósito poco permeable al paso de los iones de molibdeno,

con lo que el revestimiento no podría crecer y su espesor debería ser muy pequeño, hechos que quedan desmentidos por la práctica experimental.

Poco tiempo después de que Myers sugiriera su modelo, Holt y Vaaler [125] propusieron el mecanismo de la capa de óxido para la deposición de tungsteno, que puede también ser considerado para el molibdeno dada la similitud química entre ambos metales. En esta teoría se propone la deposición de una película parcialmente reducida de molibdato y su subsecuente reducción por el hidrógeno que genera la reacción del níquel:



Este mecanismo supone también la deposición independiente y simultánea del Ni y del Mo, la adsorción catalítica superficial y la reducción en el estado sólido; así mismo, provee de apoyo a la evidencia experimental de la presencia de óxidos en el depósito (en el entendido de una reducción incompleta) y exige la presencia de un metal del grupo VIII B – todos ellos buenos catalizadores de la evolución de hidrógeno- para justificar la presencia del H en la superficie de reacción.

Empero, con este modelo la presencia del molibdeno en el recubrimiento debería ser ilimitada, y existe evidencia experimental de un límite máximo de contenido [113, 114, 121, 122] ubicado alrededor del 60% Mo. De igual manera, el mecanismo prescinde de los complejantes y en la actualidad se sabe, gracias al trabajo de Uekawa et al. [126], que no es posible la deposición de una aleación que contenga molibdeno sin el apoyo de algún complejante de citrato.

El mecanismo de codeposición es el que mejor se acepta en la actualidad, aunque se le reconocen todavía varias deficiencias. La idea de una “codeposición inducida” fue propuesta originalmente por Brenner [114] en la segunda mitad de los años 50. En este modelo se califica al Mo de metal “renuente” cuya actividad química/electroquímica es promovida por un metal “inductor” (de la familia VIII B) para producir una deposición conjunta. Este mecanismo se fue refinando con los años (especialmente durante el decenio de 1990) gracias al trabajo de varios investigadores como Mallory [119, 120] y Podlaha y Landolt [121, 127-129].

Es importante remarcar que no existe hasta la fecha un modelo que explique estos mecanismos desde el punto de vista de una deposición química nada más; sin embargo, como también se reconoce en la actualidad que un proceso “electroless” es en realidad una mezcla de reacciones químicas y electroquímicas, los modelos de codeposición electroquímica de Ni-Mo desarrollados por Podlaha, Stepanova [122] y Uekawa [126] pueden asumirse como válidos, con los debidos ajustes, para la codeposición química de Ni-P-Mo, dada la semejanza química entre los baños y las condiciones de operación.

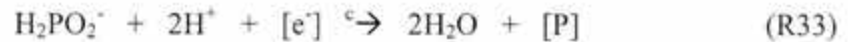
En primera instancia, el mecanismo de codeposición reconoce la independencia de las reacciones de deposición del metal inductor, en este caso el níquel, y para el caso Ni-P-Mo, del fósforo también; por consiguiente, puede escribirse que:

Para el fósforo

- Reacción de disolución



- Reacción catódica de reducción y adsorción



- Reacción anódica



Para el níquel

- Reacción de disolución



- Reacción catódica de reducción y adsorción



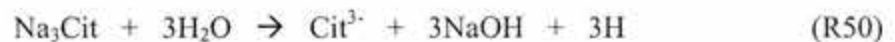
- Reacción de reducción y adsorción con hidróxido



En segundo lugar, en este mecanismo se toma en cuenta la presencia del complejante de citrato, el cual es indispensable para la deposición del Mo, pero que también afecta al proceso del níquel de acuerdo a las reacciones siguientes:

Para el níquel

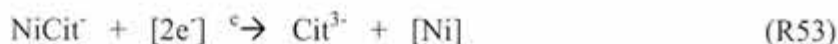
- Disolución del citrato (con Cit = C₆H₅O₇)



- Formación de complejos de Ni-Cit

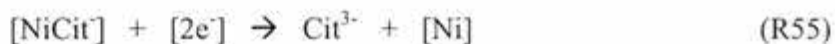


- Reducción y adsorción del níquel



Alternativamente también se puede tener:

- Adsorción del complejo y reducción del níquel



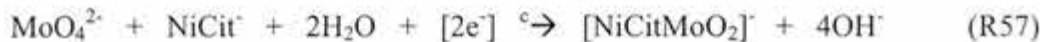
Finalmente, el mecanismo postula la dependencia de la reacción de deposición del molibdeno con el inductor de níquel, en presencia de un complejante de citrato:

Para el molibdeno

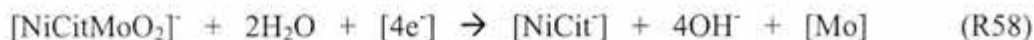
- Reacción de disolución



- Formación y adsorción del complejo de Ni-Mo-Cit



- Reducción de las especies metálicas



El modelo de codeposición es, con mucho, el que mejor describe la fenomenología de deposición de Ni-P-Mo en la actualidad, ya que explica:

- por qué no se forma depósito en solución ácida,
- la adsorción catalítica de la superficie,
- el proceso de codeposición gracias a un metal inductor de la familia VIII B,
- el papel del complejante,
- la presencia de óxidos de Mo en el depósito.

Al tomar en cuenta las reacciones independientes de deposición de níquel, describe el efecto del complejante en la deposición de este metal y justifica la presencia de hidróxidos en la película (cuando no alcanzan a reducirse completamente).

Este mecanismo presenta, sin embargo, un inconveniente importante: no toma en cuenta que la reducción del Mo(VI) a Mo puro pasa por una etapa intermedia de reducción que involucra al ión Mo(III) [114, 125] o al ión Mo(IV) [130] –ver diagrama de predominancia en la Pg. 147-; sólo tomándolos en cuenta se puede explicar, con un balance de masa, que los depósitos alcancen hasta un 60% Mo presente en la composición, pues con el paso directo $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo}$ sólo puede alcanzarse un 43% Mo.

2.8.5 Efecto de los factores de operación

Como en cualquier otro proceso de niquelado químico, para los revestimientos Ni-P-Mo los factores de operación controlan no sólo la velocidad de deposición, sino también la cantidad de material depositado y su composición

Temperatura

La temperatura del baño es un factor importante a considerar cuando se desea tener una buena velocidad de deposición, ya que las reacciones de oxidación y reducción involucradas en el proceso requieren energía en forma de calor para llevarse a cabo.

Los baños alcalinos de hipofosfito pueden operar desde 40 hasta 95°C, pero si la aplicación no requiere revestir plásticos, se prefiere trabajar entre 85 y 95°C para conseguir las más altas velocidades de deposición; de igual manera, con el aumento en la temperatura los depósitos mejoran en apariencia superficial, volviéndose más suaves y brillantes [114].

En lo que respecta a la composición del depósito, los trabajos de Case [114] y Podlaha [121] indican que la temperatura del baño determina el contenido máximo de molibdeno que se puede conseguir en la película; sus resultados se esquematizan en la figura 2.17. En ella se muestra que el máximo de Mo se consigue alrededor de los 50°C de temperatura en el baño; pero como esta temperatura es demasiado baja para conseguir una buena velocidad de deposición, deberá establecerse un compromiso razonable entre los objetivos de revestimiento (velocidad vs %Mo) o bien, mejorar el contenido de Mo mediante el control de los otros parámetros de trabajo.

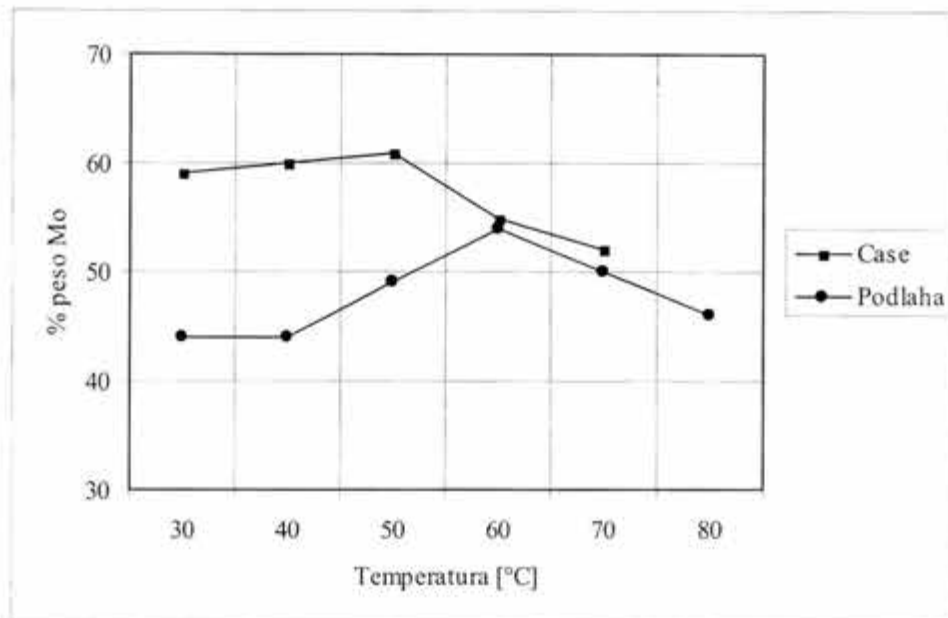


Figura 2.17 Efecto de la temperatura del baño en el contenido de molibdeno del depósito [114, 121]

pH

Como se mencionó en la sección 2.3.3, en el rango de soluciones fuertemente alcalinas, es decir, con valores de $\text{pH} \geq 8.5$, la velocidad de deposición se reduce de manera regular y el contenido de fósforo aumenta suavemente conforme se incrementa el valor del pH. Para Case[114] y Podlaha [121], el contenido de molibdeno sigue el mismo patrón que la velocidad, como puede verse esquematizado en la figura 2.18.

Al revisar esta figura se observa que los dos investigadores describen aproximadamente el mismo comportamiento del molibdeno como función del pH, es decir, el porcentaje de Mo decrece en tanto aumenta el pH. No obstante, cada uno encuentra un valor máximo de molibdeno para distintos valores de pH. La diferencia puede deberse, muy probablemente, a que usan distintas temperaturas de ensayo (25°C para Case y 40°C para Podlaha), lo que vendría a confirmar el efecto de este parámetro en la composición del depósito.

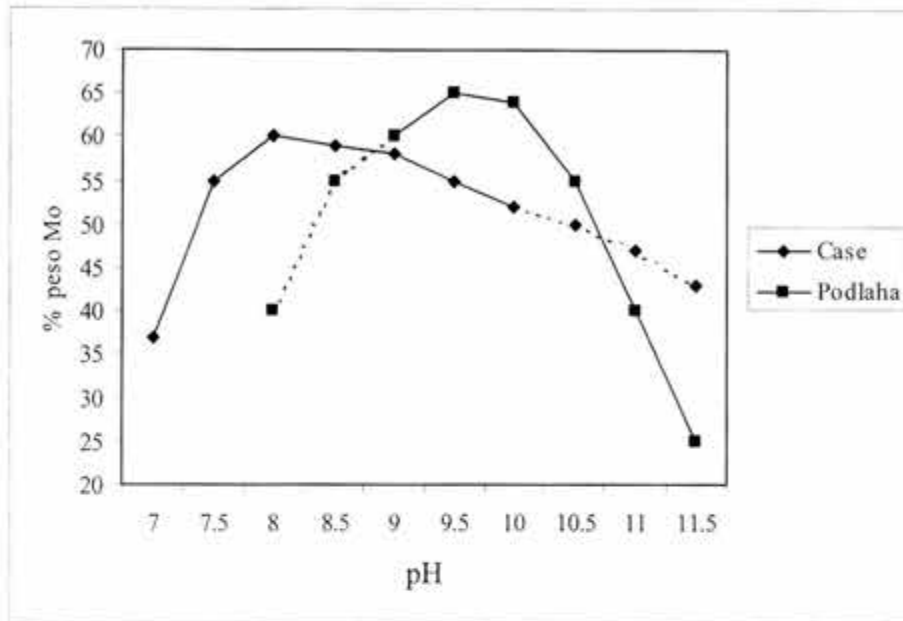


Figura 2.18 Efecto del pH del baño en el contenido de molibdeno en el depósito [114, 121]

Como nota adicional a esta sección, conviene mencionar la influencia que tiene el pH en la existencia de las especies dominantes de molibdatos. De acuerdo a los datos de Braithwaite y Haber [116], se puede establecer la serie de reducción de los óxidos de molibdeno como un diagrama unidimensional que indica los intervalos de predominio de cada especie en función de la variación del pH. El resultado puede apreciarse a continuación en la figura 2.19:

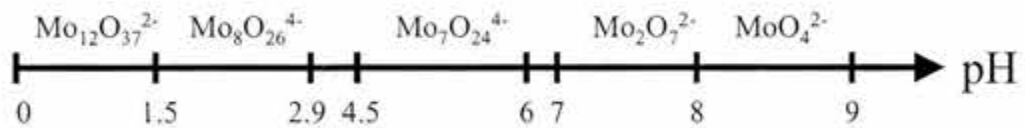


Figura 2.19 Diagrama unidimensional de predominancia para la reducción del molibdeno [116]

Aunque los datos originales no consideran todo el rango de pH, puede inferirse del diagrama que para conseguir la reducción del molibdato MoO_4^{2-} se necesita un valor de pH superior a 9. Esto permite confirmar el hecho de que los baños con molibdato presentados en la tabla 2.14 (que de acuerdo a los mecanismos de deposición contienen MoO_4^{2-} como especie predominante) requieren de un pH de 9 ó 10 para poder reducirse a molibdeno puro.

Composición

Anteriormente se mencionó que la velocidad y cantidad de deposición, así como la composición del revestimiento, dependen en gran medida del hipofosfito contenido en el baño, pero no de la concentración de sal de níquel. Así mismo, estas variables son también función de las cantidades de molibdato y complejantes que se incluyen en la disolución para deposición de Ni-P-Mo.

En general se observa que el contenido de molibdeno en el depósito aumenta a medida que lo hace el molibdato en la solución, como puede apreciarse en la figura 2.20:

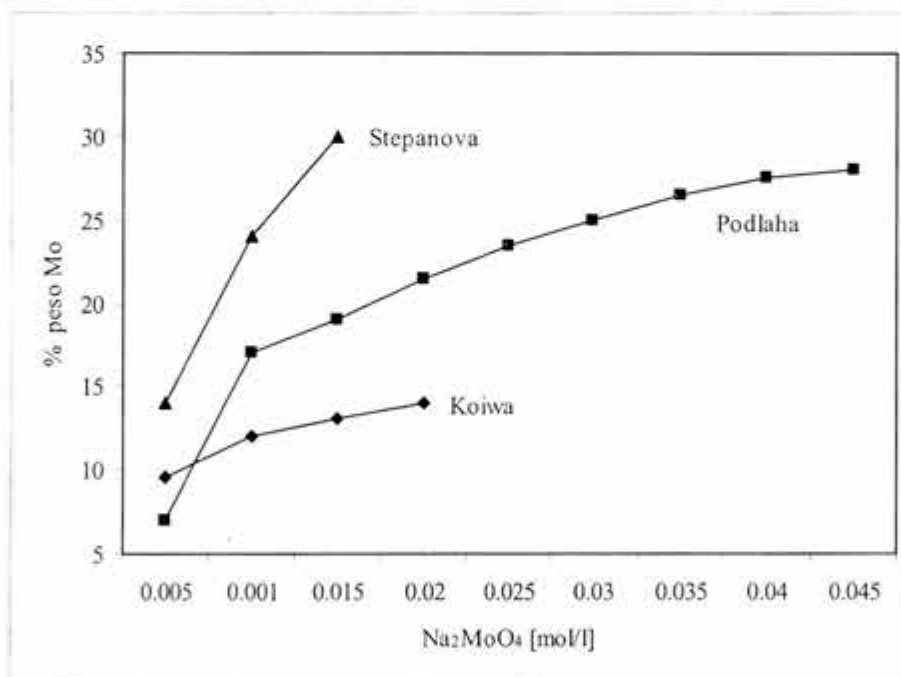


Figura 2.20 Efecto de la concentración de Na_2MoO_4 en el contenido de molibdeno del depósito [118, 121, 122]

Las tres curvas de la figura anterior presentan la misma tendencia general, con un crecimiento rápido del contenido de Mo en el depósito para las concentraciones menores a 0.005 mol/l (en la figura no se incluyen todos los puntos por razones de escala en las abscisas), y luego un crecimiento monotónico, mucho más lento, para el resto de la gráfica. El que las curvas de Stepanova y Podlaha se ubiquen más arriba que la de Koiwa se debe a que esta última corresponde a una deposición “electroless” y no electroquímica, en donde no existe la imposición de una corriente externa que favorezca la cantidad de material depositado. No obstante, la forma de las curvas es muy parecida e indica que el contenido de Mo que se puede obtener con este tipo de deposiciones no es ilimitado y que más bien tienden hacia un valor máximo, el cual dependerá de las condiciones de operación que se estén usando.

Por otro lado, la presencia de altos contenidos de Na_2MoO_4 en el baño tiene un efecto negativo en la velocidad de deposición que se puede conseguir. En efecto, tanto Koiwa [118] como Stepanova y Purovskaya [122] encuentran que la velocidad inicial de deposición de 25 $\mu\text{m/hr}$ decae bruscamente a menos de 5 $\mu\text{m/hr}$ poco antes de alcanzar la concentración de 0.005 mol/l; después de este punto, la velocidad se vuelve asintótica hacia cero para todas las concentraciones superiores a dicho valor. Esto representa, sin duda, un inconveniente importante de este proceso, el cual debe ser subsanado mediante un manejo equilibrado entre el resto de los parámetros de proceso: temperatura, pH y concentración de complejante.

El complejante de citrato es un aditivo muy útil para aumentar la velocidad de deposición y la cantidad de molibdeno en el revestimiento. En general se tiene que para todo aumento en la concentración de citrato, más Mo se puede hallar en la aleación y más grueso se vuelve el espesor de capa revestida. Existe, sin embargo, un límite a este fenómeno: para concentraciones de 0.75 M se consiguen contenidos de entre 45 y 50% Mo, pero las posteriores adiciones de citrato al baño ya no cambian significativamente el contenido de Mo en el recubrimiento [121]. Cuando se usa pirofosfato como complejante, el comportamiento viene a ser muy semejante, sólo que el límite de composición puede llegar a ser un poco mayor al 60% Mo, volviéndose prácticamente un valor constante para concentraciones superiores a los 45 g/l (0.24 M) [114].

Agitación

El contenido de molibdeno en un depósito Ni-P-Mo es altamente dependiente de las corrientes de convección del baño aledañas a la superficie de revestimiento. Según Podlaha [121, 127, 129] debe considerarse al factor hidrodinámico con la misma importancia que los aspectos químicos de pH, composición y temperatura, ya que una solución convenientemente agitada puede hacer que la composición de molibdeno en el recubrimiento suba hasta alcanzar un promedio del 50% sin tener que recurrir a los otros parámetros de proceso para ayudar a lograr este incremento.

2.8.6 Estructura del recubrimiento

Los depósitos químicos de Ni-P-Mo son aleaciones ternarias con contenidos de fósforo que pueden variar entre 1 y 16% y concentraciones de molibdeno de hasta 20%; estas composiciones varían bastante como consecuencia de las condiciones de proceso. De igual manera, la presencia de uno de los elementos aleantes determina la del otro, esto es, que los contenidos de P y Mo son inversamente proporcionales.

Tal como se depositan, los recubrimientos pueden ser totalmente cristalinos o semi-amorfos. Pueden incluso llegar a ser totalmente amorfos, pero sólo cuando el %Mo es muy bajo y el %P se incrementa lo suficiente como para hacer que el recubrimiento se comporte como una aleación Ni-P.

El proceso de nucleación y crecimiento de estos recubrimientos no ha recibido una atención particular por parte de los investigadores. En el trabajo de Lo y Hwang [131] existe una breve descripción de la formación de núcleos Ni-P-Mo, los cuales se aglomeran para crear partículas de entre 1 y 0.15 μm de diámetro, correspondiendo el primero a la más baja concentración de Mo (0.001 mol/l) y el último para la más alta (0.01 mol/l). El refinamiento de partículas debido al incremento en el contenido de Mo puede deberse a que este aleante favorece fuertemente la nucleación. Es de suponerse que una vez formadas las primeras partículas, el crecimiento del depósito progresa por adiciones sucesivas de más conglomerados, provocando la formación de un revestimiento que crece tridimensionalmente sobre la superficie catalítica. Aparentemente, la incorporación del fósforo en estos núcleos no sigue un orden particular, pues los revestimientos así formados se componen de regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, siendo esta última la que puede cristalizar para producir un depósito semi-amorfo.

El calentamiento de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales que permiten la total cristalización en las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las fases cristalinas para producir un arreglo Ni-Mo con precipitados de Ni_3P [118, 132]. En las películas amorfas se ha observado que la temperatura de formación del Ni_3P crece con el aumento en la concentración de Mo, en tanto que la temperatura de cristalización y transformación a estructura Ni-Mo decrece con dichos aumentos de Mo, que implican la reducción en el contenido de fósforo. De manera similar, en los depósitos Ni-P la temperatura de formación del fosfuro de níquel aumenta con el descenso en el contenido de P [52, 53, 55]. Dado que el orden en el que se forma el Ni_3P y cristaliza la aleación Ni-Mo es inverso, se puede asumir que ambos procesos suceden independientemente el uno del otro dentro de un depósito Ni-P-Mo que se calienta.

Los cambios microestructurales que ocurren en el recubrimiento cuando se somete a un tratamiento térmico repercuten en sus propiedades, y estos son a su vez dependientes del contenido de fósforo y molibdeno del revestimiento. Para apreciar mejor estos cambios, Koiwa et al. [118] establecieron dos modelos de comportamiento general a partir de la condición tal como se depositan y que son dependientes de la composición en P y Mo. De manera esquemática pueden apreciarse en la figura 2.21.

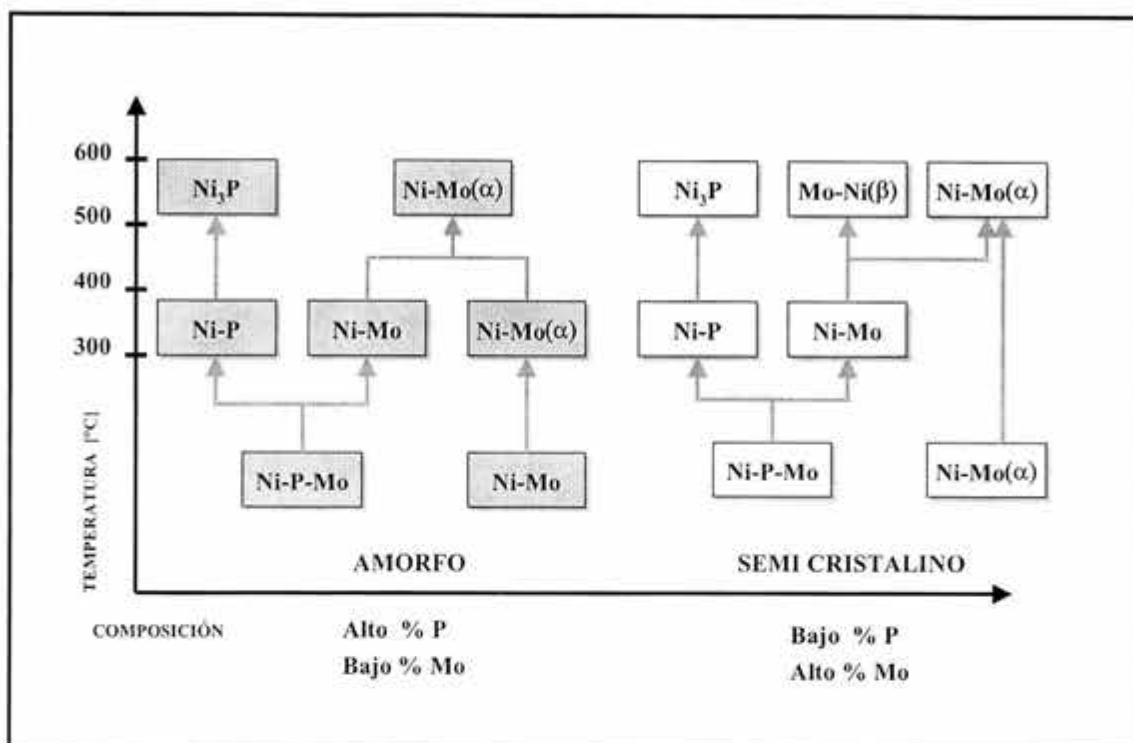


Figura 2.21 Modelos de transformación microestructural para los depósitos Ni-P-Mo sometidos a tratamiento térmico [118]

Depósitos amorfos (alto %P, bajo %Mo)

En la condición tal como se depositan, la estructura de estas aleaciones se compone de dos regiones amorfas: una que concentra al fósforo presente (Ni-P-Mo) y otra en la que hay una ausencia casi total de este aleante (Ni-Mo). Cuando se calientan estos depósitos por arriba de los 300°C, las regiones Ni-Mo comienzan a cristalizar para formar una solución sólida de Mo en Ni(α) (ver diagrama de equilibrio de la figura 2.15), que termina de ser 100% cristalina por arriba de los 500°C.

Mientras ocurre lo anterior, las regiones ricas en fósforo sufren una transformación debido a la difusión que se ha activado con el calentamiento, creando subzonas que concentran todo el fósforo presente (Ni-P) y dejando regiones adyacentes empobrecidas en este aleante, que devienen ricas en molibdeno (Ni-Mo). En el intervalo de 300 a 400°C, como resultado de esta migración, en las regiones Ni-P ocurre una precipitación del P en forma de Ni₃P; después de los 400°C las regiones Ni-Mo comienzan a cristalizar y se combinan gradualmente con la fase Ni-Mo(α) formada con anterioridad.

Como la matriz sigue siendo una estructura cristalina FCC –puesto que se trata de una solución sólida de níquel-, el Ni_3P puede formarse con sus texturas habituales (110)[110], por lo que es de esperarse que, con la precipitación del fósforo de níquel y la cristalización de las regiones Ni-Mo, se incremente marcadamente la dureza del depósito en ese rango de temperaturas.

Los calentamientos entre 500 y 600°C permiten alcanzar la cristalinidad total del recubrimiento, al tiempo que se incrementan los tamaños de grano y de partícula precipitada; con dicho crecimiento, el fósforo comienza a perder su coherencia con la matriz de Ni-Mo(α), causando un descenso en la dureza del depósito. Con el tiempo suficiente, la microestructura adoptará su forma de equilibrio: granos de tamaño mediano de una fase continua Ni-Mo(α) con una fase dispersa de Ni_3P [118].

Depósitos semi-cristalinos (alto %Mo, bajo %P)

Tal como se depositan, este grupo de aleaciones posee una estructura semi-cristalina con presencia de pequeños granos de Ni-Mo(α) dentro de una matriz amorfa Ni-P-Mo. Los calentamientos entre 200 y 300°C producen el mismo cambio en las zonas amorfas Ni-P-Mo: la creación de subzonas Ni-P, que concentran la poca presencia de fósforo, y Ni-Mo, cuya composición concentra al molibdeno.

Después de los 300°C se producen dos tipos de transformaciones: las zonas Ni-P ricas en fósforo inician la precipitación del Ni_3P , pero como la concentración de P es bastante baja, el envejecimiento ocurre en pequeña cantidad; por otro lado en las zonas Ni-Mo comienza a difundir el níquel hacia las regiones cristalinas Ni-Mo(α). Koiwa et al. [118] suponen que esta difusión de Ni contribuye a la estabilidad de las regiones amorfas (metaestables) Ni-Mo, que no pueden unirse a los granos de Ni-Mo(α) debido, precisamente, a la estabilidad de la estructura cristalina. Conforme las regiones Ni-Mo pierden el níquel de composición, inician su cristalización para formar una fase β rica en molibdeno que retiene poco Ni. Este enriquecimiento en Mo produce un tamaño de grano muy fino [133] en la nueva fase Mo-Ni(β).

Alrededor de los 500°C termina el proceso de cristalización, el cual produce una microestructura mixta de grano pequeño compuesta por una mezcla de fases: granos ricos en níquel (α) o en molibdeno (β). Para este rango cabría esperar la mayor dureza dado que existe un gran número de pequeños granos endurecidos por solución sólida y por la precipitación del fósforo de níquel.

El sobrecalentamiento por arriba de 600°C provoca el crecimiento de grano; de igual manera, según progresa el envejecimiento las partículas de Ni_3P adoptan su propia estructura cristalina, con lo que se pierde la coherencia con la matriz y la dureza comienza a bajar. Con tiempo suficiente, la microestructura del depósito adoptará las tres fases de equilibrio: Ni-Mo(α) + Mo-Ni(β) + Ni_3P [118].

3

***DESARROLLO
EXPERIMENTAL***

Libre, y para mi sagrado, es el derecho de pensar.
Benito Juárez

*Que no es necio entero el que no sabe latin,
pero el que lo sabe está calificado.*
Anónimo virreinal

3.1 Descripción del procedimiento

El desarrollo y la caracterización de un revestimiento autocatalítico de Ni-P-Mo contempla la realización de diversas etapas, las cuales pueden apreciarse de manera resumida en la figura 3.1 (siguiente página), que muestra el diagrama de proceso general.

3.2 Descripción de los equipos

Celda de niquelado

La celda para realizar la deposición química de la aleación es un sistema multicomponente que consta de: a) una tina de vidrio con capacidad para 60 lt, con aislamiento térmico de unicel de 1 cm de espesor en la tapa y todas sus caras, salvo la frontal, para facilitar el control visual; b) una resistencia de calentamiento con termostato George Ulanet Co. modelo 492-3 de 115V y 1000 Watts; c) un termómetro de mercurio con interruptor Jumo DBP, en rango de 0 a 400°C; d) un tiristor de control DYNA Sense de Scientific Instruments Inc; este sistema permite controlar la temperatura del baño en $\pm 1^\circ\text{C}$; y e) un calefactor/agitador con rango de 60 a 1600 rpm, marca Dataplate, modelo 721A.

Balanza analítica

Para pesar las sustancias que componen el baño de niquelado para la medición de la masa de las muestras y de la cantidad de aleación depositada, se usó una balanza analítica Ohaus modelo Explorer con capacidad de 0.0001 a 110 g.

Horno de tratamientos térmicos

Con el fin de cristalizar la estructura, propiciar la precipitación de fases combinadas y modificar consecuentemente las propiedades del revestimiento, se hicieron diversos tratamientos térmicos en un horno de tubo de cuarzo ThermoLyne modelo 79300 de atmósfera controlada, con electrodo de Kalomel y rango de 50 a 1200°C. Se mantuvo una atmósfera neutra en la cámara con la alimentación de gas argón a un flujo de 100 cm³/min y una presión de 2×10^{-3} torr, controlados electrónicamente mediante un controlador Multitas Controller 647B de MKS Instruments.

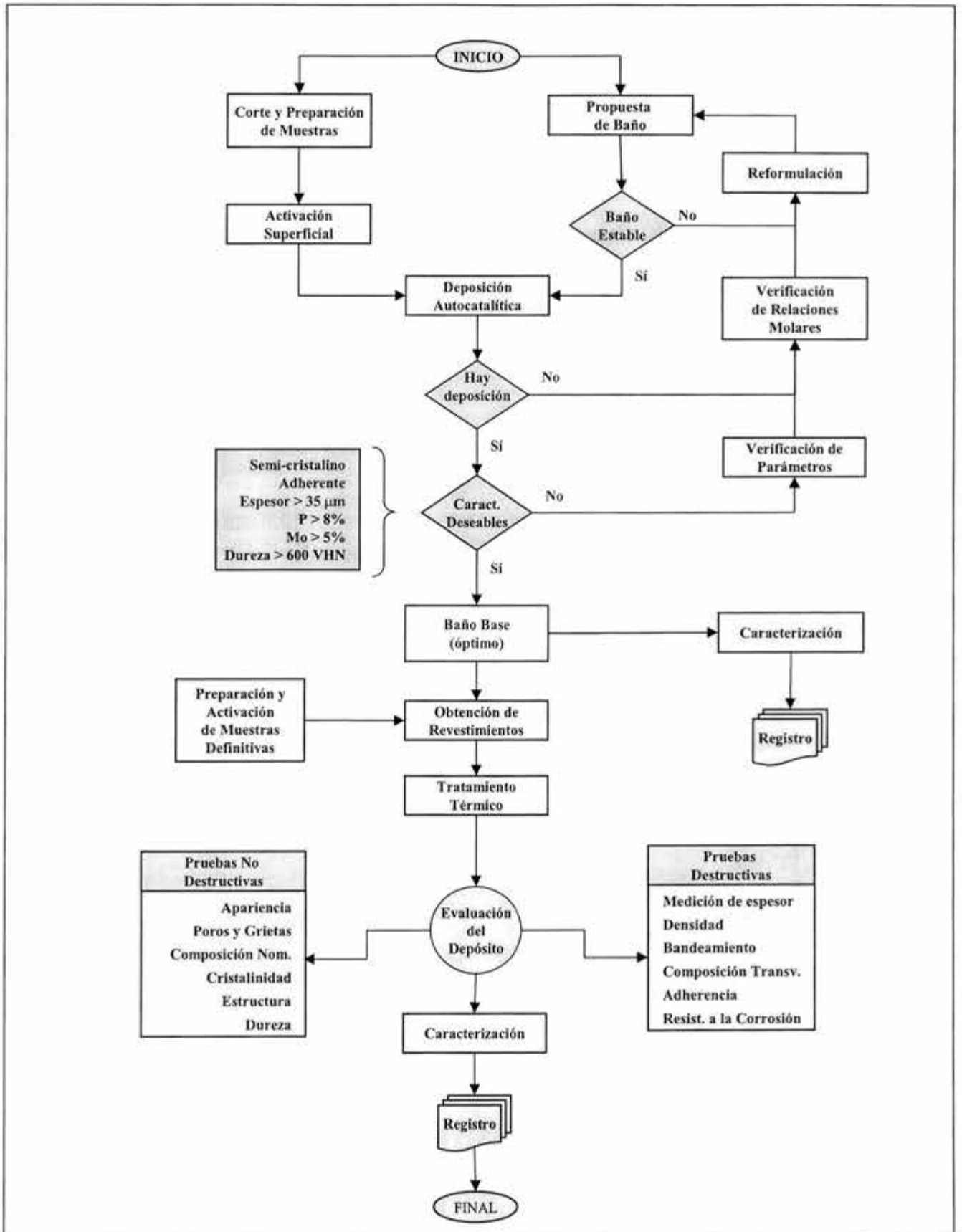
Preparación metalográfica

Con el fin de preparar las muestras de depósitos para su observación en los microscopios ópticos y electrónicos, se hizo uso de equipos (cortadora de diamante, montadora, desbastadora, pulidora) y consumibles metalográficos (baquelita negra, lijas de SiC grados 120 a 600, alúmina de pulido de 1 micra) de la marca Buheler.

Microscopio óptico

Para el estudio metalográfico de los recubrimientos, la medición de sus espesores y sus bandeamientos, se emplearon dos microscopios ópticos: a) un Olympus BX4 con rango de 50 a 1000X, con computadora Dell y analizador de imágenes Image-Pro Plus, versión 4.5; y b) un Olympus BX41 de 100X, 200X y 400X, también con computadora Dell y analizador de imágenes Image-Pro Plus versión 4.1.

Figura 3.1 Diagrama de Proceso para el Desarrollo y la Caracterización del Baño



Microdurómetro

La evaluación de la dureza Vickers del depósito regular y de los que se sometieron a tratamiento térmico se realizó en un microdurómetro Shimadzu tipo M con procesador de datos Dataletty 150, a una carga de 100 g mantenida por 15 segundos y con un penetrador piramidal de diamante.

Rugosímetro

Para evaluar las variaciones de rugosidad en la superficie de los recubrimientos, se empleó un rugosímetro superficial Mitutoyo modelo SurfTest 301 con palpador de punta de diamante.

Microscopio electrónico de barrido

La observación microscópica a altos aumentos, realizada para describir la morfología del revestimiento y para la detección de poros y grietas se llevó a cabo en dos microscopios electrónicos de barrido: un Philips XL20 y un Jeol modelo JMS6300, ambos con filamento de tungsteno y resolución de 3 – 4 nm.

Microsonda

Las determinaciones de composición puntual se hicieron con una microsonda Limk Analytical XR400 con cristal de litio.

Difractor de rayos X

La cuantificación del grado de cristalinidad y la identificación de fases se realizó en un difractor de rayos X marca Philips modelo X'Pert MPD, de 40 kV, con radiación $K\alpha$ de cobre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) en barridos desde 10 hasta 100°.

Celda de corrosión

Para estudiar el comportamiento del revestimiento bajo condiciones de corrosión se llevaron a cabo ensayos electroquímicos de polarización lineal (resistencia a la polarización) en un potenciostato/galvanostato modelo 273 de EG&G Princeton Applied Research, acoplado a una computadora con software de procesamiento SoftCorr II M352. Se usó un barrido de $\pm 20 \text{ mV}$ alrededor del potencial libre de corrosión, a una velocidad de $166 \times 10^{-3} \text{ mV/s}$, según recomienda la ASTM [152-155]. Los electrolitos fueron diversas soluciones de HCl, a temperatura ambiente.

3.3 Materiales y reactivos

Todas las sustancias y reactivos químicos empleados en la preparación del baño de niquelado y en la limpieza y activación de las muestras son grado analítico de la marca T. J. Backer. La medición del pH del baño se hizo con tiras de papel indicador Macherey-Nagel de triple indicación, en rango de 7.0 a 14.0 a intervalos de 0.5. Para la atmósfera del horno se usó gas argón grado comercial de la marca Infra.

3.4 Preparación de muestras

La limpieza superficial es quizá el condicionante más importante para asegurar la deposición catalítica de un recubrimiento compacto, continuo y adherente. Una limpieza inadecuada redonda en ampollamientos, poros, grietas y fallas prematuras por desprendimiento.

El acero empleado en esta investigación fue un AISI 1018, adquirido en placa "negra" de 1 mm de espesor. Su composición química nominal media se muestra a continuación en la tabla 3.1 (determinada por espectroscopía).

Tabla 3.1 Composición química media del acero AISI 1018

C	Si	S	O	P	Mn	Ni	Cu
0.13%	0.1%	0.03%	0.02%	0.04%	0.14%	0.07%	0.09%

De estas placas se cortaron las muestras en forma de cupones de 50 x 20 mm, con una perforación de 4 mm de diámetro en la parte superior para poder suspenderlas en el baño de níquelado.

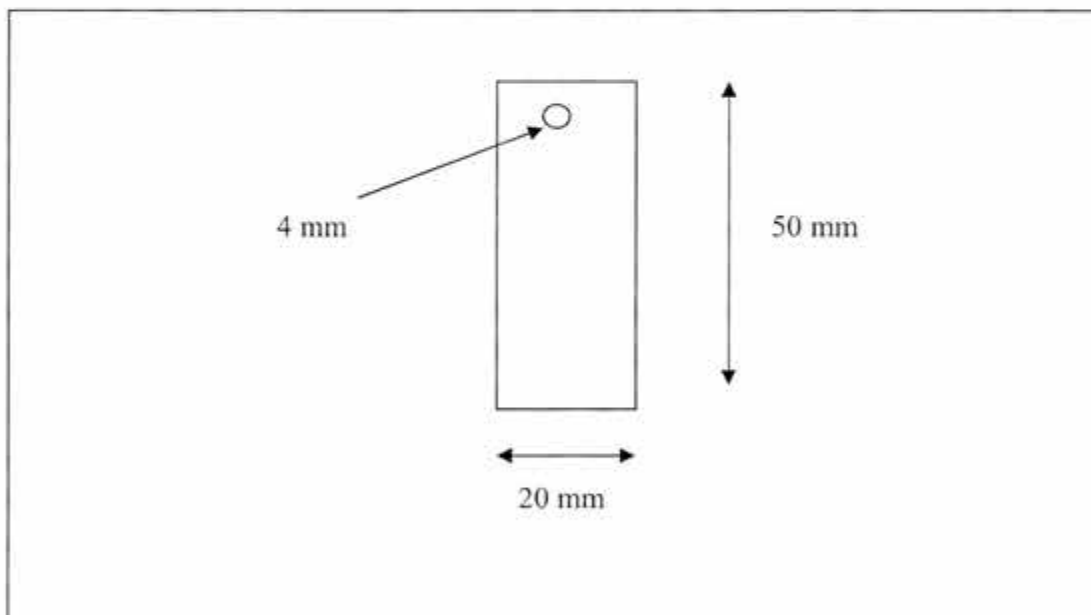


Figura 3.2 Forma y tamaño de las muestras de acero recubiertas con el níquelado

Como en este caso el sustrato a recubrir es un acero de bajo carbono, en un principio se buscó seguir las prácticas de limpieza recomendadas por el Metals Handbook [15] y la ASTM [137-138]. Empero, ciertas dificultades de orden práctico en la logística de los pasos impidieron el uso del equipo para limpieza electrolítica, por lo que hubo que crear una rutina que excluyera esta parte. Finalmente se diseñó una secuencia de desengrasado - decapado mecánico - decapado químico que resultó adecuada para satisfacer las necesidades de limpieza de las muestras y acorde a las facilidades disponibles en el momento.

Las primeras pruebas de deposición demostraron la necesidad de activar la superficie del acero para volverla catalítica y así aceptar el revestimiento alcalino, dado que, en realidad, no ocurría deposición alguna con el simple hecho de sumergir la muestra dentro del baño de niquelado. Después de varias pruebas, se optó por emplear una activación ácida [15] para producir una capa delgada de niquelado altamente catalítico que actuara como sitio de nucleación para la siguiente deposición. Adicionalmente, este revestimiento desencadena las reacciones de deposición en cuanto entra en contacto con el baño de niquelado alcalino debido a reacciones ácido-base que aseguran la continuidad en las secuencias de deposición con la aleación Ni-P-Mo.

La secuencia final de limpieza y activación superficial quedó de la siguiente manera:

- lavado doble con detergente alcalino y estropajo
- enjuague con agua bidestilada y desionizada (BDD)
- limpieza mecánica con lija 220
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en hexano a temperatura ambiente por 45 seg
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en HCl al 20% a temperatura ambiente por 45seg
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en solución de activación (200 ml H₂O, 4.8 gr NiCl₂ y 22 ml HCl) a temperatura ambiente por 4 min
- inmersión directa en la solución de niquelado químico

3.5 Formulación del baño

Como ya se ha mencionado anteriormente, la preparación de un baño de niquelado químico conjuga condiciones que en ocasiones se contraponen mutuamente. Su equilibrio es delicado y la adición de nuevos elementos, en este caso la sal de molibdeno, puede provocar la descomposición súbita de la dilución. Para evitarlo, se agregan sustancias que modifican drásticamente la velocidad de deposición, provocando un proceso de baja productividad. El balance apropiado entre estas situaciones constituye un factor muy importante en la consecución de un niquelado químico adecuado. De ahí la necesidad de hacer diversas pruebas preliminares conducentes a tener un panorama lo más detallado posible del comportamiento de la solución y del tipo de revestimiento que producen.

Las primeras pruebas buscaron reproducir las recomendaciones de la ASTM [139-140] y los resultados reportados por Koiwa et al. [118] y Mendoza [134], pero todos los intentos condujeron a un baño que se descomponía al cabo de pocos minutos de deposición. Por ello, se tuvieron que diseñar tres series sucesivas de pruebas hasta conseguir un baño de niquelado estable. Estas pruebas permitieron conseguir la formulación de una disolución que produce un depósito con composiciones químicas dentro de los valores meta (P = 8-10 %, Mo = 5-7 % y O = 0-1.5 % remanente) y con un espesor de 40 μm suficiente para soportar las diversas pruebas de dureza y corrosión necesarias para la completa caracterización del revestimiento. Esta solución recibió el nombre de baño base.

Si bien la formulación del baño base permitió conseguir depósitos con las características necesarias para continuar el desarrollo experimental de esta tesis, todavía presentaba tres inconvenientes que le restaban eficiencia:

- Una baja velocidad de deposición, que ya no podía ser incrementada sin perjudicar la estabilidad del baño.
- Una pérdida de estabilidad por vía mecánica debida al agitador magnético, cuya fricción en el fondo del vaso provocó la nucleación y el crecimiento de un depósito que conducía a la descomposición de la solución.
- Una baja agitación, que ya no pudo ser aumentada sin intensificar el fenómeno descrito en el inciso anterior.

Con el fin de comprender mejor el comportamiento del baño base y de los factores que influyen en su delicado equilibrio, se desarrolló un diseño experimental de Taguchi [136] tendiente a identificar el efecto de los diferentes parámetros de proceso en el producto final (los detalles se incluyen en la sección de resultados). Con base en los resultados de esta optimización, se concluyó que el baño base tiene:

- Un contenido de molibdato de sodio en el justo medio, que controla por igual la dureza y la velocidad de deposición, al tiempo que no perjudica severamente los contenidos de P y Mo.
- Una composición en hipofosfito de sodio que beneficia el control de dureza y el espesor del depósito, sin elevar excesivamente el %P en el depósito.
- Una concentración de citrato de sodio al doble de la que se necesita para optimizar cualquier resultado, por lo que debe ser reducida.
- Un contenido de sulfato de níquel que está ligeramente por arriba del valor medio necesario, lo que beneficia a la dureza y al contenido de P.
- Una concentración de ácido láctico adecuada para un buen control de velocidad, de dureza y de %Mo.

Las características y condiciones finales de obtención del baño base optimizado (el análisis para llegar a éstas se detalla más adelante en las páginas 97-107), se ilustran a continuación en la tabla 3.2:

Tabla 3.2 Resumen de características y condiciones del baño base optimizado (tomado de la tabla 4.1, Pg. 95)

<u>Composición del Baño:</u>	
Agua bidestilada y desionizada	base solvente
Sulfato de Níquel [NiSO ₄ · 6H ₂ O]	0.10 M
Hipofosfito de Sodio [NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O]	0.25 M
Citrato de Sodio [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O]	0.10 M
Ácido Láctico [C ₃ H ₆ O ₃]	0.10 M
Molibdato de Sodio [Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O]	0.002 M
Plomo [Pb]	3 ppm
<u>Condiciones de Operación:</u>	
Temperatura	88 ± 1 °C
Tiempo	5 hr
pH (ajustado con NH ₄ OH)	9.5
Agitación (moderada)	600 rpm
Velocidad de deposición	8.5 µm/hr

3.6 Tratamientos térmicos

Con la intención de modificar la estructura inicial de los revestimientos obtenidos con el baño base, se propuso la siguiente combinación de tratamientos térmicos:

- a 300 °C por 0.5, 1, 2 y 4 horas
- a 400 °C por 0.5, 1, 2 y 4 horas
- a 500 °C por 0.5, 1, 2 y 4 horas.

Con esta serie se cubren las temperaturas más significativas mencionadas en la bibliografía [10, 15, 17, 52, 60, 65] para aumentar la cantidad de fase cristalina presente y para incrementar la dureza del depósito debida a procesos de envejecimiento. En cuanto a los tiempos de tratamientos, se sigue también la recomendación de las referencias señaladas, en especial las de Duncan [74] y Staia et al. [141], quienes coinciden en señalar que los tiempos prolongados de tratamiento no incrementan necesariamente más la dureza del material que lo que lo hacen los periodos cortos, y sí en cambio puede bajarla sustancialmente debido a que las partículas precipitadas ganan coherencia con la matriz.

El horno empleado para estos tratamientos tiene una magnífica estabilidad en la temperatura de trabajo fijada, pero para conseguirla, emplea rampas de calentamiento muy prolongadas: 90 min para alcanzar 300°C, 60 min para 400°C y 40 min para 500°C. Aunando esto al hecho de tener que purgar la atmósfera del horno antes de poder iniciar el tratamiento, la secuencia completa fue:

- limpieza de las muestras con acetona
- colocación de las probetas y sellado de la cámara
- purgado con Ar durante 80 min
- precalentamiento de 90, 60 ó 40 min (según el caso) bajo Ar
- tratamiento térmico con atmósfera de Ar

- apagado del horno y enfriamiento lento de las muestras en su interior, manteniendo siempre la atmósfera de Ar
- apertura de la cámara y extracción de las probetas cuando la temperatura era inferior a los 50°C.

Dado que el acero que se usa para el sustrato es un AISI 1018, no se realizó ningún tratamiento especial para reducir el riesgo de fragilidad por hidrógeno pues éste es prácticamente nulo. Según las normas ASTM B656 [139] y B850 [142], los aceros al carbono que tienen riesgo a retener hidrógeno durante un niquelado químico deben contener al menos 0.5% C (AISI 1050).

3.7 Caracterización

Apariencia

La primera prueba que se hizo a los depósitos de niquelado fue una inspección visual a simple vista y con lupa de bajos aumentos (10X) para observar su coloración, su brillo y para detectar la presencia de cavidades, ampollas, ralladuras, porosidades o grietas. Para refinar la inspección, las muestras se revisaron sin ataque químico en los microscopios óptico y electrónico a una diversidad de aumentos que fue desde 100X hasta 10,000X. Con estos instrumentos se hizo énfasis en aspectos tales como microporosidad, microgrietas, regularidad del revestimiento, presencia de glóbulos o de partículas retenidas.

Adicionalmente, para mejorar el contraste y ayudar a revelar la presencia de porosidades o pequeñas grietas, se usó la prueba de ferroxilo recomendada por las normas ASTM B733 [140] y B765 [143]. Ésta consiste en preparar una solución de 25 g de ferrocianuro de potasio y 15 g cloruro de sodio disueltos en agua destilada, en la que se sumerge la muestra por espacio de 30 segundos. Después de un enjuague y secado, se examina la superficie a bajos aumentos para detectar puntos o rayas de color azul que se forman en las cavidades del depósito, las cuales se clasifican por tamaño y formas y se cuantifican por cm² de superficie expuesta de acuerdo a la norma B276 [151].

Composición nominal

La determinación de la composición química de los revestimientos, en especial de los contenidos de P y Mo, es un punto importante para poder explicar el comportamiento físico-químico de los depósitos. Con este objetivo, se usó una microsonda con cristal de litio activado por silicio a un voltaje de 20 kV, con ángulo de salida de 40° y tiempo de adquisición de 30 segundos. Se valoró la composición química en Ni, P, Mo y O en el 100% de las muestras, haciendo 3 mediciones en cada cara y reportando el valor promedio.

Rugosidad

La medición de la rugosidad superficial se hizo mediante un palpador de diamante en recorridos de 8 mm en un tiempo de 5 seg. Para reconocer la rugosidad, las trazas del rugosímetro se registran en una escala vertical en la que se reportan: la rugosidad media Ra, la rugosidad promedio de los cuadrados Rq y la altura de la rugosidad máxima Rt. Se

usaron 12 muestras con el recubrimiento en su condición tal como se deposita y para cada muestra se hicieron de 2 a 3 mediciones en sentidos longitudinal y transversal, promediándose los valores de cada caso. Como en general no se puede describir una superficie sólo con los datos anteriores porque estos son valores promedio, se recurrió también a la direccionalidad topográfica, la cual tiene su origen en la lija de desbaste de la preparación mecánica inicial.

Espesor

Atendiendo a la normatividad existente en relación a este tema, la medición del espesor del depósito se realizó de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM B487 [144]. Para medir el espesor se prepararon metalográficamente 13 muestras: una por cada tratamiento térmico y otra en condición tal como se deposita. Se cortó una sección transversal de cada probeta y después se montaron individualmente en baquelita. El desbaste se llevó a cabo usando lijas de carburo de silicio de los grados 180 hasta 600; en la etapa de pulido se usaron sucesivamente suspensiones de alúmina de 3 y 0.5 micras sobre un paño de pelo corto con velocidad de giro de 200 rpm.

El ataque químico se realizó con una solución recomendada por Riedel [10] compuesta por 50% de H_2O_2 y 50% de H_2SO_4 , con tiempos continuados de ataque de 8 segundos, seguidos de enjuague, limpieza y secado. Cada probeta se sometió a una serie de 3 pulidos y ataques para eliminar la capa de material deformado durante el corte y las rayas más finas de la alúmina.

Las muestras así preparadas se llevaron al microscopio óptico para las mediciones del espesor de capa. Se usó una herramienta del analizador de imágenes que consiste en señalar dos puntos arbitrarios sobre la imagen (para este caso los bordes exterior e interior del depósito) y el sistema Image-Pro Plus automáticamente mide la distancia que los separa. El procedimiento se repitió en 6 regiones diferentes del depósito, reportándose el promedio de éstos.

El registro de fotomicrografías se hizo electrónicamente con el analizador de imágenes, escogiéndose solo coloraciones en blanco y negro.

Bandeamiento

Riedel [10], Gavrilov [17] y Graham [60] señalan que los revestimientos obtenidos mediante baños alcalinos se componen de una serie de subcapas o bandeamientos los cuales se deben a cambios periódicos en el pH de la solución adyacente a la superficie de deposición. Así, la observación metalográfica de la sección transversal buscó detectar también este bandeamiento, el cual resultó visible con un ataque químico.

Absolutamente todas las probetas presentaron este bandeamiento, pero el número de subcapas varía entre muestras, encontrándose desde 3 hasta 5 bandas cuya tonalidad en grises cambia de un extremo a otro de la subcapa. De igual manera que en el caso anterior, se usó el analizador de imágenes para medir los espesores de bandeamiento, repitiendo la medición en 3 regiones diferentes de cada subcapa y reportándose el promedio de todas.

Cristalinidad

La cristalinidad del depósito varía desde la condición prácticamente amorfa de los revestimientos tal como se depositan, hasta el casi 100% cristalino de los depósitos tratados térmicamente a 500°C por el tiempo más largo.

Para poder cuantificar la cantidad de fase cristalizada, se acostumbra medir el área bajo la curva de un patrón de difracción de rayos X para la fase de interés [145]; pero esto implica contar con una computadora y un software especializado anexos al difractor. Como este no fue el caso, se decidió medir la cristalinidad de acuerdo al método semi-cuantitativo propuesto por Krishnamoorthy et al. [52] para depósitos de Ni-P. Esta técnica, que se asemeja a la manera de medir la cristalinidad en polímeros, consiste en medir en un patrón de difracción de rayos X la intensidad del pico de níquel tanto en la condición amorfa como en la condición tratada térmicamente, y luego relacionarlas a través de la razón:

$$\% \text{ de Cristalinidad} = 100 \times (ITT - IAMF) / ITT \quad (E12)$$

en donde ITT es la intensidad del pico de Ni en el patrón de difracción de alguna muestra tratada térmicamente e IAMF es la intensidad del pico de Ni en el patrón de difracción del revestimiento tal como se deposita. Para evaluar la cristalinidad de la muestra testigo se usa la misma relación pero se cuantifica la intensidad del pico de Ni respecto al valor base del patrón de difracción (ruido de fondo). Los resultados así obtenidos reflejan principalmente la cristalización de la solución sólida de Ni que va absorbiendo a los otros elementos de la aleación. Para cuantificar una cristalinidad general el procedimiento puede repetirse con los picos de las otras fases que se van formando (Ni₃P o MoNi₄) y agregarle su valoración a la de la solución sólida de níquel.

Estructura

La difracción de rayos X se empleó tanto para identificar las fases presentes como para evidenciar las transformaciones que experimentaron los recubrimientos por efecto de los tratamientos térmicos. Se emplearon secciones de las muestras de 1 cm de ancho, cortadas de las probetas tratadas térmicamente y de la que se encontraba en condición tal como se deposita. Se usaron barridos desde 10 hasta 100° con un tiempo de 3 segundos por paso.

El proceso que se siguió para la identificación de fases está descrito en la bibliografía especializada [145,146]; éste consiste en identificar los tres picos más intensos de un patrón de difracción y en convertir sus valores a una distancia interplanar, para luego identificar la sustancia a un margen de ±0.01 Å con ayuda de un manual de Hanawalt [147,148]. El procedimiento se repite con cada uno de los tres picos y si resulta que uno de ellos es ya de otra sustancia, se deben localizar a su vez sus tres picos de mayor intensidad. Este procedimiento, aunque largo y tedioso, permite identificar con bastante seguridad cada pico dentro de un patrón de difracción.

Dureza

La dureza es una propiedad de control que permite estimar el efecto de los tratamientos térmicos sobre la estructura y las propiedades de los revestimientos. Aunque las normas ASTM [149] establecen el uso de la escala Knoop para este tipo de valoración, la costumbre en el medio (artículos de investigación de publicaciones prestigiosas como Metal Finishing, Thin Solid Films y Surface and Coatings Technology) es la de emplear la escala de microdureza Vickers en carga de 100 g.

La ejecución de estos ensayos se hizo directamente sobre las placas revestidas, escogiéndose 5 puntos (uno central y 4 hacia los extremos) en cada cara y después promediando las 10 mediciones.

Densidad

La norma ASTM B733 [140] establece que si se conoce el área de la pieza expuesta al recubrimiento, el espesor de éste y el peso ganado en la muestra por efecto de la deposición, es posible conocer la densidad aparente del recubrimiento mediante la relación:

$$D = 10 W / (A \times E) \quad (E13)$$

En donde D es la densidad en g/cm^3 , W es la ganancia en peso en mg, A es el área total expuesta en cm^2 y E es el espesor del recubrimiento en micras. Esta relación se empleó para estimar la densidad del depósito en una serie de 11 probetas tomadas al azar.

Adherencia

La norma ASTM B571 [150] recomienda las pruebas de doblado y de choque térmico como ensayos cualitativos suficientemente descriptivos para evaluar con seguridad la adherencia de un revestimiento de Ni-P sobre un sustrato de acero. Para este caso, una muestra de revestimiento en condición tal como se deposita se sujetó en un tornillo de banco y de le dio un doblado de 90° . Después se observó la zona de doblado a simple vista, con lupa y en el microscopio electrónico. Para la prueba de choque térmico, la muestra en condición tal como se deposita se calentó a 220°C y después se templó en agua, observándose finalmente si había algún tipo de daño en el revestimiento.

Resistencia a la corrosión

La valoración de la corrosión se realizó con la prueba de la resistencia a la polarización, también llamada de polarización lineal. En ella la medida de la resistencia a la polarización se lleva a cabo mediante un barrido de potencial en un intervalo muy cercano al potencial libre de corrosión E_{corr} ($\pm 20\text{mV}$). La corriente resultante se grafica en el eje de las abscisas contra el potencial, según recomienda la norma ASTM G3 [152], en donde la pendiente es la resistencia a la polarización, como se observa en la siguiente figura:

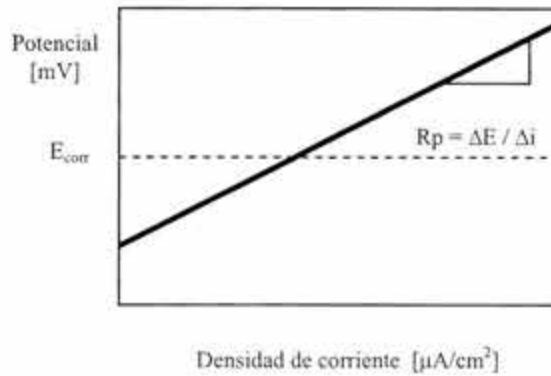


Figura 3.3 Gráfica de polarización lineal

La densidad de corriente de corrosión se calcula mediante la relación [153]:

$$i_{\text{corr}} = \beta_A \beta_C / 2.3(\beta_A + \beta_C) R_p \quad (\text{E14})$$

con:

i_{corr} la densidad de corriente de corrosión, en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

R_p la resistencia de polarización, en Ωcm^2

β_A y β_C las pendientes de Tafel en las extrapolaciones anódica y catódica respectivamente

Para medir la resistencia a la corrosión en el depósito Ni-P-Mo, las probetas planas se montaron en frío en resina epóxica transparente junto con un tornillo de acero galvanizado para asegurar la conductividad eléctrica hacia el circuito de corrosión. La figura 3.5 ilustra este montaje:

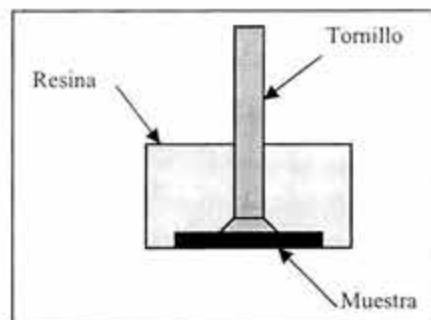


Figura 3.4 Montaje de las probetas para la prueba de corrosión

La celda de corrosión se creó sumergiendo en el electrolito a un electrodo de referencia de calomel saturado, un electrodo auxiliar de grafito de alta densidad y al electrodo de trabajo (la probeta), todos conectados a sus respectivas terminales en el electrómetro del potencióstato.

Los electrolitos fueron soluciones al 5, 10 y 20% de HCl, a temperatura ambiente. Esta selección obedeció al deseo de probar el revestimiento en ambientes similares a los de su desempeño industrial, pues las aleaciones de Ni-Mo se usan preferentemente para el manejo de ácido clorhídrico [108, 110].

Se siguieron las recomendaciones de la norma ASTM G59 [153] de usar 150 ml de electrolito y de registrar el potencial libre de corrosión E_{corr} al menos 5 min después de haber sumergido la probeta en la solución para darle oportunidad de estabilizarse. Las pendientes de Tafel se calcularon mediante una extrapolación lineal de las porciones anódica y catódica de la curva de polarización y la intersección de ambas líneas proporcionó los valores de E_{corr} y de i_{corr} . Con estos datos y con ayuda del software Softcorr II M352 se determinaron los valores de la resistencia de polarización R_p ; finalmente se determinó la velocidad de corrosión V_{corr} con la ecuación E15.

La velocidad de corrosión V_{corr} se calculó con la siguiente ecuación que se establece en la norma ASTM G102 [154]:

$$V_{corr} = K_i i_{corr} PE / \rho \quad (E15)$$

En donde:

V_{corr} es la velocidad de corrosión dada en mm/año

K_i es una constante que vale 3.27×10^{-3} mm g/ μ A cm año

ρ es la densidad del revestimiento, en g/cm³

i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, en μ A/cm²

PE es el peso equivalente de la aleación del depósito

El peso equivalente del recubrimiento se determinó a su vez con la relación [154]:

$$PE = 1 / (\sum n_i f_i / W_i) \quad (E16)$$

con

PE el peso equivalente de toda la aleación

n_i la valencia del i -ésimo elemento en la aleación

f_i la fracción masa del i -ésimo elemento en la aleación

W_i la masa atómica del i -ésimo elemento en la aleación

La medición de la velocidad de corrosión mediante las técnicas de Tafel y de resistencia a la polarización es una práctica comúnmente aceptada en el medio científico e inclusive su metodología ha sido incorporada por la ASTM [155]. Sin embargo, para algunos la confiabilidad de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas para la medición de la

corrosión es cuestionable [156] debido a que su reproducibilidad es muy sensible no sólo a las condiciones de prueba (temperatura, concentración del electrolito, velocidad de barrido) sino también a la forma, extensión y características del daño por corrosión producido por el propio ensayo en la superficie de evaluación.

A pesar de lo anterior, la prueba de polarización lineal se acepta generalmente como ensayo estándar para la medición de la velocidad *instantánea* de corrosión, debido a que es un experimento rápido (dura menos de 10 minutos) en el que se supone que el potencial aplicado, al ser muy pequeño, no afecta considerablemente a la superficie de la muestra. Aun así, no siempre es posible repetir el ensayo sobre la misma probeta –especialmente si el electrolito es muy agresivo- ya que el daño superficial y/o los productos de corrosión que se forman durante el proceso eventualmente pueden provocar desviaciones óhmicas apreciables en la resistencia de polarización. Experimentalmente también puede suceder que las extrapolaciones de las pendientes de Tafel no se intersecten sobre E_{corr} debido a que el barrido de potencial es muy pequeño, por lo que el valor de i_{corr} puede desviarse o quedar sujeto a interpretación.

4
RESULTADOS

*It is better to know some of the questions
than all of the answers.*
James Thurber

*Si ya sabes el resultado de lo que vas a hacer,
¿qué caso tiene hacerlo?*
Pau Picasso

4.1 Desarrollo del baño de Ni-P-Mo

4.1.1 Desarrollo del baño base

La preparación de un baño de niquelado químico implica reunir en una misma solución diversas condiciones experimentales que, en ocasiones, suelen ser mutuamente excluyentes, como pudiera ser el tener una velocidad de deposición elevada acompañada de una alta estabilidad del baño. Desde el punto de vista de la preparación de los baños, la presencia de un tercer elemento de deposición, en este caso la sal de molibdeno, incide también en la estabilidad de la solución, la cual puede asegurarse con una manipulación adecuada de los factores operacionales de temperatura, pH y agitación.

Los primeros intentos por lograr una deposición autocatalítica de Ni-P-Mo se basaron en la intención de reproducir primero las recomendaciones de la ASTM [139-140] y luego los resultados de Koiwa et al. [118], pero su elevado costo químico hizo que se desecharan, adoptándose en cambio el trabajo doctoral de Mendoza [134]. En su investigación, Mendoza optimizó la formulación de Koiwa para conseguir varios depósitos amorfos y semi-cristalinos con altos contenidos de P y Mo simultáneamente. Así, la posibilidad de conseguir un depósito amorfo de bajo costo químico inclinó la balanza a favor de una composición basada en citrato de sodio y ácido láctico como complejantes que se acerca a la composición meta buscada en el depósito.

Se procuró seguir al pie de la letra la preparación de Mendoza, pero todos los intentos condujeron a un baño que se descomponía al cabo de pocos minutos de deposición. Por ello, se tuvieron que diseñar tres series sucesivas de pruebas hasta conseguir un baño de niquelado estable, probando modificaciones en las concentraciones de los componentes, reduciendo la velocidad de agitación y cambiando el tipo de agitador, cambiando el buffer, optimizando la rutina de limpieza, acercándose a las relaciones molares óptimas recomendadas por la literatura [10], cambiando el ajustador de pH, incrementando la concentración de plomo y de complejante y creando una rutina de activación superficial con un baño previo de niquelado ácido (pH = 3).

El resultado de las modificaciones anteriores permitió conseguir finalmente un niquelado de color gris claro, semi-brillante, que a simple vista no muestra una gran rugosidad ni presencia de porosidades y que reproduce fielmente los contornos y rayados del sustrato original. A altos aumentos (1600X) es posible apreciar los núcleos globulares de deposición mencionados en la bibliografía [50-52, 131]; también se observa una superficie libre de poros y de grietas. Al cabo de 5 horas de deposición, el baño se mantiene estable permitiendo la deposición de 0.7 a 0.8 gr, en un espesor de recubrimiento promedio de 40 μm que tiene una composición de 9.9–10.4 %P, 5–5.89 %Mo y 0.6–1.87 %O remanente.

Estas pruebas permitieron conseguir la formulación de un baño estable de niquelado, que produce un depósito con composiciones químicas dentro de los valores meta y con un espesor suficiente para soportar las diversas pruebas de dureza, desgaste y corrosión necesarias para la completa caracterización del revestimiento. Esta solución recibió el nombre de baño base; sus características y condiciones de obtención se presentan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Características y Condiciones del baño base

Preparación de la muestra:

- lavado doble con detergente alcalino y estropajo
- enjuague con agua bidestilada y desionizada (BDD)
- limpieza mecánica con lija 220
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en hexano a temperatura ambiente por 45 seg
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en HCl al 20% a temperatura ambiente por 45seg
- enjuague con agua BDD, con alcohol y secado con aire caliente
- inmersión en solución de activación (200 ml H₂O, 4.8 gr NiCl₂ y 22 ml HCl) a temperatura ambiente por 4 min
- inmersión directa en la solución de niquelado químico

Composición del baño:

Agua bidestilada y desionizada	base solvente
Sulfato de níquel [NiSO ₄ · 6H ₂ O]	0.10 M
Hipofosfito de sodio [NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O]	0.25 M
Citrato de sodio [Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O]	0.20 M
Ácido láctico [C ₃ H ₆ O ₃]	0.10 M
Molibdato de sodio [Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O]	0.002 M
Plomo [Pb]	3 ppm

Condiciones de operación:

Temperatura	88 ± 1 °C
Tiempo	5 hr
pH (ajustado con NH ₄ OH)	9.5
Agitación (moderada)	600 rpm
Velocidad de deposición	8.5 µm/hr

Características del depósito:

Composición	9.9 - 10.4 %P 5.0 - 5.89 %Mo 0.6 - 1.67 %O
Espesor	35 - 40 µm
Masa	0.65 - 1.00 gr
Dureza	500 - 600 VHN ₁₀₀
Cristalinidad	semi-cristalino
Apariencia	semi-brillante, sin grietas ni poros
Color	gris metálico

En cuanto a la apariencia y estructura del revestimiento, las siguientes figuras permiten reconocer la evidencia del mecanismo de crecimiento globular de un depósito libre de poros y grietas, que al analizarse bajo rayos X muestra el patrón de difracción de un material semi cristalino base Ni, con presencia de una fase cristalina de MoNiP.

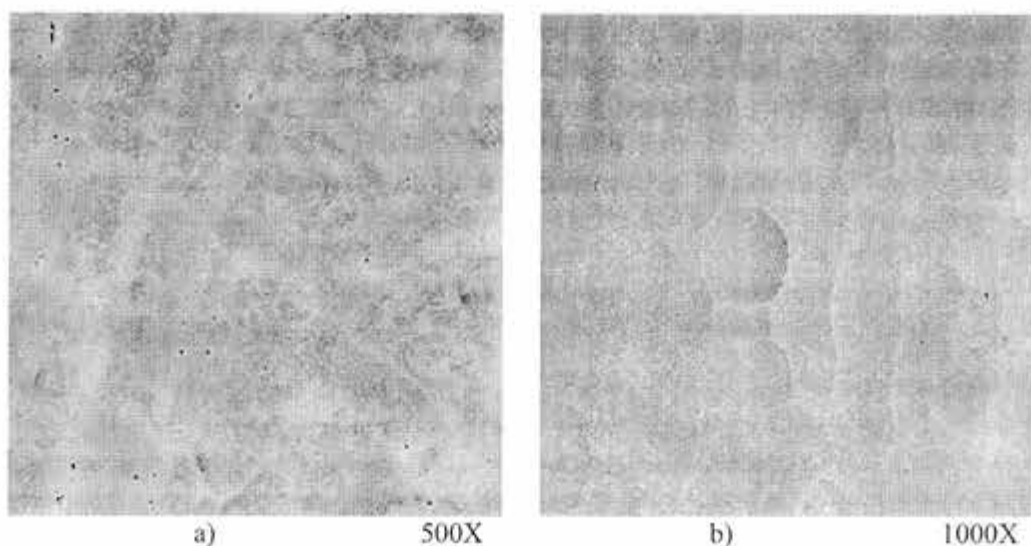


Figura 4.1 Se observa que el revestimiento genera una superficie libre de poros y grietas, con evidencias de su crecimiento globular.

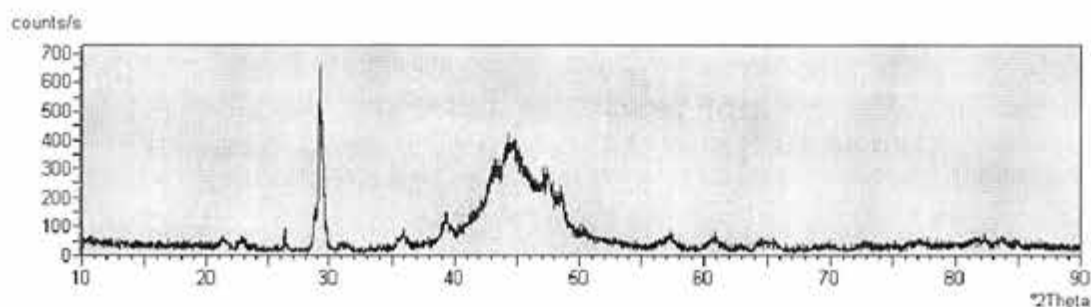


Figura 4.2 El análisis de Rayos X muestra un depósito predominantemente amorfo, con sólo dos máximos, uno muy intenso en 29.13° y otro más amplio pero menos fuerte en 44.46° ; el primero se identifica como una fase cristalina MoNiP en tanto que el segundo indica la presencia del níquel semicristalino que busca orientarse en planos (111).

Si bien la formulación del baño base permite conseguir depósitos con las características meta necesarias para continuar el desarrollo experimental de esta tesis, todavía tiene tres inconvenientes que le restan eficiencia:

- Una baja velocidad de deposición, que ya no puede ser incrementada sin perjudicar la estabilidad del baño.
- Una pérdida de estabilidad por vía mecánica debida al agitador magnético, cuya fricción en el fondo del vaso provoca la nucleación y el crecimiento de un depósito que conduce a la descomposición de la solución. Esto se ha resuelto por el momento con un cambio de vaso cada dos horas.

- Una baja agitación, que ya no puede ser aumentada sin intensificar el fenómeno descrito en el inciso anterior; ello provoca durezas heterogéneas en el revestimiento y la persistencia de nucleación de burbujas de H₂ en sitios preferenciales que no pueden ser eliminadas por la fuerza del flujo y que con el paso del tiempo provocan la formación de “fondos de cráteres” conforme crece el depósito.

4.1.2 Caracterización de los parámetros del baño

Con el fin de comprender mejor el comportamiento del baño base y de los factores que influyen en su delicado equilibrio, se desarrolló un diseño experimental de Taguchi tendiente a identificar el efecto de los diferentes parámetros de proceso en el producto final.

Según Lochner y Matar [136] el diseño de parámetros de Taguchi (TPD) busca encontrar los valores nominales para los factores controlables de un proceso, de modo que se logre el desempeño máximo con la mínima susceptibilidad a los factores que no pueden ser controlados y que reciben el nombre de ruido. Esto permite que aun sin conocer la magnitud de las interacciones entre los factores de control, se puede estar seguro de que éstas no afectan a la respuesta del procedimiento a optimizar.

Este diseño de experimentos consiste en la introducción deliberada de cambios en los factores de proceso a fin de evaluar sus efectos sobre la respuesta estudiada, lo que permite conocer de mejor manera el sistema a tratar. Este tipo de experimentación permite disminuir la variabilidad del proceso, identificando los factores que la afectan directamente y hallando los niveles que proporcionan una respuesta óptima de las características buscadas, con el menor número de ensayos posible.

Para estudiar el efecto que tienen las variables principales de proceso en el comportamiento y estabilidad del baño base, se seleccionó un TPD en donde los factores de salida son 4 características fundamentales del depósito:

Tabla 4.2 Factores de señal

Señal	Característica
S1	% P
S2	% Mo
S3	Dureza
S4	Espesor

La selección de las variables de control y de ruido fue más difícil de definir pues en esta etapa se involucran muchos más parámetros de proceso tanto composicionales (fuentes de Ni y de Mo, reductor, complejante, acelerador y estabilizador) como de condiciones de operación (temperatura, tiempo, pH y agitación). Finalmente, con base en la revisión bibliográfica [10, 113, 118, 121, 122, 126] y en los resultados obtenidos en los experimentos preliminares, se optó por escoger como los factores de Control a las variables químicas que intervienen directamente en la modelación del mecanismo de deposición mencionado más arriba en las reacciones R47 a R58, en tanto que para el factor de Ruido se escogió al ácido láctico de los resultados reportados por Mendoza [134].

Tabla 4.3 Factores de control y de ruido

Factor	Componente	Papel	Niveles de Estudio*		
			1	2	3
De Control					
A	molibdato	fuelle de Mo	0.0015	0.0020	0.0025
B	hipofosfito	reductor	0.20	0.25	0.30
C	citrate	complejante	0.10	0.20	0.25
D	níquel	fuelle de Ni	0.05	0.10	0.15
De Ruido					
R	A. láctico	acelerador	0.05	0.10	0.15

* Todas las concentraciones en mol/lit

Para estudiar la interrelación de los factores anteriores, se diseñó un arreglo ortogonal de 27 experimentos que se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 4.4 Arreglo ortogonal de experimentos

Exp.	Factores de Control				Factor de Ruido		
	A	B	C	D	R1	R2	R2
1	1	1	1	1	1	2	3
2	1	2	2	2	4	5	6
3	1	3	3	3	7	8	9
4	2	1	2	3	10	11	12
5	2	2	3	1	13	14	15
6	2	3	1	2	16	17	18
7	3	1	3	2	19	20	21
8	3	2	1	3	22	23	24
9	3	3	2	1	25	26	27

El análisis de resultados se hizo con ayuda del software de manejo estadístico ANOVA™ versión 2.2, que permite conocer qué niveles de cada factor producen el efecto más notorio en los factores de salida. Este programa crea una relación de desempeño señal/ruido (S/N) que permite medir el valor medio del factor a optimizar y de su variación. De esta manera se pueden identificar los factores que afectan más a la respuesta, así como el porcentaje de contribución de cada uno (a mayor valor de S/N, menor es la variación y la contribución de ese factor en la señal de salida, es decir que el nivel óptimo de un factor es el que da el valor más alto en la relación S/N).

Se incluye también un análisis de varianza para estudiar con más detalle el efecto de los diferentes factores en las señales de salida. Las variables que se manejan son:

- DF grados de libertad, número de parámetros independientes asociados al arreglo matricial o al factor que se analiza
- SS suma de cuadrados
- SS' suma de cuadrados recalculada con los factores de mayor contribución
- MS media de los cuadrados
- F relación de Fisher para los factores de mayor contribución
- PC porcentaje de contribución del factor
- e error

Efecto Sobre S1: %P en el depósito

Tabla 4.5 Resultados experimentales del %P en el revestimiento

Experimento	% P	Experimento	% P
1	6.8	15	7.0
2	6.7	16	11.4
3	4.5	17	8.9
4	13.3	18	9.2
5	5.2	19	6.2
6	4.8	20	6.8
7	6.4	21	3.5
8	12.5	22	4.8
9	10.7	23	1.8
10	4.2	24	1.9
11	3.2	25	9.1
12	3.1	26	10.8
13	8.5	27	8.0
14	9.4	-	-

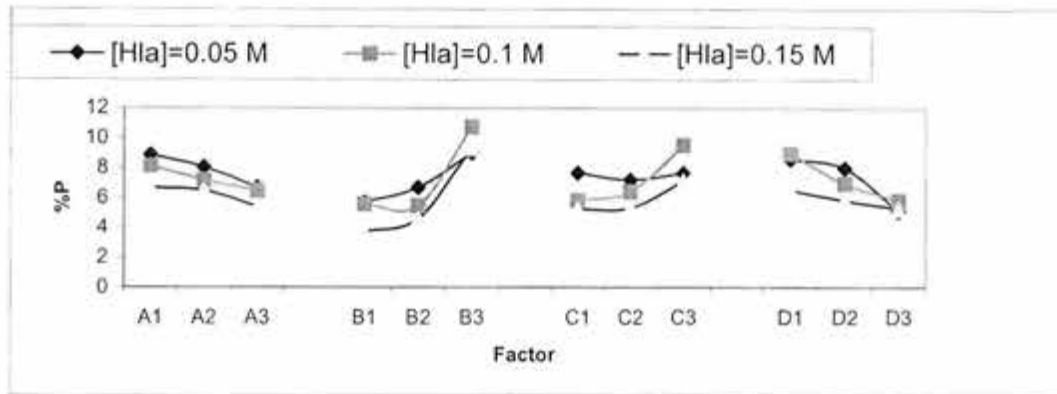
Tabla 4.6 Análisis de varianza para el %P en el revestimiento

Factor	DF	SS	MS	F	SS'	PC
A	2	17.38	8.69	-	-	-
B	2	55.55	27.77	3.95	41.50	34.90
C	2	10.71	5.36	-	-	-
D	2	35.27	17.63	2.51	21.22	17.85
Total	8	118.91	14.86		118.91	
e	4	28.10	7.02		56.19	

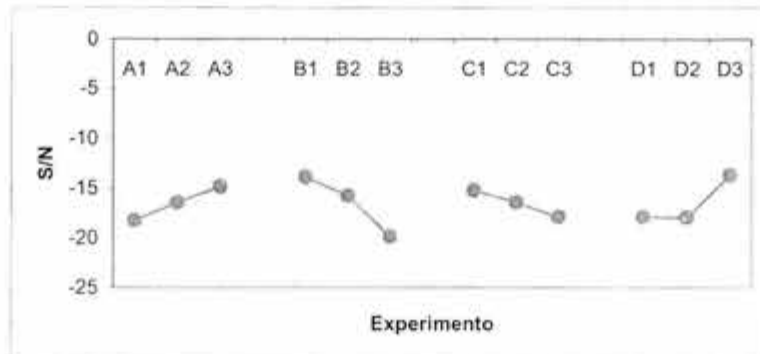
El análisis de varianza permite confirmar que el factor más importante para el contenido de P en el depósito es la concentración de hipofosfito en el baño (PC = 34.9%), o sea, de la fuente de fósforo. El segundo factor en importancia es la concentración de níquel (PC = 17.85%), dado que el P es el reductor de esta especie en la fenomenología de deposición. Esto significa que se necesita de ambos componentes, hipofosfito y sulfato de níquel, para asegurar un alto contenido de fósforo en el recubrimiento, mismo que no podría ser alcanzado eficientemente de faltar la presencia del Ni en el proceso.

El molibdato no tiene un efecto importante en la presencia del P, debido a que las reacciones de deposición de Mo y de P son totalmente independientes una de la otra. Y en cuanto al citrato, éste es un aditivo que se agrega para apoyar la reducción de las especies metálicas, no del fósforo, por ello su efecto es prácticamente nulo.

Gráficamente se aprecia lo siguiente:



Gráfica 4.1 Efecto de los factores y el ruido en el %P



Gráfica 4.2 Relación S/N para el %P

Las dos gráficas anteriores permiten inferir que los factores que mayormente contribuyen a la variación en %P del depósito son el ácido láctico (ruido) y el hipofosfito:

- la concentración de molibdato (Factor A) no se ve afectada por el ruido ya que las líneas en la gráfica 1 son prácticamente paralelas,
- el comportamiento del Factor B indica que a mayor concentración de hipofosfito en el baño, mayor es el contenido de P en el recubrimiento,
- el comportamiento del Factor C indica que el ruido no tiene mucha influencia sobre la concentración de citrato,
- para el Factor D se observa que a menores concentraciones de ácido láctico, mejor es la señal de respuesta.

Así, la combinación óptima de valores en el baño para mantener alta y estable la concentración de fósforo en el depósito es:

Factor A (molibdato) = 0.0025 M

Factor B (hipofosfito) = 0.20 M

Factor C (citrato) = 0.10 M
 Factor D (níquel) = 0.15 M
 Factor R (a.láctico) = 0.05 M

Efecto Sobre S2: %Mo en el depósito

Tabla 4.7 Resultados experimentales del %Mo en el Recubrimiento

Experimento	% Mo	Experimento	% Mo
1	4.3	15	2.2
2	4.1	16	3.6
3	2.9	17	3.9
4	0.6	18	6.7
5	2.7	19	11.9
6	2.8	20	12.4
7	3.0	21	6.1
8	1.2	22	6.3
9	0.08	23	6.3
10	5.4	24	5.5
11	4.1	25	9.3
12	4.7	26	7.6
13	4.2	27	5.1
14	5.6	-	-

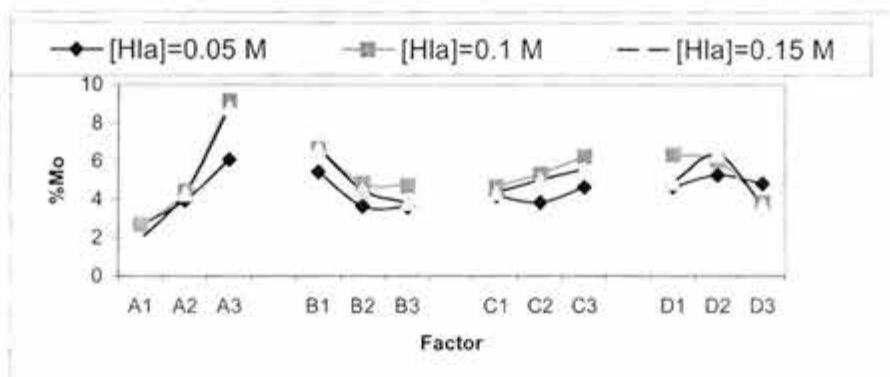
Tabla 4.8 Análisis de varianza para el %Mo en el recubrimiento

Factor	DF	SS	MS	F	SS'	PC
A	2	600.16	300.08	7.52	520.36	50.77
B	2	201.32	100.66	2.52	121.52	11.86
C	2	79.80	39.90	-	-	-
D	2	143.66	71.83	1.8	63.85	6.23
Total	8	1024.94	128.12		1024.94	
e	4	79.80	39.90		319.21	

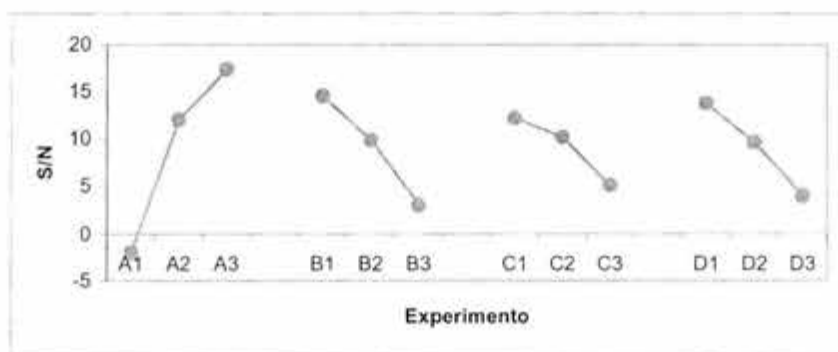
El análisis de varianza permite confirmar que el %Mo en el depósito depende de la presencia de molibdato en la solución (PC = 50.77%), que es la fuente del metal para la reducción. El segundo factor en importancia es, sorprendentemente, la presencia de hipofosfito en el baño (PC = 11.86%) que está demostrando un efecto reductor importante para el molibdeno que no se menciona en la bibliografía. El complejante de citrato no tiene

peso en el resultado final. Finalmente, la influencia del níquel (PC = 6.23%) no debe pasarse por alto pues hay que recordar que es el metal inductor para la deposición del Mo, lo que viene a confirmar que sin la presencia del Ni, el Mo no puede depositarse.

Gráficamente se observa que:



Gráfica 4.3 Efecto de los factores y del ruido en el %Mo



Gráfica 4.4 Relación S/N para el %Mo

De las gráficas anteriores se concluye que el ruido y la concentración de molibdato en el baño son los factores que mayormente contribuyen sobre la variable de respuesta, en menor medida lo hacen el hipofosfito y el sulfato de níquel en tanto que el citrato no incide en la respuesta:

- a mayor concentración de molibdato en el baño (Factor A), mayor es el contenido de Mo en el depósito,
- para el Factor B, se reduce la presencia de fósforo en el depósito conforme se incrementa la del molibdeno,
- las curvas del Factor C muestran un marcado paralelismo, lo que indica que el ruido no afecta mucho a esta respuesta,
- para el Factor D se aprecia de nuevo que a menores contenidos de ácido láctico, mejor es la respuesta.

Así, la combinación óptima de valores en el baño para mantener el %Mo del depósito en sus valores meta y con poca variación es:

Factor A (molibdato) = 0.0025 M

Factor B (hipofosfito) = 0.20 M

Factor C (citrato) = 0.10 M

Factor D (níquel) = 0.05 M

Factor R (a.láctico) = 0.10 M

Efecto Sobre S3: Dureza del revestimiento (en condición tal como se deposita)

Tabla 4.9 Resultados experimentales de dureza

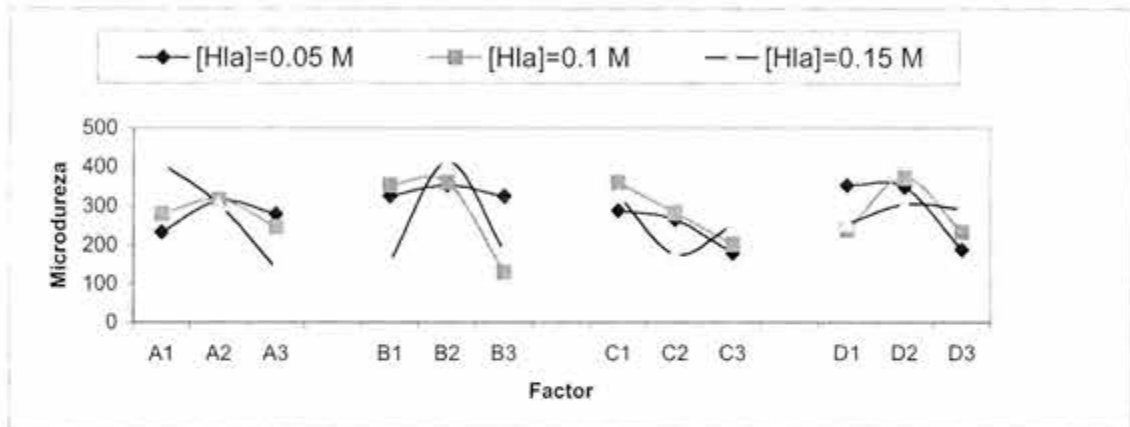
Experimento	Dureza VHN ₁₀₀	Experimento	Dureza VHN ₁₀₀
1	467.5	15	442.5
2	467.1	16	422.2
3	472.6	17	402.9
4	464.3	18	516.0
5	540.8	19	364.9
6	538.4	20	397.2
7	498.3	21	399.3
8	475.6	22	403.1
9	453.9	23	425.4
10	431.6	24	436.7
11	411.9	25	550.7
12	463.6	26	320.6
13	344.1	27	379.5
14	326.3	-	-

Tabla 4.10 Análisis de varianza para la dureza del depósito

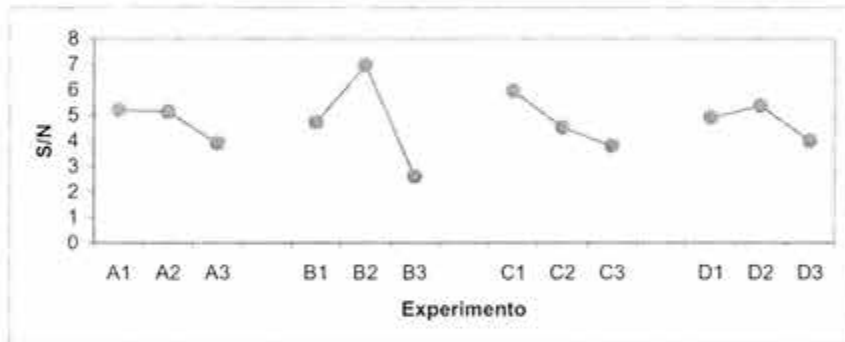
Factor	DF	SS	MS	F	SS'	PC
A	2	0.92	0.46	1.64	0.76	10.51
B	2	2.59	1.29	4.60	2.04	28.20
C	2	0.18	0.09	-	-	-
D	2	3.53	1.77	6.32	2.98	41.28
Total	8	7.23	0.90		7.23	
e	4	1.1	0.28		1.45	

Los resultados de este análisis de varianza son consistentes con lo que cabría esperar para el origen de la dureza en el revestimiento, en el sentido de que ésta (la dureza) depende de las especies metálicas y del fósforo que integran su composición, quedando su influencia en proporción a como se encuentran presentes. El citrato, agregado como complejante, no pasa a formar parte de la composición del depósito, por lo que no tendrá influencia en su dureza final.

Gráficamente se tiene:



Gráfica 4.5 Efecto de los factores y el ruido en la dureza



Gráfica 4.6 Relación S/N para la dureza

De las gráficas anteriores se puede observar que prácticamente todos los factores influyen en la dureza final del depósito, especialmente el ruido:

- para el Factor A se aprecia que concentraciones bajas de molibdato proporcionan mejores valores de dureza,
- para el Factor B se observa que los valores medios de concentración de hipofosfito en el baño ayudan a alcanzar una mejor dureza,
- el Factor C debe estar en menores proporciones para conseguir mayor dureza,
- los valores medios del Factor D permiten alcanzar una mayor dureza.

Así, la combinación óptima de valores en el baño para incrementar la dureza del depósito y reducir su variación es:

Factor A (molibdato) = 0.0015 M

Factor B (hipofosfito) = 0.25 M

Factor C (citrato) = 0.10 M

Factor D (níquel) = 0.10 M

Factor R (a.láctico) = 0.10-0.15 M

Efecto Sobre S4: Espesor del depósito

Tabla 4.11 Resultados experimentales de los espesores

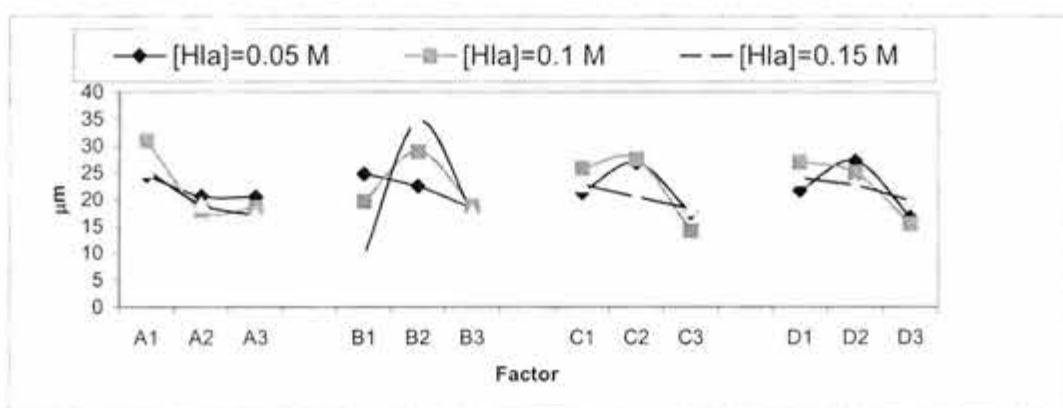
Experimento	Espesor [μm]	Experimento	Espesor [μm]
1	26.6	15	35.8
2	35.9	16	21.8
3	25.2	17	22.7
4	35.5	18	18.9
5	48.7	19	24.3
6	36.7	20	9.8
7	11.5	21	24.3
8	12.0	22	15.3
9	24.8	23	23.0
10	26.7	24	32.6
11	23.2	25	22.1
12	12.8	26	28.8
13	18.3	27	17.9
14	20.3	-	-

Tabla 4.12 Análisis de varianza para el espesor del depósito

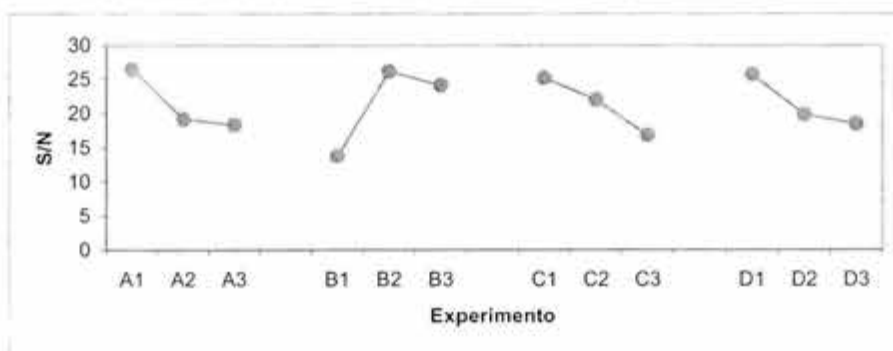
Factor	DF	SS	MS	F	SS'	PC
A	2	15.8	7.9	1.33		22.80
B	2	25.09	12.55	2.11		36.20
C	2	11.87	5.93	1.00		17.12
D	2	16.55	8.28	1.40		23.87
Total	8	69.31	8.66			
e	4	8.87	5.93			

En este análisis de varianza resulta más difícil que en los casos anteriores marcar claramente una frontera entre los valores que sí juegan un papel de influencia y los que no, pues en la columna F no hay una gran diferencia entre ellos. El más bajo corresponde al factor C (citrato), pero representa casi el 50% del valor más alto, por lo que en esta sección se puede considerar que los 4 factores tienen una influencia directa en el espesor del recubrimiento, siendo el hipofosfito el que, como agente reductor, juega el papel más importante (PC = 36,2%) para asegurar la participación de las especies metálicas. De esta manera, se puede ver que el efecto del citrato es significativa también y su porcentaje de contribución (17%), aunque pequeño, no puede dejarse de lado ya que sirve de apoyo para que el Mo y el Ni puedan depositarse.

En forma gráfica se tiene que:



Gráfica 4.7 Efecto de los factores y del ruido en el espesor del depósito



Gráfica 4.8 Relación S/N para el espesor del depósito

De estas dos últimas gráficas se deduce que el factor que más influye en el espesor del depósito –y por extensión, en la velocidad de posición– es el hipofosfito, seguido del molibdato y del citrato; aparentemente, el que menos contribuye a incrementar la respuesta del sistema es el Factor D:

- a menor concentración de molibdato en el baño (Factor A), se alcanza un mayor espesor de recubrimiento y una velocidad de deposición más elevada,
- la concentración media del Factor B contribuye a elevar la velocidad de deposición,
- la concentración media de citrato (Factor C) ayuda a mejorar el espesor del depósito; un aumento en este factor lleva a una reducción marcada en la velocidad,
- de igual manera, una concentración media o baja de níquel en el baño (Factor D) mejora la velocidad de deposición y el espesor del revestimiento.

Así, la combinación óptima de valores en el baño para incrementar el espesor del recubrimiento y la velocidad de deposición es:

Factor A (molibdato) = 0.0015 M

Factor B (hipofosfito) = 0.25 M

Factor C (citrato) = 0.10 M

Factor D (níquel) = 0.05 M

Factor R (a.láctico) = 0.10 M

Finalmente, en la siguiente tabla se presenta un cuadro comparativo de las composiciones óptimas requeridas para el control de cada factor y de la composición base original:

Tabla 4.13 Comparativo de composiciones*

Componente	Baño base	Baño óptimo para controlar:			
		%P	%Mo	Dureza	Espesor
Molibdato	0.002	0.0025	0.0025	0.0015	0.0015
Hipofosfito	0.25	0.20	0.20	0.25	0.25
Citrato	0.20	0.10	0.10	0.10	0.10
Níquel	0.10	0.15	0.05	0.10	0.05
A. láctico	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10

* Todas las concentraciones en mol/lit

A partir de las composiciones anteriores se concluye que el Baño Base tiene:

- Un contenido de molibdato de sodio medio (0.002 M), que controla por igual la dureza y la velocidad de deposición al tiempo que no perjudica severamente los contenidos de P y Mo.
- Una composición en hipofosfito de sodio (0.25 M) que beneficia el control de dureza y el espesor del depósito, sin elevar excesivamente el %P en el depósito.
- Una concentración de citrato de sodio (0.2 M) al doble de la que se necesita para optimizar cualquier resultado.
- Un contenido de sulfato de níquel (0.1 M) que está ligeramente por arriba del valor medio necesario, lo que beneficia a la dureza y al contenido de P.
- Una concentración de ácido láctico (0.1 M) adecuada para un buen control de velocidad, de dureza y de %Mo.

4.2 Caracterización del depósito de Ni-P-Mo

4.2.1 Composición nominal

Con la información del baño base optimizado, se realizó una nueva serie de deposiciones que generaron las probetas para las diversas pruebas de caracterización estructural.

A cada probeta se le hizo un análisis químico con microsonda para medir su composición química; ésta se muestra a continuación en la tabla 4.14:

Tabla 4.14 Composición química nominal de los depósitos de Ni-P-Mo

Elemento	Valor Min.	Valor Max.
Molibdeno	3.4 %	8.3 %
Fósforo	9 %	11.2 %
Oxígeno	0.06 %	0.9 %
Níquel	79.6 %	87.5 %

La composición promedio puede establecerse en:

Mo	=	5.8 %
P	=	10.1 %
O	=	0.5 %
Ni	=	83.5 %

misma que se acerca satisfactoriamente a los valores meta establecidos para este estudio. La presencia del oxígeno se explica en términos de un remanente de MoO_4 que no alcanzó a reducirse completamente.

4.2.2 Apariencia

Macroscópica

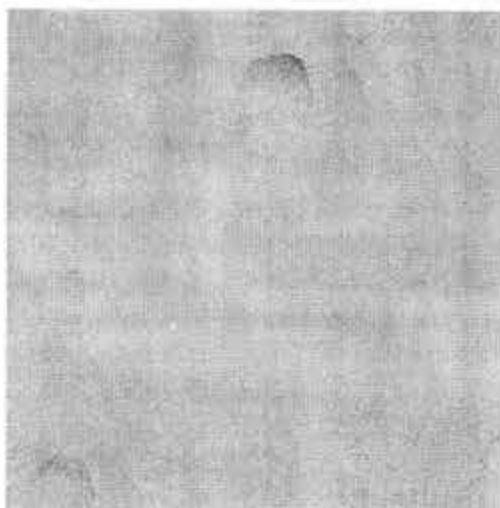
La apariencia macroscópica es la de un recubrimiento gris metálico semi brillante, de superficie lisa, aunque en algunos casos, la parte inferior de la muestra parece una cáscara de naranja debido a los fondos de cráter que dejó la nucleación de hidrógeno. A simple vista o a lupa de bajos aumentos no se distinguen poros ni grietas. Por el contrario, el revestimiento parece compacto, continuo y adherente, reproduciendo fielmente las irregularidades del sustrato de acero. Tampoco hay ampollas ni desprendimientos.

Como observación especial es de notar que el color siempre luce de un gris claro con apariencia 100% metálica, que no se modifica con los cambios composicionales del depósito. Por su parte, el brillo depende fuertemente de la calidad superficial inicial del sustrato. Si éste es liso y limpio, el revestimiento resultante es muy brillante, prácticamente con calidad de espejo (como de pulimento en paño con alúmina de 0.3 μm), pero si posee rayados o manchas, el brillo del recubrimiento baja mucho.

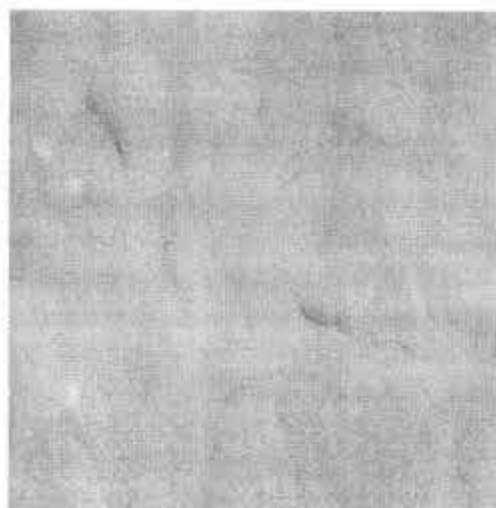
Microscópica

Las siguientes fotomicrografías de microscopía electrónica de barrido muestran el estado superficial de los recubrimientos. En ellas es posible apreciar la estructura típica globular

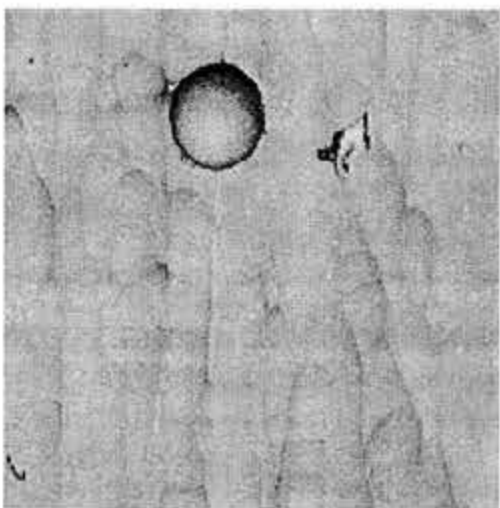
que se describe en la bibliografía, así como el hecho de que el revestimiento es continuo y compacto, sin evidencia de grietas.



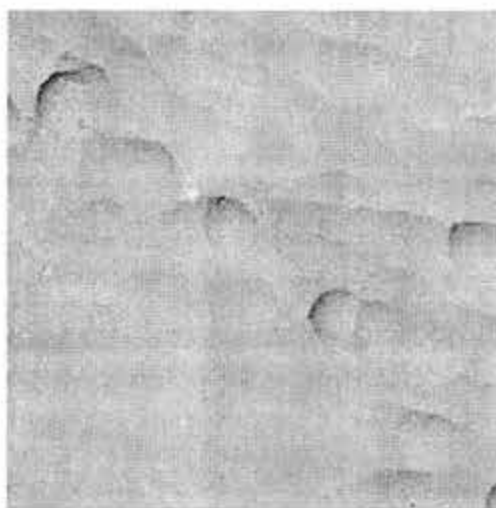
Fotomicrografía 1 – 500X (probeta AL18)



Fotomicrografía 2 – 800X (probeta AL12)

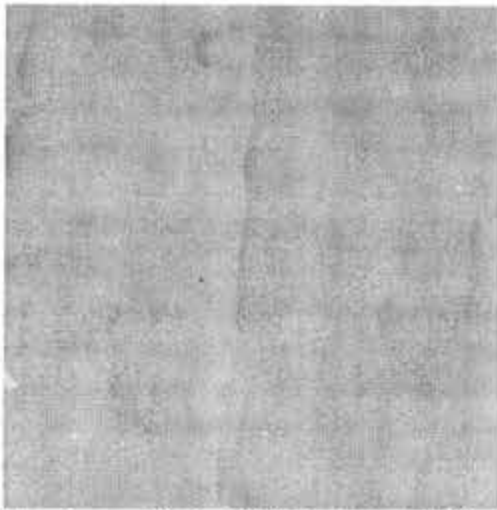


Fotomicrografía 3 – 500X (probeta B3)

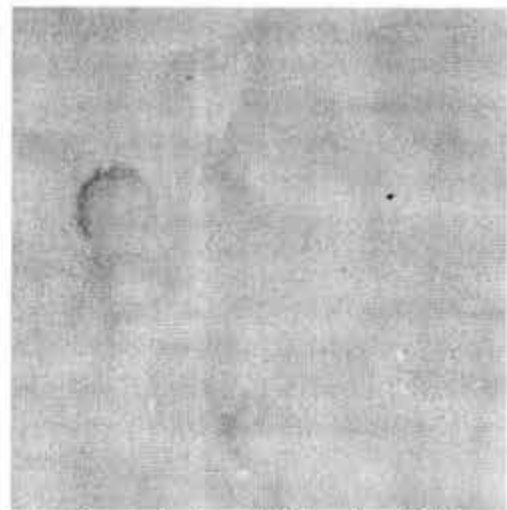


Fotomicrografía 4 – 500X (probeta B17)

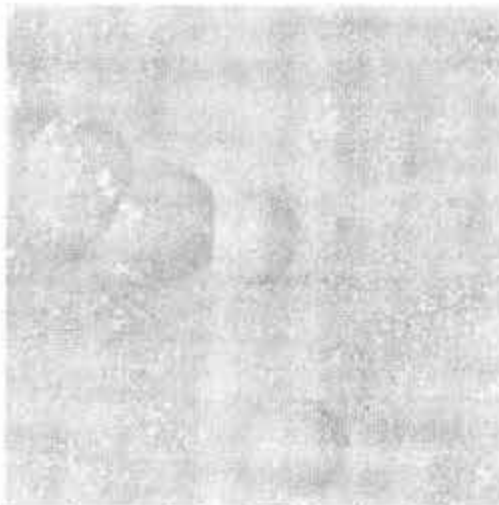
En estas cuatro imágenes es notoria la regularidad de los depósitos. Su estructura consta de glóbulos que crecen unos sobre otros siguiendo una textura axial que es consecuencia del lijado mecánico, dándole una apariencia como de racimo. A mayores aumentos se observa la continuidad del revestimiento y la presencia de pequeñas partículas blancas retenidas identificadas como carbonato de sodio. La fotomicrografía 3 presenta también una partícula oscura de perfil anguloso que se asocia a alguna fase cristalina de MoNiP.



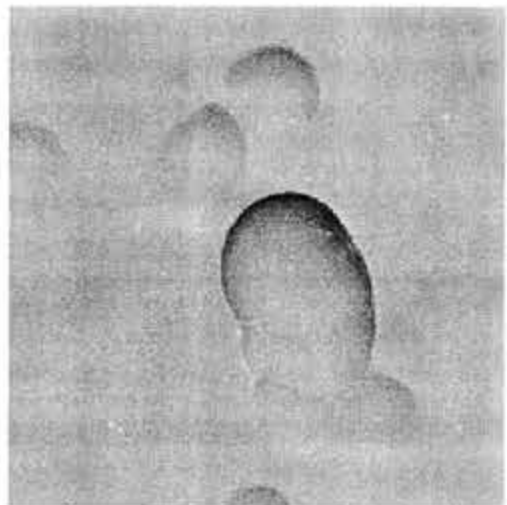
Fotomicrografía 5 – 500X (probeta AL13)



Fotomicrografía 6 – 500X (probeta B15)



Fotomicrografía 7 – 800X (probeta B20)



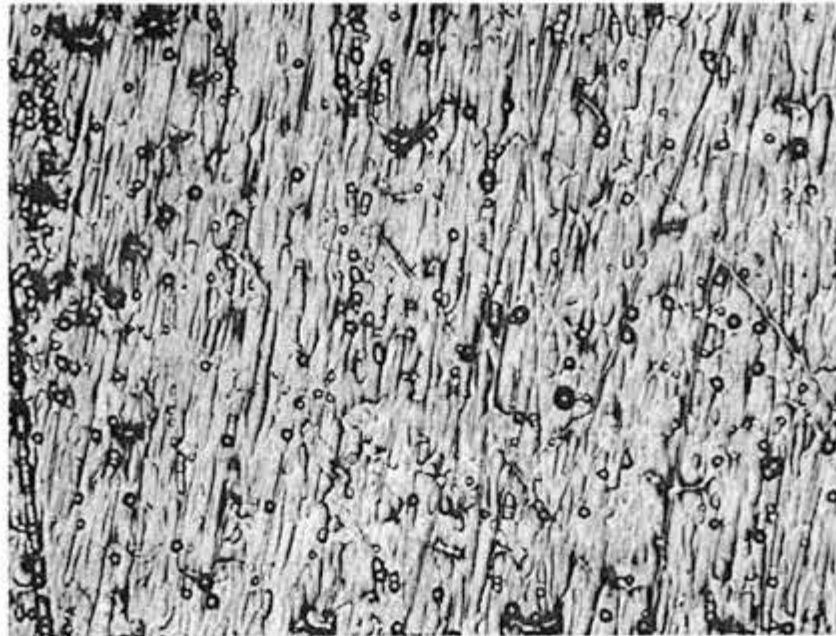
Fotomicrografía 8 – 800X (probeta B11)

De nuevo se aprecian aquí los glóbulos de crecimientos descritos originalmente por Homma et al. [50]. En la imagen 7 es notoria la gran cantidad de partículas blancas de carbonato retenidas en el depósito. Estas partículas pueden tener su origen en una baja destilación del agua empleada para preparar los baños.

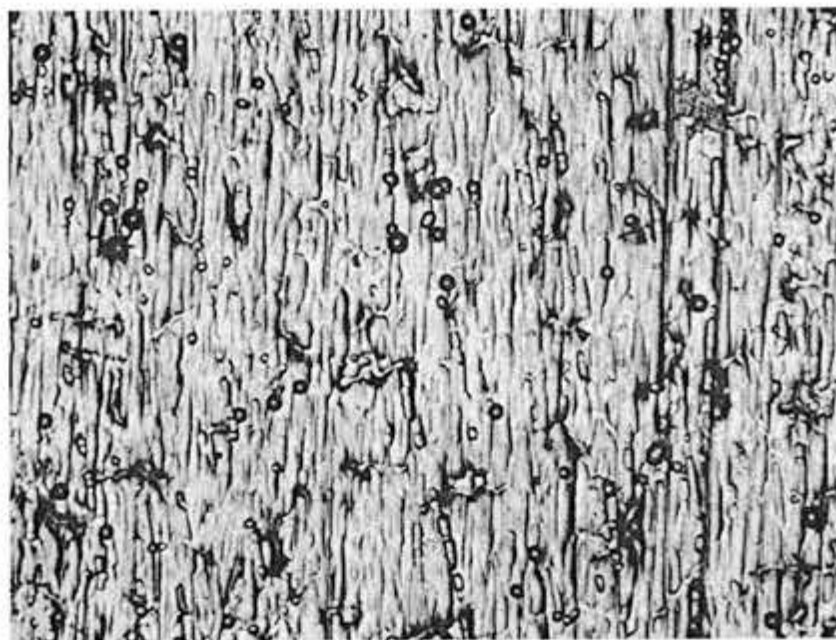
4.2.3 Porosidad

A simple vista o en el microscopio electrónico, los revestimientos parecen no tener ninguna porosidad relevante, pero en un análisis transversal, la mayoría de los depósitos muestran

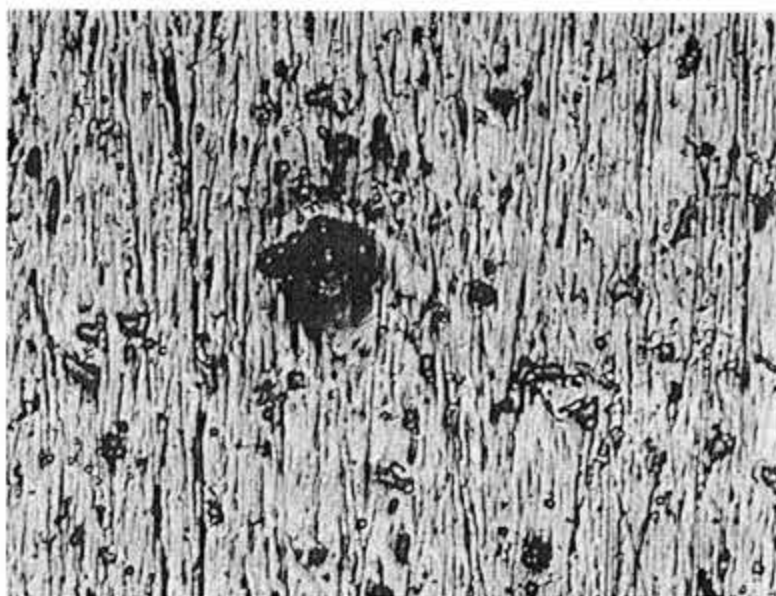
una porosidad evidente. Se concluye en consecuencia que hacia falta un mejor contraste en las observaciones superficiales para revelar la presencia de dichos poros. Este contraste se logró con ayuda de la prueba del ferroxilo recomendada por la norma ASTM [140, 143] en una observación de bajos aumentos.



Fotomicrografía 9 – 40X (probeta B7)



Fotomicrografía 10 – 40X (probeta AL8)



Fotomicrografía 11 – 40X (probeta AL8)

En las tres fotomicrografías anteriores es evidente la presencia abundante de poros sobre toda la superficie del revestimiento. La gran mayoría adopta la forma globular pero en los sitios en los que se formaron varios, se nota una coalescencia que les da una apariencia alargada o arracimada. En la fotomicrografía 11 se observa lo que macroscópicamente se definió como un fondo de cráter. En él, la persistencia de nucleación de las burbujas de hidrógeno provoca una reducción local en el espesor del revestimiento y la formación de un gran poro abierto.

Para valorar la presencia de una porosidad, se pueden usar técnicas cuantitativas de carácter electroquímico, como la de impedancia faradéica [174, 175] o técnicas cualitativas como las que recomienda la ASTM [143, 151]. En el presente estudio se escogieron estas últimas porque proporcionan una medida rápida (aunque aproximada) de la porosidad, sin deteriorar la superficie con productos de reacción que pudieran alterar los posteriores análisis de resistencia a la corrosión. Se recurrió a la norma ASTM B276 [151] la cual contiene parámetros estandarizados para evaluar porosidades, aunque ésta se refiere a carburos cementados. La semejanza en tamaño, forma y distribución con el patrón tipo B facilita su uso para obtener una idea, aunque sea aproximada, del grado de porosidad aparente de los depósitos de Ni-P-Mo.

Según la norma, las porosidades de mayor semejanza por comparación gráfica en una observación a 100X son las de tipo B (moderada cantidad de poros medianos globulares):

a) para 20% de porosidad aparente: $B06 = 1.83 \text{ poros/in}^2 = 0.28 \text{ poros/cm}^2$,

b) para 60% de porosidad aparente: $B08 = 4.66 \text{ poros/in}^2 = 0.72 \text{ poros/cm}^2$.

Por metalografía cuantitativa sobre las fotomicrografías 9 y 10 se cuentan de 80 a 144 poros/fotografía @ 40X, lo que se traduce en 1.66 a 3 poros/cm² @ 40X (considerando los 48 cm² de superficie por fotografía). Convirtiendo la observación a 100X mediante la relación [59]:

$$N_{100X} = (40/100)^2 N_{40X} \quad (E17)$$

en donde N es el número de poros por unidad de superficie a una observación determinada. Esto se traduce en:

$$\text{Porosidad} = 0.26 \text{ a } 0.48 \text{ poros/cm}^2 @ 100X$$

De acuerdo a los estándares de la norma ASTM B276 [151], este resultado corresponde a una porosidad relativa tipo B del 20% o quizá mayor.

4.2.4 Rugosidad

La tabla 4.15 reproduce los resultados de las mediciones de rugosidad en diez depósitos tomados al azar en su condición tal como se depositan.

Puede observarse que existen dos tipos de rugosidad en los revestimientos que son consecuencia de la preparación superficial del sustrato de acero. Al limpiar mecánicamente con lija de grado 220 se produce un rayado suave en el sentido longitudinal de la muestra que actúa como base para la deposición del revestimiento. Éste adopta la textura bidimensional del sustrato, más suave en el sentido longitudinal y mucho más grueso en la dirección perpendicular.

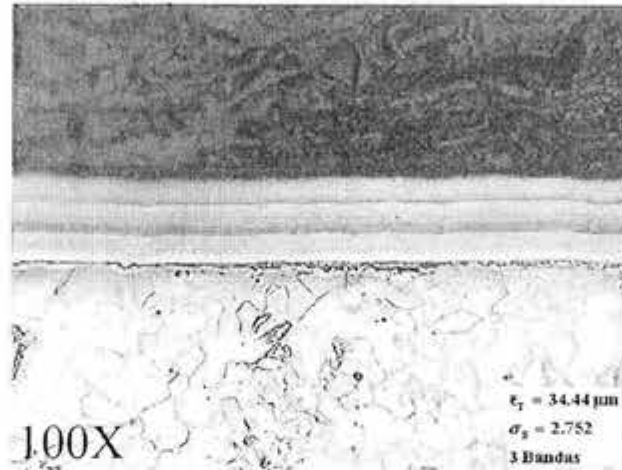
Tabla 4.15 Mediciones de rugosidad superficial

Probeta	Rugosidad Media (Ra)								
	Longitudinal		Media		Transversal		Media		
B3	0.84	0.83	0.69	0.79	1.80	1.23		1.52	
B8	0.48	0.87	0.44	0.60	1.83	1.16	1.13	1.37	
B11	0.91	0.96		0.94	1.45	1.75	1.33	1.51	
B15	0.53	0.71	0.69	0.64	1.29	1.11	1.22	1.21	
B16	0.67	0.60	0.61	0.63	1.47	1.63	1.93	1.68	
B20	0.77	0.78		0.78	1.29	1.05	1.33	1.22	
AL10	0.16	0.21		0.19	1.50	1.71	1.48	1.56	
AL12	0.54	0.62	0.40	0.52	1.95	1.89	1.79	1.88	
AL14	0.68	0.87	0.54	0.70	1.44	1.21	1.35	1.33	
AL18	0.82	0.48	0.72	0.67	1.65	1.73	1.15	1.51	
Promedio	Longitudinal			0.64	± 0.20	Transversal		1.48	± 0.21
Probeta	Altura de Rugosidad Máxima (Rt)								
	Longitudinal		Media		Transversal		Media		
B3	6.20	7.60	5.10	6.30	10.10	8.40		9.25	
B8	2.80	4.90	2.50	3.40	11.70	9.40	9.10	10.07	
B11	4.60	4.70		4.65	8.00	8.50	9.60	8.70	
B15	2.80	3.00	3.70	3.17	7.80	9.70	6.00	7.83	
B16	3.60	4.20	4.80	4.20	9.10	8.90	12.60	10.20	
B20	4.60	5.60		5.10	7.70	9.40	8.70	8.60	
AL10	2.40	1.80		2.10	8.70	7.40	6.60	7.57	
AL12	3.30	4.40	4.20	3.97	4.30	5.30	6.30	5.30	
AL14	4.10	4.70	3.90	4.23	7.20	10.40	8.30	8.63	
AL18	5.80	5.00	4.80	5.20	12.00	10.90	7.60	10.17	
Promedio	Longitudinal			4.23	± 1.18	Transversal		8.63	± 1.50

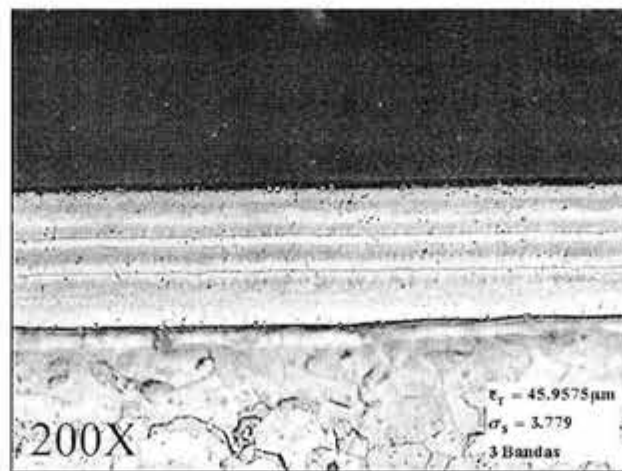
Todos los valores de rugosidad en μm

4.2.5 Espesor

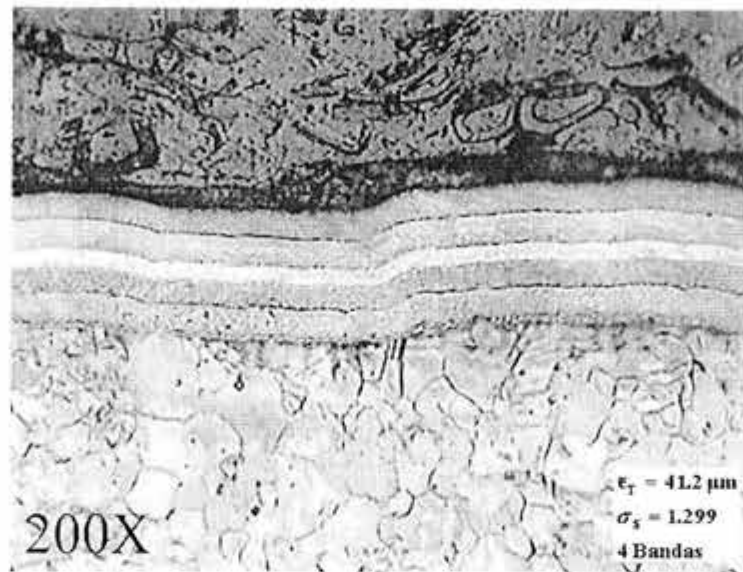
La medición del espesor de capa se llevó a cabo mediante la observación en sección transversal, empleando un microscopio óptico y el analizador de imágenes Image-Pro. A continuación se incluyen algunas fotomicrografías de estas secciones y en la parte final se presenta una tabla (Tabla 4.16) con los resultados de todas las mediciones.



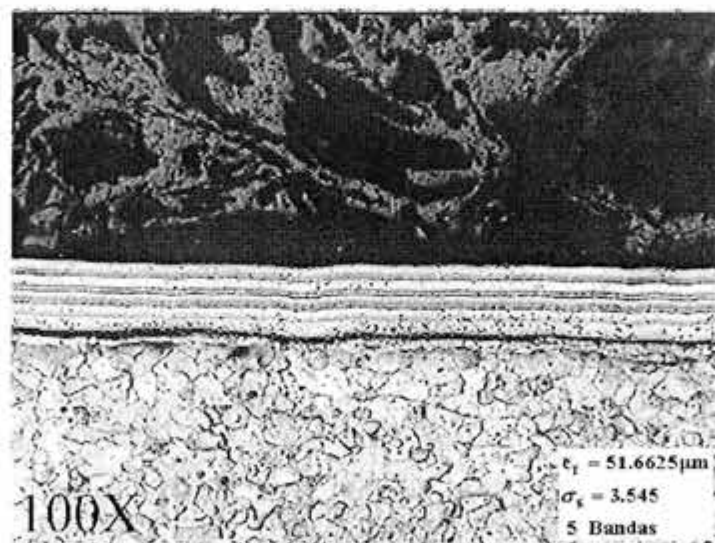
Fotomicrografía 12 – 100X (Probeta AL12): En la parte baja se aprecia una zona gris brillante de los granos de ferrita en el acero AISI 1018 del sustrato y en la parte de arriba una región oscura del encapsulado de baquelita. La región central es el revestimiento de Ni-P-Mo que muestra un bandeamiento de 3 subcapas de anchura regular, en las cuales se aprecia un cambio de coloración. El depósito es homogéneo y continuo, con unos cuantos puntos de porosidad en las capas intermedia y baja.



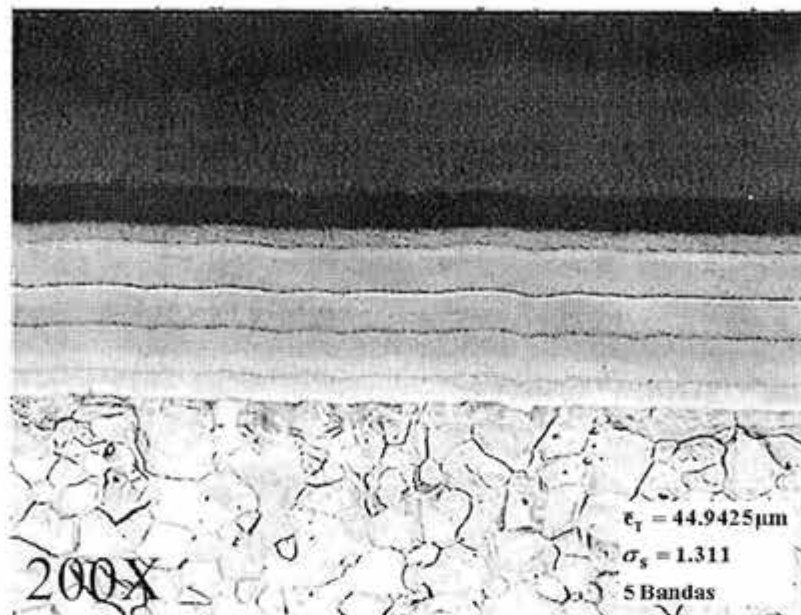
Fotomicrografía 13 – 200X (probeta AL13): El recubrimiento Ni-P-Mo está compuesto por tres subcapas de deposición, la inferior mucho más ancha que las otras dos. Aunque es muy regular en su espesor y no contiene discontinuidades con el sustrato, sí presenta una marcada porosidad (puntos negros) en todas las bandas.



Fotomicrografía 14 – 200X (probeta AL14): Se aprecia un recubrimiento dividido en 4 subcapas de coloración diversa y ancho variable en cada una. La banda inferior muestra algunos puntos de porosidad. El depósito es continuo, de espesor uniforme y reproduce fielmente las irregularidades del sustrato de acero.



Fotomicrografía 15 – 100X (probeta B11): Se aprecia una gran porosidad en este recubrimiento, siendo más marcada en las subcapas inferiores que en la superior. La uniformidad del espesor se conserva pese a los accidentes topográficos del sustrato.



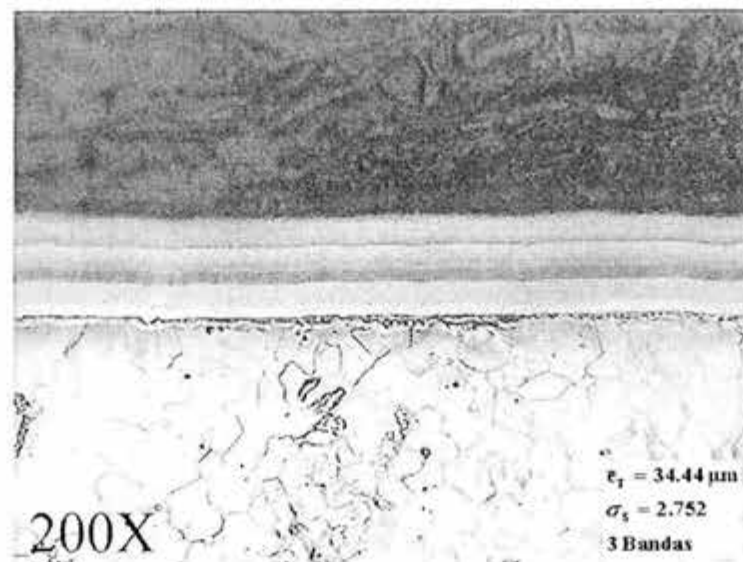
Fotomicrografía 16 – 200X (probeta B16): Este depósito, contrariamente al anterior, no presenta evidencia de porosidad. Su espesor es uniforme y su continuidad completa sobre todo el sustrato. Presenta 5 subcapas de espesores variables en cada una.

Tabla 4.16 Espesores de los recubrimientos

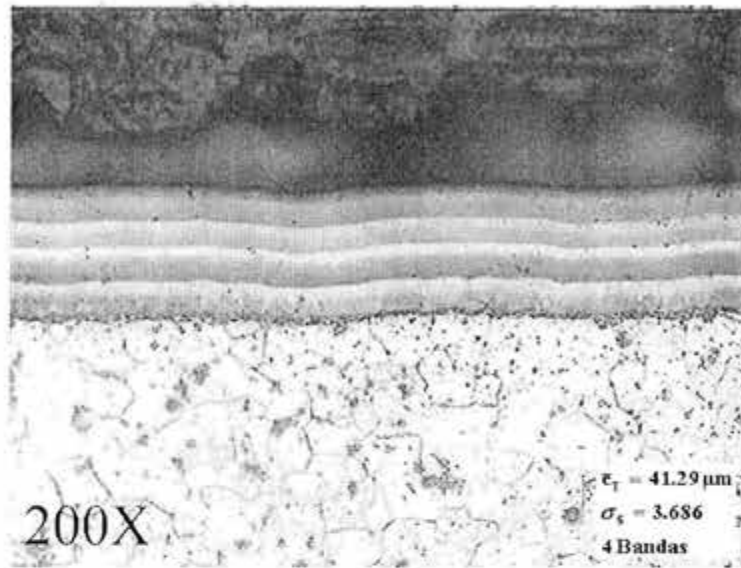
Probeta	Esesor Medio	Velocidad de Deposition	Esesor Promedio	Velocidad Media
	[μm]	[μm/hr]		
AL10	39.94	7.98		
AL12	34.44	6.88		
AL13	42.46	8.49		
AL14	41.2	8.24		
AL15	38.51	7.70		
AL18	40.27	8.05		
B3	26.73	5.34		
B8	43.54	8.70		
B11	51.66	10.33		
B15	42.03	8.40		
B16	44.94	8.98		
B17	41.48	8.29		
B18	42.12	8.42		
B20	42.29	8.45		

Una característica relevante de este tipo de depósitos es la uniformidad de su espesor, independientemente de la geometría de la muestra y de su condición topográfica. En la tabla 4.16 se puede apreciar que para el mismo tiempo de deposición, el espesor resulta muy semejante en todas las muestras, ubicándose su valor medio en 40.83 μm . De acuerdo a la norma B733 de la ASTM [140], el revestimiento puede clasificarse como un SC3 de servicio moderado, para exposición a medios agresivos, en especial sales alcalinas a elevada temperatura, y a desgaste moderado. Para el tiempo de deposición usado de 5 horas, este espesor promedio se traduce en una velocidad de deposición media de 8.16 $\mu\text{m/hr}$, la que de acuerdo a la bibliografía [10] puede considerarse como una velocidad baja.

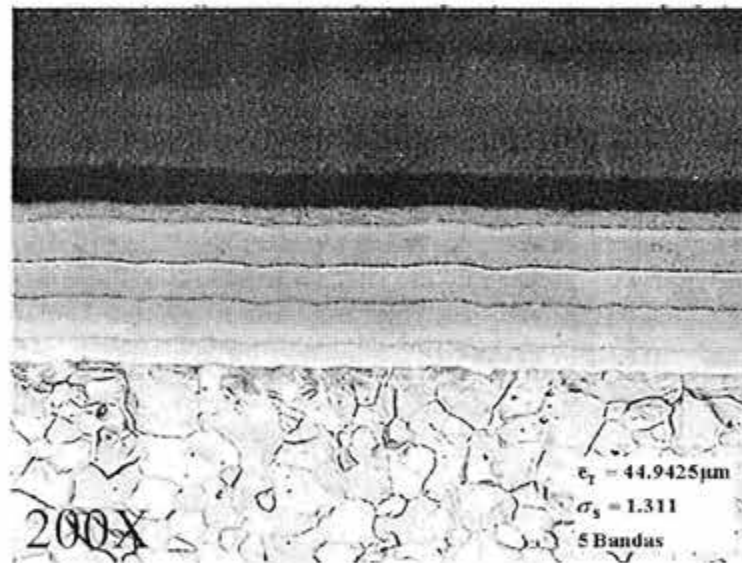
4.2.6 Bandeamiento



Fotomicrografía 17 – 200X (probeta AL12) Se distinguen 3 bandas principales de espesor semejante y homogéneo. La banda inferior consta de dos subcapas –blanca y gris- la banda intermedia tiene 3 subcapas –en tonalidades de gris- y la banda exterior sólo contiene una única capa.



Fotomicrografía 18 – 200X (probeta B20) Se aprecian 4 bandas principales de espesor semejante y homogéneo, que reproducen fielmente el contorno irregular del sustrato de acero. Las 3 bandas más interiores tienen una coloración que varía de abajo hacia arriba del gris oscuro al casi blanco.



Fotomicrografía 19 – 200X (probeta B16) Este depósito es notorio por su homogeneidad y su carencia de poros. En él se aprecian 5 bandas principales de espesores que varían alternadamente entre una y otra. Su coloración también es muy regular y no sigue un patrón específico.

Tabla 4.17 El bandeamiento y su relación con los cambios de pH

Probeta	Bandas	Espesores Individuales [μm]		Espesor Total [μm]	Activación Ácida	Ajustes de pH	Cambios de pH	Cambios de Vaso
AL12	3	11.48	10.95	34.83	Sí	2	3	1
		12.40						
AL13	3	14.29	15.27	42.47	Sí	2	3	1
		12.91						
AL14	4	10.18	8.41	41.81	Sí	3	4	2
		12.49	10.73					
AL15	4	11.20	10.37	38.98	Sí	3	4	2
		8.60	8.81					
AL18	4	14.99	10.64	41.16	Sí	3	4	2
		8.23	7.30					
B8	5	7.93	10.45	43.66	Sí	4	5	2
		8.58	5.44					
		11.26						
B11	5	9.88	12.22	51.74	Sí	3	4	1
		9.88	8.21					
		11.55						
B15	5	6.66	9.62	41.81	Sí	4	5	1
		10.18	6.75					
		8.60						
B16	5	5.92	12.07	45.42	Sí	4	5	1
		13.00	4.17					
		10.26						
B17	5	9.06	8.04	41.80	Sí	4	5	2
		7.58	11.20					
		5.92						
B18	5	9.06	6.94	42.42	Sí	4	5	2
		6.93	14.41					
		5.08						
B20	5	10.74	9.70	42.73	Sí	4	5	2
		10.73	3.42					
		8.14						

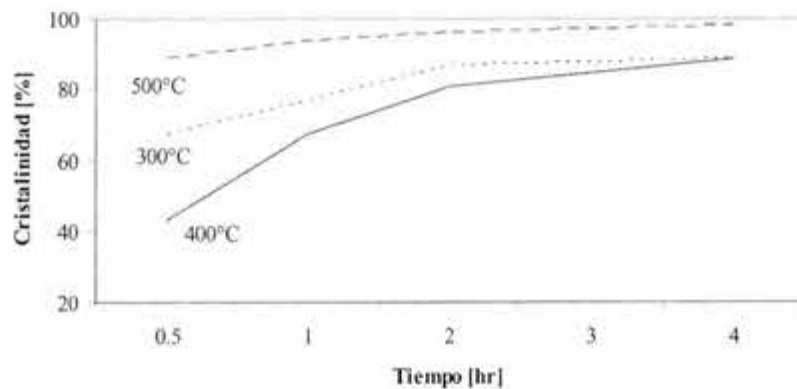
Para 12 de los 13 casos mostrado en la tabla 4.17, el número de bandas presentes en cada probeta corresponde al número de veces que se produjo un cambio deliberado en el pH del baño de deposición. El primero de estos cambios ocurrió en todas las muestras cuando se pasó de la solución de activación ácida (pH = 3) a la solución alcalina de deposición (pH = 9.5). Los cambios posteriores se debieron al ajuste regular del pH (4 ml de hidróxido de amonio cada 60-70 minutos aproximadamente) para mantenerlo en su valor nominal de 9.5. Es evidente también que los cambios de vaso de la solución, debido al problema mencionado de la nucleación por fricción en el fondo, no tienen ningún efecto en este fenómeno.

4.2.7 Cristalinidad

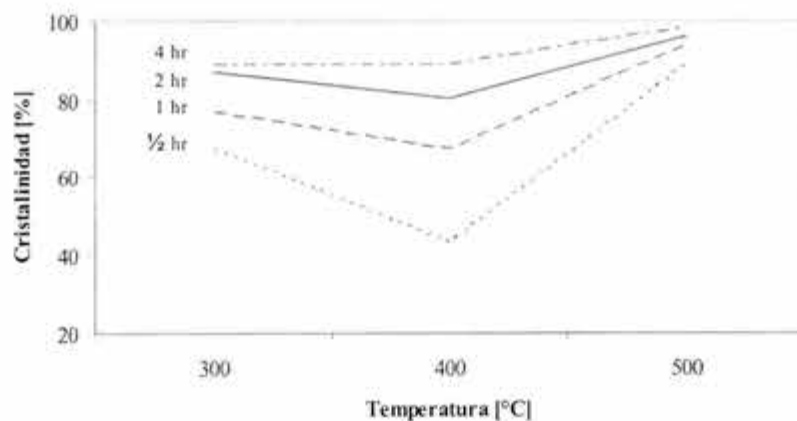
Tabla 4.18 Efecto del tratamiento térmico en la cristalinidad de la fase Ni-Mo

TESTIGO		Intensidad: 400 cuentas/s					
TRATAMIENTOS TERMICOS		TEMPERATURA					
		300 °C		400 °C		500 °C	
		Intensidad	Cristalinidad	Intensidad	Cristalinidad	Intensidad	Cristalinidad
		[cuentas/s]	[%]	[cuentas/s]	[%]	[cuentas/s]	[%]
TIEMPO	½ hr	1225	67.3	700	42.8	3600	88.8
	1 hr	1725	76.8	1225	67.3	6400	93.7
	2 hr	3000	86.6	2050	80.4	10000	96.0
	4 hr	3600	88.8	3600	88.8	22200	98.2

El efecto de estos tratamientos térmicos se aprecia de mejor manera en las siguientes gráficas:



Gráfica 4.9 Efecto de la temperatura en la cristalinidad de la fase Ni-Mo



Gráfica 4.10 Efecto del tiempo en la cristalinidad de la fase Ni-Mo

Como ya se mencionó anteriormente, los revestimientos de Ni-P-Mo son casi amorfos en su condición tal como se depositan. El tratamiento térmico tiene como efecto el aumentar el grado de cristalinidad y la cantidad y tipo de las fases cristalinas (solución sólida de Ni-Mo, MoNi, MoNiP, Ni₃P y MoNi₄). Para todos los casos anteriores, el tiempo más pequeño de media hora es suficiente para aumentar la cristalinidad general al menos a un 40%. Conforme los tiempo se prolongan, ésta crece más gradualmente, pero de manera constante, hasta alcanzar el estado casi 100% cristalino para la temperatura y el tiempo más grandes.

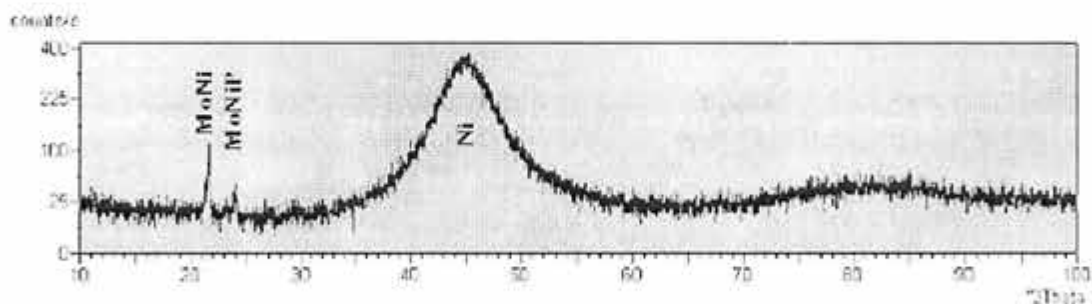
En ambas gráficas anteriores se observa que la temperatura de 400°C no incrementa la cristalinidad de la fase Ni-Mo, esto es debido a que del estado amorfo comienzan a precipitar también los intermetálicos Ni₃P y MoNi₄. Si se toman en cuenta estas cristalizaciones, la curva de cristalinidad general para 400°C debería cambiar a una posición superior sobre la de 300°, en tanto que la curva de 500° debería desplazarse así mismo un poco más hacia arriba para mantenerse como la más alta de las tres.

La cristalización de las diferentes fases puede apreciarse más claramente en las difracciones de rayos X para cada estado, las cuales se incluyen a continuación.

4.2.8 Estructura

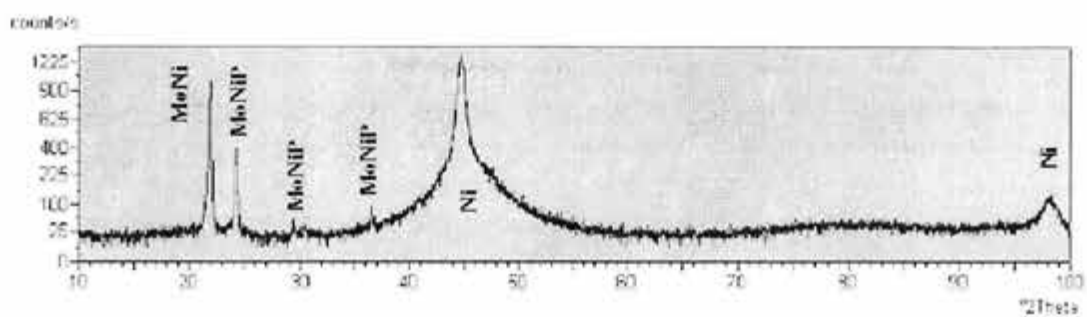
La difracción de rayos X es la herramienta con la que se puede identificar la composición estructural del revestimiento tanto en su condición tal como se deposita como por el efecto de los tratamientos térmicos. Los difractogramas típicos de cada estado son:

a) Condición tal como se deposita:

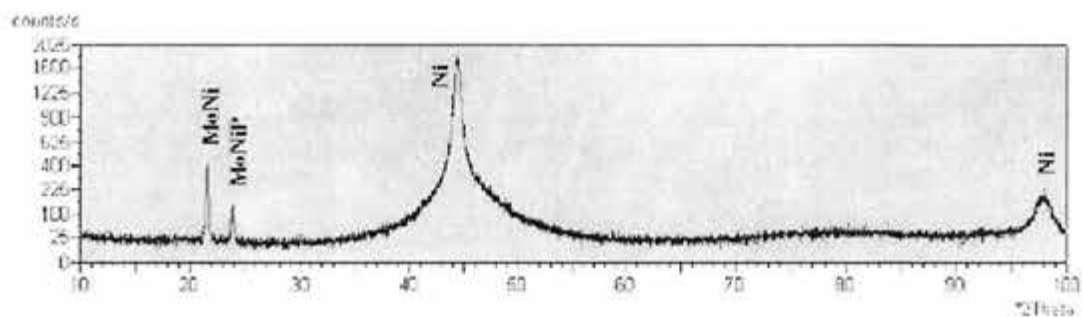


Difractograma 4.1: Condición tal como se deposita

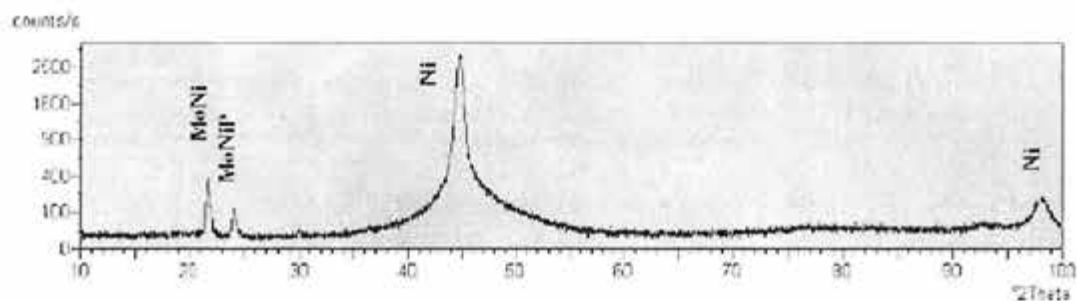
b) Tratamiento térmico a 300°C



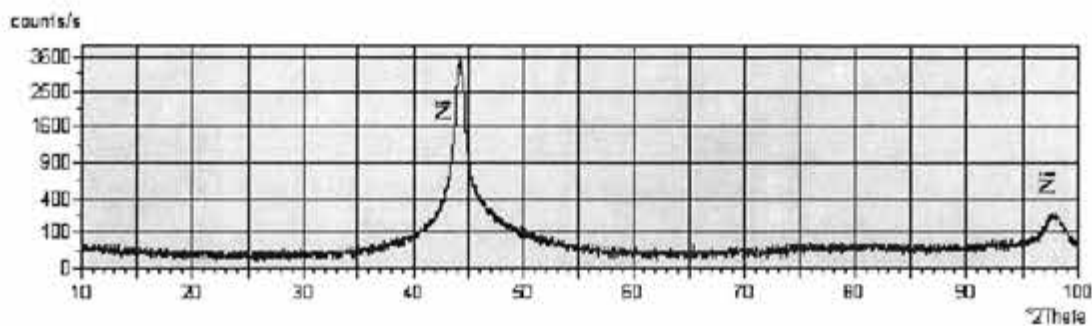
Difractograma 4.2: ½ hora



Difractograma 4.3: 1 hora

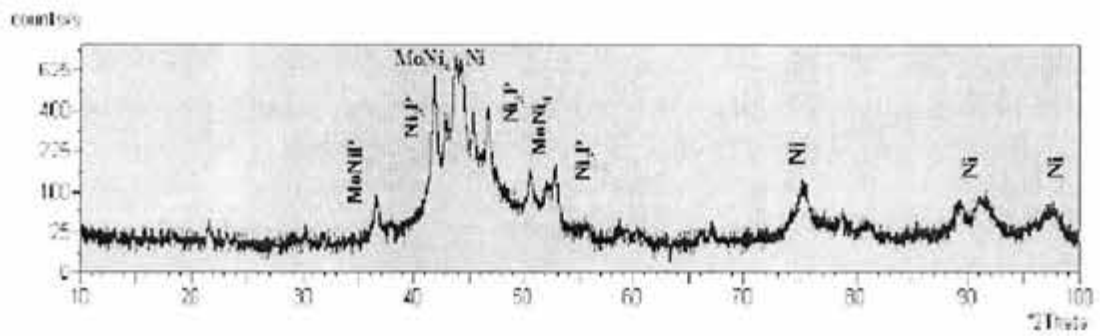


Difractograma 4.4: 2 horas

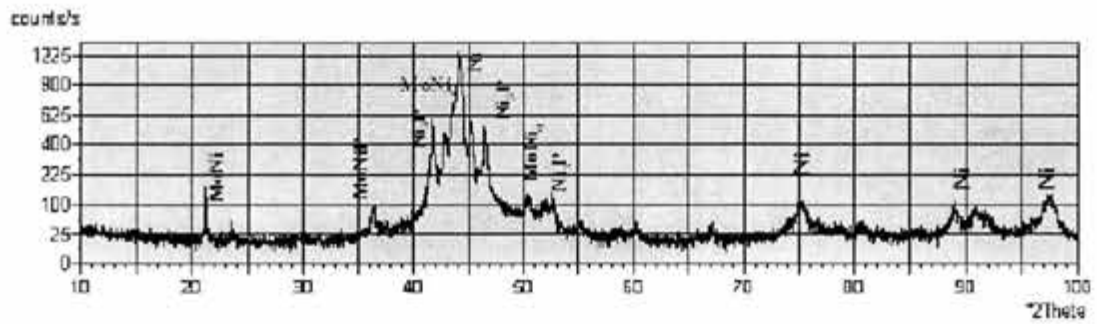


Difractograma 4.5: 4 horas

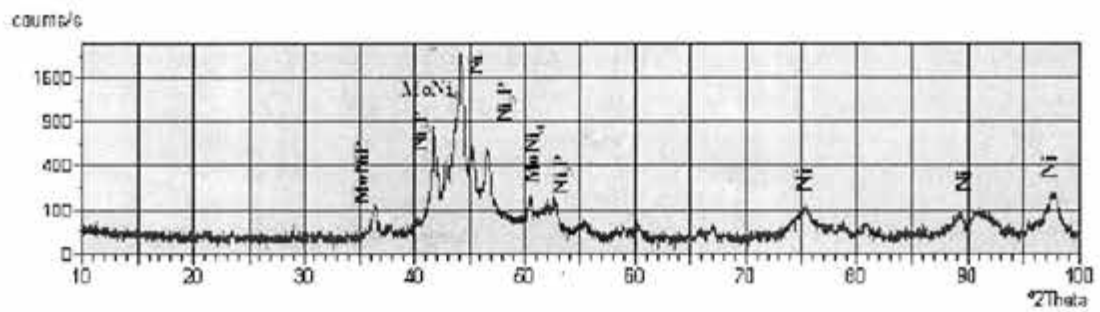
c) Tratamiento térmico a 400°C



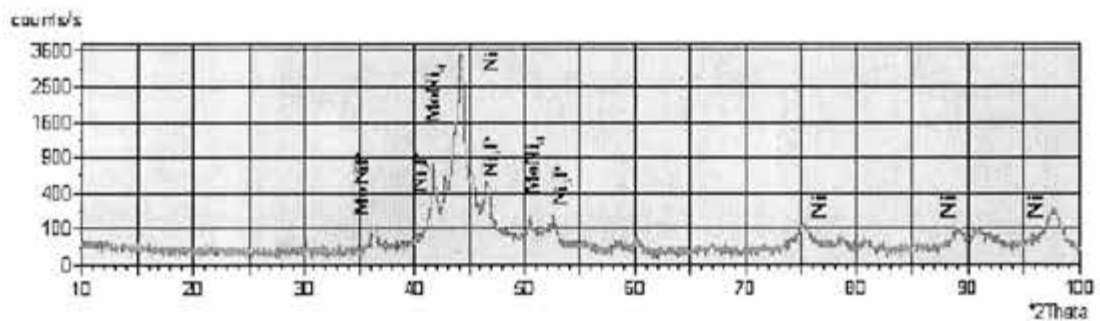
Difractograma 4.6: ½ hora



Difractograma 4.7: 1 hora

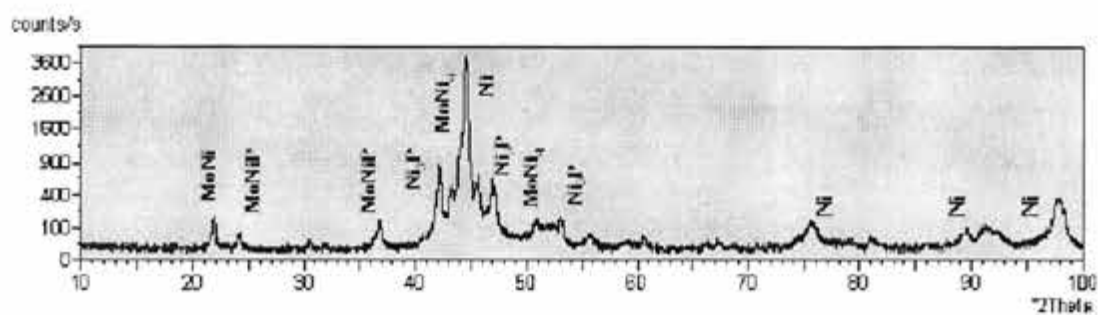


Difractograma 4.8: 2 horas

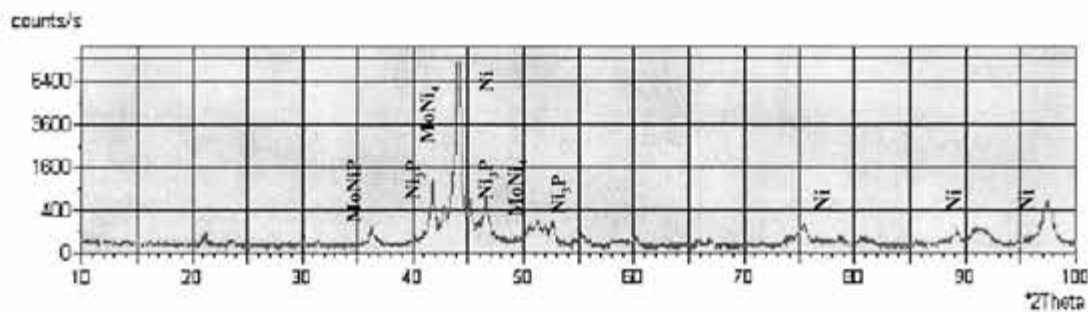


Difractograma 4.9: 4 horas

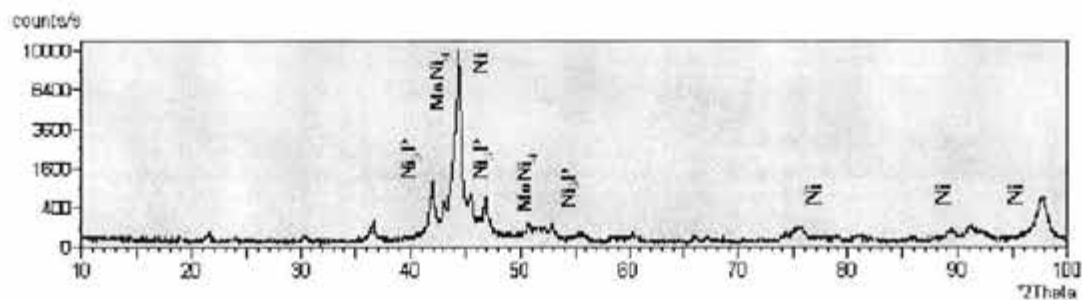
c) Tratamiento térmico a 500°C



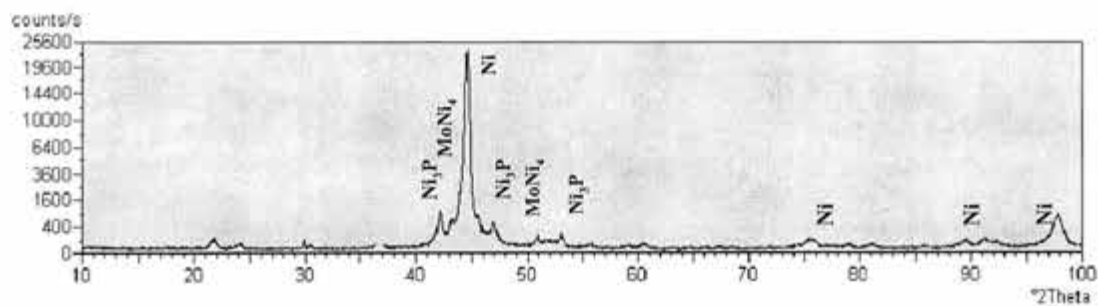
Difractograma 4.10: ½ hora



Difractograma 4.11: 1 hora



Difractograma 4.12: 2 horas



Difractograma 4.13: 4 horas

El difractograma para la condición tal como de deposita presenta mucho ruido de fondo, lo que se traduce en un estado amorfo pronunciado. Empero, para los ángulos de 21° y 24° se aprecia una muy pequeña fracción de fases cristalinas MoNi y MoNiP. El pico de 45° representa la formación de microcristales de solución sólida de Ni en orientación preferencial (111). El tratamiento a 300°C induce la cristalización de la fase rica en Ni, en tanto que, en primera instancia, provoca la formación de una mayor cantidad de fases metaestables MoNi y MoNiP, las cuales van desapareciendo paulatinamente conforme pasa el tiempo, hasta dejar de existir para el periodo más largo.

A 400°C comienzan a aparecer los intermetálicos que indican los diagramas binarios Ni-P y Ni-Mo, es decir, el Ni_3P y el MoNi_4 . De éstos, el primero es mencionado en los trabajos de Koiwa [118], Staia [141] y Yu [157], en tanto que el segundo no se menciona hasta el momento en la bibliografía. Después de una hora de tratamiento, las cantidades de Ni_3P y MoNi_4 parecen no modificarse, lo que se deduce del hecho que las intensidades de sus picos no se modifican apreciablemente. Esto no pasa con la solución sólida de Ni, cuyo pico (111) crece constantemente hasta alcanzar un máximo con el tiempo más largo. También se aprecia un pequeño resurgimiento de la fase MoNi para el tiempo de una hora debido quizá a que esa probeta en particular quedó con un contenido de Mo muy elevado (7.6%).

En la secuencia de 500°C la morfología de los difractogramas es básicamente la misma que a 400° , cambiando solamente por el crecimiento del pico de Ni(111) que cada vez es mayor conforme se incrementa el tiempo de tratamiento; de nuevo los picos de Ni_3P y de MoNi_4 parecen no crecer demasiado después de una hora de tratamiento térmico, lo que pudiera indicar que su cantidad permanece en equilibrio mientras que la fase de Ni crece a expensas de las regiones amorfas. También a 500°C vuelven a aparecer, aunque a un tamaño muy pequeño, los picos de MoNi y MoNiP, mismos que permanecen estables durante todos los tiempos de tratamiento, y que ya no pueden achacarse a la composición elevada en Mo pues toda esa serie de muestras posee un contenido del 4% en promedio.

4.2.9 Dureza

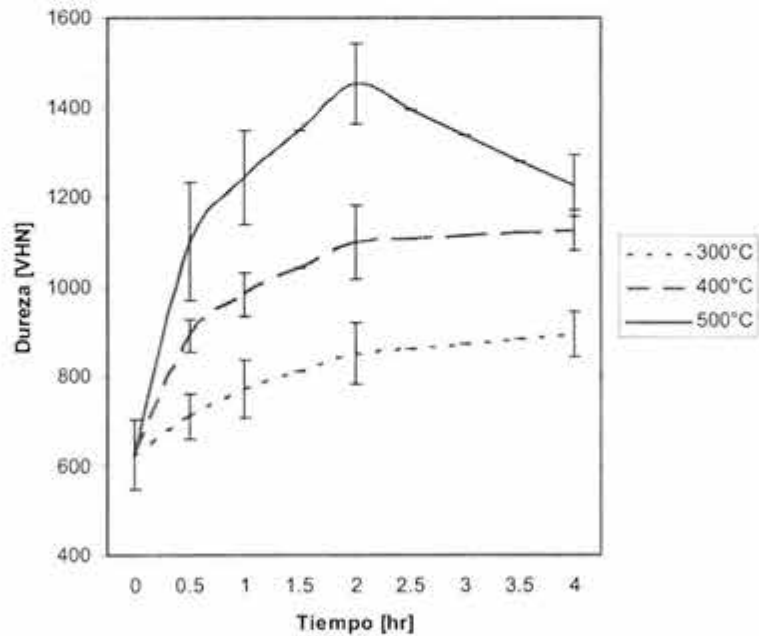
La dureza es la variable de control más importante para cuando se realiza un tratamiento térmico de envejecido. Sus valores reflejan el cambio progresivo en la estructura cristalina y dan una idea de la eficiencia del tratamiento. A continuación se reporta en la tabla 4.19 los valores de dureza Vickers encontrados para cada tratamiento térmico. Cada valor es el promedio de 10 mediciones por muestra.

Tabla 4.19 Durezas de los revestimientos

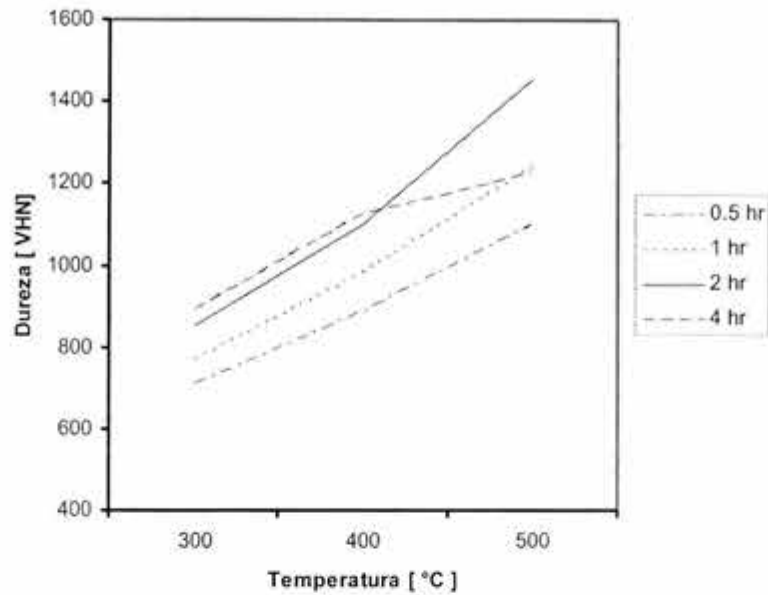
Testigo		Dureza: 624		Desv. Estándar: 78			
Tratamientos Térmicos		TEMPERATURA					
		300 °C		400 °C		500 °C	
		Dureza	Desv. S.	Dureza	Desv. S.	Dureza	Desv. S.
TIEMPO	½ hr	709	50	890	37	1100	131
	1 hr	771	66	982	50	1242	105
	2 hr	851	68	1099	84	1452	91
	4 hr	894	49	1125	45	1225	67

Todas las durezas en escala VHN₁₀₀

Con estos datos es posible reconstruir la progresión de durezas en el tiempo, como función de la temperatura de calentamiento:



Gráfica 4.11 Modificación de la dureza como consecuencia de la temperatura de tratamiento térmico



Gráfica 4.12 Efecto del tiempo de tratamiento térmico en la dureza del revestimiento

Las dos gráficas anteriores describen, por un lado, el comportamiento típico del endurecimiento de una aleación por efecto del envejecimiento, y por otro, lo que la literatura [118, 121, 139-141] menciona respecto al endurecimiento por precipitación de un depósito Ni-P. De ambas, lo más notable es el nivel de dureza alcanzado en este recubrimiento de Ni-P-Mo, más parecido a lo que se reporta para recubrimientos cerámicos [12, 14] que para metálicos. Es evidente que la presencia del tercer elemento de aleación modifica sustancialmente la dureza, elevándola hasta en un 65% respecto a lo que se consigue sólo con un revestimiento Ni-P.

El máximo de dureza -1452 VHN₁₀₀- ocurre para 500° y no a 400°C como se reporta en las revistas especializadas, aunque sí ocurre para el tiempo habitual de 2 horas [15]. Esto significa que el sobre envejecimiento se comporta de manera semejante al de los revestimientos Ni-P, pero se desarrolla a mayor temperatura gracias a la presencia del Mo.

4.2.10 Densidad

Existen dos tipos de densidad a evaluar en un revestimiento: la densidad teórica y la densidad aparente o geométrica. Esta última se calcula con la relación E13 (Pg. 90) de la norma ASTM B733 [140], la cual establece una densidad aparente que depende de la geometría del recubrimiento. Por otro lado, la densidad real de una solución sólida puede calcularse de acuerdo a Askeland [59] con la siguiente fórmula:

$$\rho_T = \sum f_i \rho_i \quad (E18)$$

en donde:

- ρ_T es la densidad teórica total de la solución sólida
- f_i es la fracción peso del i-ésimo componente
- ρ_i es la densidad del i-ésimo componente

Para calcular la densidad aparente, se tomaron al azar 11 probetas. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 4.20:

Tabla 4.20 Densidad aparente del recubrimiento

Probeta	W	A	E	ρ	Densidad Prom.	Desv. Estandar
	[mg]	[cm ²]	[μ m]	[g/cm ³]	[g/cm ³]	
AL10	623.5	22.081	39.94	7.07		
AL13	639.7	23.005	42.46	6.55		
AL14	654.2	22.645	41.20	7.01		
AL15	643.2	23.510	38.51	7.10		
AL18	644.8	22.513	40.27	7.11		
B8	654.6	22.728	43.54	6.61		
B11	757.2	22.280	51.66	6.58		
B15	619.8	22.030	42.03	6.69		
B16	657.7	21.536	44.94	6.80		
B17	636.4	22.514	41.48	6.81		
B18	656.2	23.225	42.12	6.71	6.82	0.22

Con

- W peso del revestimiento
- A área expuesta
- E espesor del depósito
- ρ densidad

De los cálculos anteriores se obtiene que la densidad promedio del depósito de Ni-P-Mo es de 6.82 gr/cm³.

Por otro lado, la densidad teórica total del depósito se calculó con los siguientes datos (las fracciones peso son las calculadas en la primera parte de este trabajo y las densidades se tomaron de las referencias 54 y 59):

Tabla 4.21 Densidades y fracciones peso

Comp.	ρ_i [gr/cm ³]	f_i [%]
Ni	8.90	84.1
P	1.82	10.1
Mo	10.22	5.8

De donde

$$\rho_T = 0.841 (8.9) + 0.101 (1.82) + 0.058 (10.22) = 8.26 \text{ gr/cm}^3$$

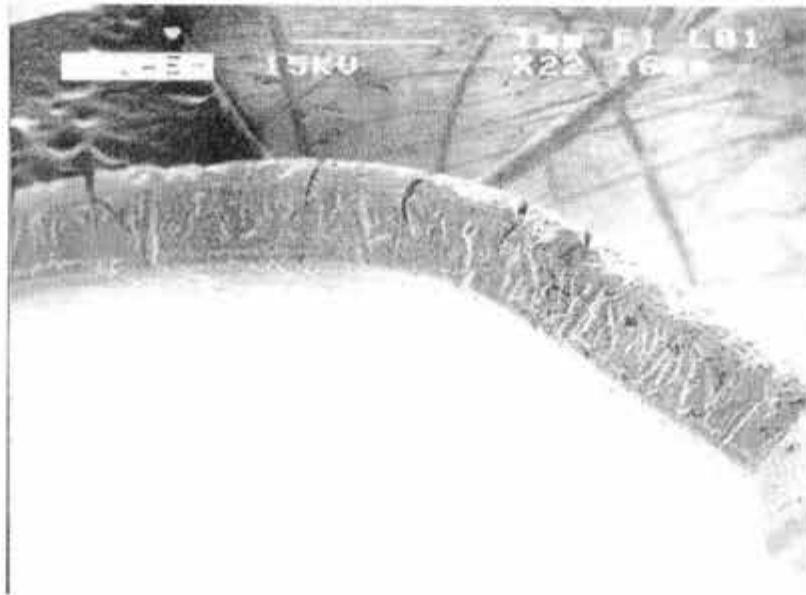
Los resultados calculados por estos dos métodos muestran una diferencia importante: la densidad teórica es más alta que la que se obtiene en la práctica con la fórmula de la ASTM. La razón de ello puede estar en la presencia de la porosidad, que no se puede incluir en la fórmula teórica, pero que queda implícita, por factores geométricos, en el cálculo práctico.

4.2.11 Adherencia

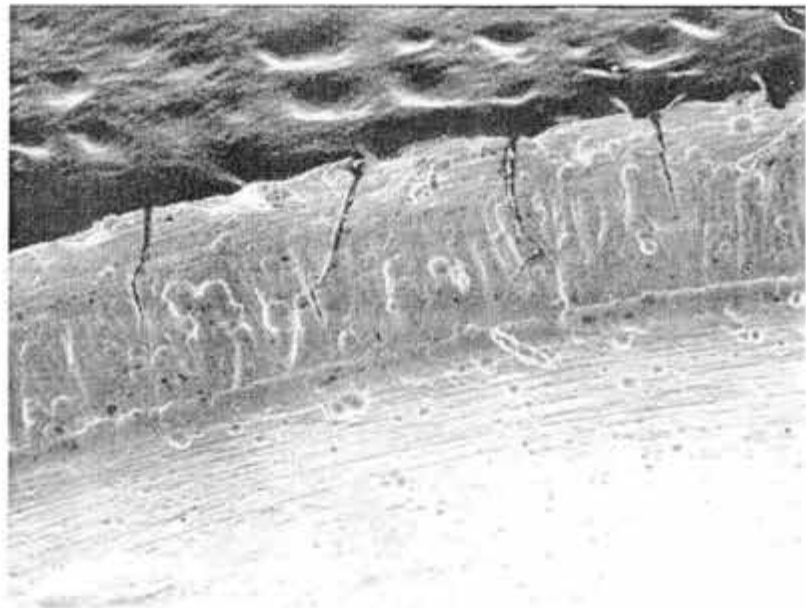
La norma ASTM B571 [150] recomienda las pruebas de doblado y de choque térmico como ensayos cualitativos suficientemente descriptivos para evaluar con seguridad la adherencia de un revestimiento de Ni sobre un sustrato de acero.

En la modalidad de choque térmico, las probetas no mostraron ninguna evidencia de daño provocado por el enfriamiento súbito, tales como grietas, ampollas o desprendimientos, por lo que se consideró que éstas presentaron un buen nivel de adherencia. El aspecto general de las muestras es el mismo que sin el ensayo de choque térmico: acabado gris metálico semibrillante, de buena reflexión y sin tonalidades amarillentas (a pesar de haber estado dentro de un horno mufla de atmósfera oxidante).

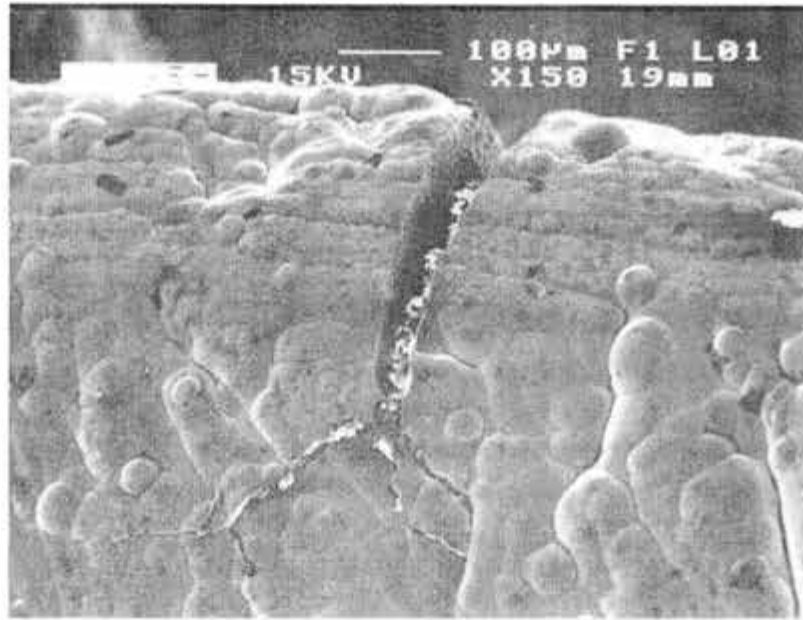
Los resultados de la prueba de doblado se muestran en las siguientes fotomicrografías de microscopía electrónica. A pesar de que con este ensayo sí hubo falla mecánica del depósito, éste se agrietó y se abrió en la zona doblada, pero no se le desprendió ningún trozo.



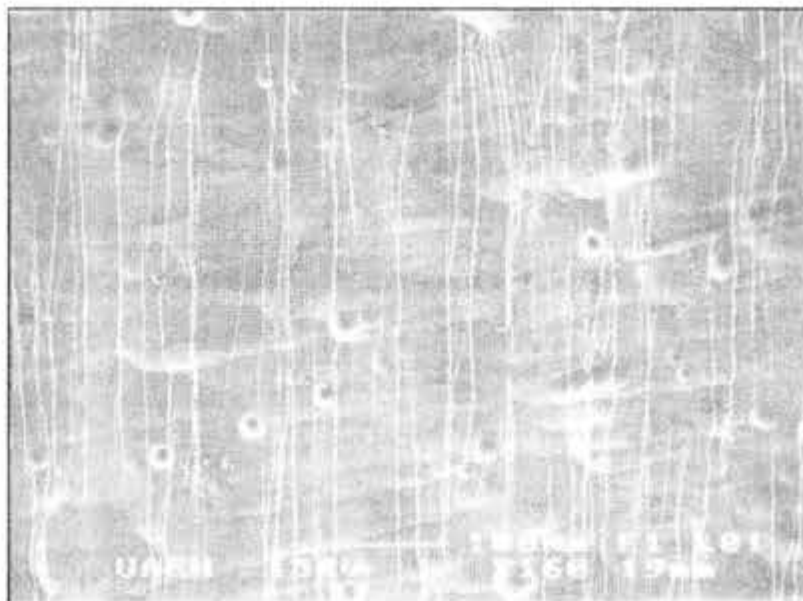
Fotomicrografía 20 – 22X Zona de doblado en vista lateral. Pueden apreciarse una serie de agrietamientos en la zona exterior del doblado que corresponde a la región que estuvo en tracción.



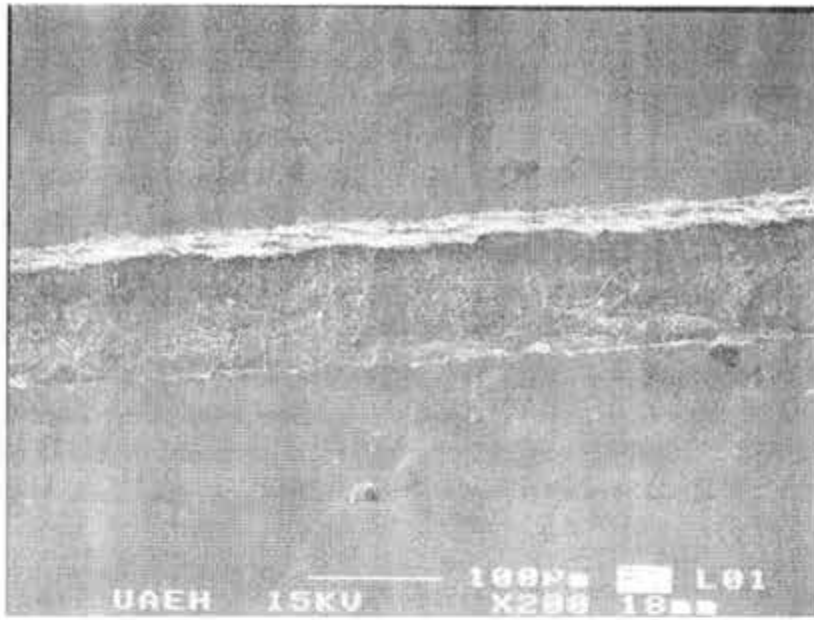
Fotomicrografía 21 – 75X Zona de doblado en vista lateral. Se aprecian en más detalle las grietas, que tienen su origen en la zona del depósito sometida a tensión durante el doblado (parte superior). La zona de compresión (parte inferior) no presenta daño alguno.



Fotomicrografía 22 – 150X Detalle de una grieta en la zona lateral de doblado. Se aprecia el borde de la muestra completamente cubierto por el depósito que creció por el mecanismo globular típico. La grieta tiene su origen en la parte sometida a tracción y crece hacia la región de compresión, en donde se detiene. Se distingue el sustrato de acero en el fondo de la grieta.



Fotomicrografía 23 – 100X En esta vista frontal de la zona de tracción se distingue un gran número de pequeñas grietas aledañas a la región de doblado que recorren toda la cara de la muestra.



Fotomicrografía 24 – 200X Vista frontal de una grieta abierta en la zona de doblado. Se aprecia un borde limpio de falla en el revestimiento, sin presencia de deformación plástica.



Fotomicrografía 25 – 400X En esta ampliación de la imagen anterior pueden distinguirse más claramente las superficies limpias y rectas de la falla del revestimiento, con bordes dentados atribuibles al mecanismo de tipo frágil; en el fondo, el sustrato de acero muestra indicios de deformación plástica.

4.2.12 Resistencia a la corrosión

a) Determinación del peso equivalente (PE) de la aleación, de acuerdo a la ecuación E16 de la norma ASTM G102 [154]:

$$PE = 1 / (\sum n_i f_i / W_i)$$

Tabla 4.22 Parámetros químicos de los componentes del depósito

componente	valencia	fracc. masa	masa atómica
Ni	+ 2	84.1%	58.71
P	+ 3	10.1%	30.97
Mo	+ 4	5.80%	95.94

Suponiendo 100 gr de aleación,

$$PE = 100 / [(2 \times 84.1 / 58.71) + (4 \times 5.8 / 95.94) + (3 \times 10.1 / 30.97)] = 24.4798 \text{ gr}$$

b) Cálculo de la velocidad de corrosión instantánea (V_{corr}) de acuerdo a la ecuación E15:

$$V_{\text{corr}} = K_1 i_{\text{corr}} PE / \rho$$

En donde,

K_1 es una constante que vale $3.27 \times 10^{-3} \text{ mm gr}/\mu\text{A cm año}$

ρ es la densidad práctica del revestimiento de $6.8 \text{ gr}/\text{cm}^3$

i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

V_{corr} es la velocidad de corrosión instantánea, dada en $\text{mm}/\text{año}$

Y para la tabla de cálculo,

T es la temperatura, en $^{\circ}\text{C}$

t es el tiempo, en hr

HCl es la concentración de ácido clorhídrico, en %

R_p es la resistencia a la polarización, en Ω

E_{corr} es el potencial de corrosión, en mV

A continuación, la tabla 4.23 presenta los resultados de velocidad de corrosión. Las pendientes de Tafel se calcularon mediante una extrapolación lineal de las porciones anódica y catódica de la curva de polarización y la intersección de ambas líneas proporcionó los valores de E_{corr} y de i_{corr} . Con estos datos y con ayuda del software Softcorr II M352 se determinaron los valores de la resistencia de polarización R_p ; finalmente se determinó la velocidad de corrosión instantánea V_{corr} con la ecuación E15.

Tabla 4.23 Velocidades de corrosión

T	t	HCl	Rp	E _{corr}	i _{corr}	VC
[°C]	[hr]	[%]	[Ω]	[mV]	[μA/cm ²]	[μm/año]
Tal como se deposita		5	4299	-108.0	1.6	17.2
		10	1282	-225.9	5.2	57.6
		20	780	-371.1	8.6	94.6
300	1/2	5	1704	-274.6	4.5	49.2
		10	975	-310.3	7.8	85.8
		20	681	-340.4	11.2	123.2
	1	5	627	-307.3	10.7	118.0
		10	509	-338.6	13.2	145.3
		20	469	-321.1	14.3	157.7
	2	5	636	-321.2	15.2	167.2
		10	411	-321.3	16.5	181.6
		20	390	-318.6	17.4	191.4
	4	5	387	-351.1	17.4	191.1
		10	350	-357.0	19.2	211.0
		20	266	-359.5	25.3	278.0
400	1/2	5	421	-326.9	15.2	166.7
		10	355	-332.7	17.9	196.9
		20	334	-339.0	19.1	210.1
	1	5	390	-318.4	17.4	191.4
		10	345	-354.3	18.7	206.1
		20	ND	-349.8	20.0	220.0
	2	5	376	-334.8	19.0	209.1
		10	ND	-319.7	24.7	271.7
		20	ND	-299.2	27.9	306.9
	4	5	300	-369.3	23.8	262.0
		10	283	-360.7	25.2	277.5
		20	229	-316.3	31.2	343.1
500	1/2	5	444	-342.0	18.5	203.9
		10	350	-356.3	24.2	265.9
		20	260	-345.9	29.5	324.5
	1	5	285	-391.8	28.2	310.1
		10	259	-384.9	31.1	341.7
		20	209	-381.4	38.5	423.5
	2	5	213	-390.6	32.4	356.7
		10	179	-388.8	38.7	425.5
		20	140	-360.9	49.4	543.2
	4	5	295	-364.8	25.5	280.4
		10	256	-343.5	29.4	322.9
		20	230	-340.1	40.8	448.8

ND = no disponible

Estos datos se grafican a continuación, con la clave:

● 5% HCl	----- 300°C ½ hr
▲ 10% HCl	——— 400°C	——— 1 hr
■ 20% HCl	- - - - 500°C	——— 2 hr
		- - - - 4 hr

5 *DISCUSIÓN*

*Rien n'est inaccessible à la raison.
René Descartes*

*Sostengo a menudo conversaciones conmigo mismo; y soy tan profundo,
que a veces no comprendo ni una palabra de lo que me digo.*
Oscar Wilde

5.1 Desarrollo y caracterización del baño

Como se mencionó más arriba en este trabajo, la preparación de un baño de niquelado químico implica reunir en una misma solución diversas condiciones experimentales que, con frecuencia, son mutuamente excluyentes. El baño base objeto de este estudio no es la excepción. En él se busca una buena estabilidad con una alta velocidad de deposición, un alto contenido de P en el depósito con una significativa concentración de Mo, una elevada dureza con contenidos altos de P y Mo, etc. No existe el baño perfecto que logra conjugar simultáneamente todos los requisitos mencionados, pero si se puede encontrar aquel que cumple con la mayoría de ellos y que permite negociar satisfactoriamente en los rubros donde no es tan acertado. El estudio de caracterización pretendió encontrar estas condiciones.

5.1.1 Desarrollo del baño base

La composición química del baño base se seleccionó después de un gran número de ensayos tendientes a conocer el comportamiento general de los componentes de una solución autocatalítica que involucra Ni-P-Mo. Así, se consiguió diseñar un baño para niquelado químico que tiene la importante ventaja de proporcionar la composición y características meta del depósito, para continuar el desarrollo experimental de esta tesis. Su desventaja radica en dos factores operacionales: su baja velocidad de deposición y su inestabilidad mecánica. El primero ya no puede ser modificado sin poner en peligro la estabilidad química ya que todo cambio composicional induce la descomposición de la solución; y el segundo, persistirá en tanto se siga usando un sistema de agitación magnética, cuya fricción en el fondo del vaso provoca la nucleación y el crecimiento de un depósito que conduce a la descomposición de la dilución. Este fenómeno limita la velocidad de agitación a 600 rpm, lo que trae como consecuencia una reducción en el aprovisionamiento de reactivos en la superficie catalítica y la remoción de los productos de reacción, lo que a su vez reduce la velocidad de deposición [10, 17, 121, 127].

5.1.2 Caracterización del baño base

El estudio del fósforo en el depósito permite concluir que existe una total concordancia entre los resultados obtenidos y lo que se reporta en la bibliografía [10, 17, 39, 52, 118, 121], a saber: que un pH alto facilita la obtención de contenidos de P > 8% en el depósito, que a mayor concentración de hipofosfito en el baño mayor es la composición de P en el revestimiento, que contenidos de P superiores al 8% producen recubrimientos fundamentalmente amorfos, libres de grietas (esfuerzos internos), y que la presencia del P inhibe la deposición de Mo, lo que limita su composición en el depósito.

Con el molibdeno ocurre una concordancia bibliográfica similar a la anterior. Los resultados aquí obtenidos concuerdan con lo reportado por Koiwa [118], Podlaha [121], Stepanova [122] y otros [126-128, 134], en el sentido de que un alto contenido de molibdato en el baño produce una elevada composición de Mo en el revestimiento, que al elevar la concentración de molibdato se reduce sustancialmente la velocidad de deposición, que la composición en Mo no depende de la de Ni, que la deposición de Mo es mutuamente

excluyente con la del P y que mientras más baja es la velocidad de agitación, menor es el contenido de Mo del recubrimiento. Un resultado interesante que se contrapone a lo reportado [121, 122, 126, 128] es que una mayor concentración del complejante de citrato en el baño no conduce necesariamente a un mayor contenido de Mo en el depósito. Si a esto se agrega que en la práctica las concentraciones superiores al 0.3 M descomponen el baño, se infiere que el citrato tiene un límite composicional –no reportado en la literatura- el cual puede deberse tanto a factores de saturación de enlaces, como a situaciones físicas de tamaño y arreglo de la molécula del complejo o a su baja capacidad para retener $(\text{HPO}_3)^{2-}$ en solución sin precipitar [28].

El comportamiento de la dureza presenta algunas características propias que no pueden compararse fácilmente con las mencionadas en la bibliografía y que tampoco concuerdan con los resultados finales de este trabajo, presentados más adelante. Empezando por el hecho de que los valores obtenidos en los 27 experimentos oscilan entre 320 y 540 VHN_{100} , lo que los deja en la parte inferior del rango que se reporta habitualmente para un recubrimiento Ni-P en su condición tal como se deposita [10, 15, 17]. También se encuentra el resultado de que a mayores contenidos de Mo o P en el depósito, menor es su dureza. Las razones de este comportamiento no están claras todavía. Puede deberse al hecho de que el molibdeno es un metal más suave (200 a 350 VHN_{100}) y su presencia heterogénea contribuye a reducir la dureza general de la aleación, como a que el revestimiento se vuelve cada vez más amorfo conforme aumenta la concentración de P y Mo.

Aunque Fields [15] y Graham et al. [60] reportan que en depósitos amorfos Ni-P la dureza aumenta con el incremento en el %P (que, por cierto, es mucho más suave que el níquel), debido a endurecimientos por solución sólida en regiones microcristalinas y a la presencia de esfuerzos elásticos localizados en las regiones en donde los átomos de P se concentran para posteriormente formar el precipitado Ni_3P . Por su parte, en su modelo de deposición para Ni-P-Mo, Koiwa et al. [118] mencionan la formación de regiones amorfas ricas en Mo que bien pueden reducir la dureza general del depósito. Como quiera que sea, para aclarar este comportamiento existen varias teorías, desde la posibilidad, remota pero no despreciable, de una descalibración del equipo de medición (pues efectivamente, en ese periodo se le dio servicio de mantenimiento que reajustó y puso en calibre las escalas), hasta el hecho de que la preponderancia amorfa del depósito reduzca sustancial y radicalmente la dureza, misma que en esta parte del trabajo no fue manipulada por ningún tratamiento térmico.

Los espesores medidos, en rangos de 17 a 48 μm , confirman una velocidad de deposición muy baja, del orden de 4 a 9 $\mu\text{m/hr}$. El análisis de las condiciones óptimas para este factor confirma el hecho de que a mayores concentraciones de molibdato en la dilución, menor es la velocidad de deposición [118, 121]. También se encuentra que dicha velocidad está gobernada por las reacciones del hipofosfito (R14, R31 y R33), pues sus valores óptimos se alcanzan para concentraciones medias y altas de P en el baño; y que no se favorece su aumento con los incrementos de citrato –como cabría esperar de lo que se lee en la literatura-, sino al revés.

El cuadro comparativo de composiciones (tabla 4.5) permite ver que el baño base se encuentra muy cercano a las condiciones óptimas para el control de los factores químicos de deposición. Posee un promedio de valores que, si bien no ayuda a mejorar la velocidad de deposición, sí permite evitar la descomposición química de la solución y asegurar la composición y espesor deseados para las pruebas siguientes en la tesis. El único factor que demostró requerir un ajuste es la concentración de citrato de sodio, que para todos los casos resulta al doble de lo necesario.

En resumen se puede decir que con estas pruebas se definió un baño químico para la deposición autocatalítica de Ni-P-Mo, que permite alcanzar los valores meta composicionales y de espesor necesarios para este estudio y que con una pequeña corrección en su contenido de citrato, responde de manera más satisfactoria a las necesidades de deposición de la investigación.

5.2 Caracterización del depósito

5.2.1 Composición química

El esfuerzo por crear recubrimientos Ni-P cada vez mejores, más resistentes y con mayores aplicaciones condujo a la creación de aleaciones ternarias para deposición con metales como Fe, Cu, Sn, Zn, W y Mo.

Los trabajos de Case [114], Koiwa [107, 118] y de Podlaha [121, 129] han demostrado que la inclusión del tercer elemento de aleación modifica la cantidad de fósforo que puede depositarse en el revestimiento. En general se encontró que a mayor cantidad del tercer constituyente, menor va siendo la presencia del P, pudiéndose reducir a niveles del 2% e incluso menores, según se aprecia en la figura 2.16 de la página 68. En primera instancia, lo que se concluye de estos trabajos es que el fósforo y el molibdeno son mutuamente excluyentes cuando participan en la conformación de un mismo depósito de níquel "electroless".

La presencia de estos constituyentes es una función directa de las concentraciones de hipofosfito y de molibdato en el baño de deposición. Así, una solución compuesta por pequeñas cantidades de MoO_4^{2-} (de 5 a 15×10^{-4} M) facilitará una alta deposición de P produciendo un recubrimiento con características amorfas, pero al aumentar la presencia de la sal de molibdeno en el baño (de 5×10^{-3} a 1×10^{-2} M) se favorece la deposición del Mo hasta un 10-13% y se reduce la presencia de P hasta un 1%, haciendo que el recubrimiento se vuelva totalmente cristalino.

La composición química meta para este estudio buscó producir revestimientos con una composición media fijada en Ni-10%P-5%Mo, es decir con alto fósforo y medio molibdeno. Ello obedeció al deseo de tener un depósito libre de grietas, resistente a la corrosión gracias al molibdeno, predominantemente amorfo, y con ello, susceptible de endurecerse por cristalización y envejecimiento.

La figura 5.1 presenta la variación composicional en P y Mo obtenida en distintas muestras revestidas con el mismo baño base optimizado y para el mismo tiempo de deposición. Se observa que la gran mayoría de los revestimientos se agrupan en un conjunto de puntos cuya composición promedio queda en la proporción meta Ni-10P-5Mo. Al interior de este conjunto se nota el comportamiento general descrito anteriormente. Sin embargo, lo que resulta interesante en sí es que el hecho de conseguir esta composición sea materialmente posible, pues tanto ésta como las composiciones individuales se desvían del pronóstico de Koiwa [118] de obtener un depósito con composición Ni-7P-7Mo para las mismas condiciones de baño. Por otro lado, en la figura 5.1 se aprecia que existe también un segundo conjunto de puntos –mucho más pequeño– que corresponde al grupo de aleaciones con composición química de alto P y alto Mo simultáneamente.

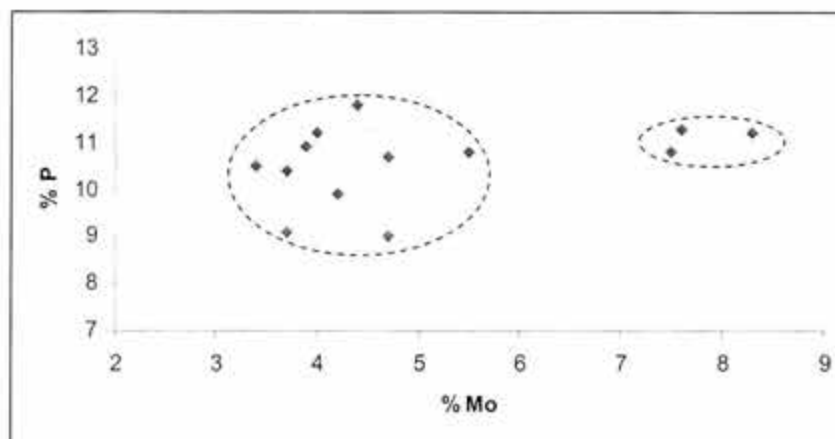


Figura 5.1 Variación de la composición química de los depósitos

Se deduce de estos dos grupos de resultados que en la práctica si es posible conseguir un revestimiento que incorpora contenidos medios y altos de Mo al tiempo que conserva características amorfas debido al elevado contenido de P. La respuesta a este comportamiento debe buscarse en el efecto que tiene el ácido láctico, el cual se agregó en principio como agente acelerador (Koiwa [118] y Mendoza [134] usaron ácido glicólico).

Hasta la fecha no existe todavía una teoría definitiva que describa el efecto de los ácidos orgánicos en la deposición química de níquel. De trabajos como el de Ortega [28] se desprende que estos aditivos actúan en el baño de deposición con una función dual acelerador-complejante, es decir, que además de contribuir a incrementar la velocidad de deposición, también forman parte de la composición de los complejos de Ni-citrato y Ni-Mo-citrato.

En su papel de acelerador, se observa que a medida que aumenta la concentración de ácido orgánico en la solución, la velocidad de deposición va aumentando hasta que se alcanza un máximo, a partir del cual la velocidad se reduce. Esto puede verse en la figura 5.2:



Figura 5.2 Efecto acelerador del ácido orgánico

De acuerdo a lo reportado por Riedel [10], el ácido láctico proporciona un valor máximo de velocidad menor, a concentraciones más bajas y en un rango más estrecho que el ácido glicólico. Esto quiere decir que el ácido láctico convierte rápidamente a los iones libres de níquel en complejos muy estables; por su parte, el ácido glicólico tiene un efecto complejante mucho menor y los complejos que forma son menos estables, lo que permite depositarlos con mayor rapidez. La máxima velocidad de deposición puede interpretarse como una consecuencia de la baja adsorción del complejo sobre la superficie catalítica a bajas concentraciones, lo cual acelera la deposición. A más altas concentraciones hay una gran adsorción del complejante sobre la superficie, quedando así la reacción desfavorecida.

En su papel de complejante, estos ácidos orgánicos tienen un efecto directo en la composición química del depósito. El níquel complejado controla el número de iones Ni y Mo que quedan disponibles para tomar parte en la reacción de deposición. Los complejos con una estabilidad baja (los formados por el ácido glicólico), suministran una mayor cantidad de iones libres debido a que les quedan lugares sin coordinar (solvatados), mientras que los complejos con una estabilidad alta (los de ácido láctico) retienen a todos sus iones en completa coordinación. Cuando la fracción de las especies metálicas adsorbidas sobre la superficie es grande, el número de espacios disponibles para la reducción del fósforo será baja, como ocurre en las deposiciones de Koiwa y Mendoza. Por el contrario, cuando hay una lenta adsorción de las especies metálicas, el espacio disponible sobre la superficie de deposición es mayor, dando oportunidad al fósforo –cuya reacción de deposición es independiente y ocurre en forma paralela- para depositarse en mayor cantidad, como es el caso del presente trabajo. La tabla 5.1 resume lo anterior.

Tabla 5.1 Efecto de los ácidos orgánicos agregados como aceleradores

Ácido	Estabilidad del complejo	Velocidad de deposición	Composición
glicólico	baja	alta	alto Mo bajo P
láctico	alta	baja	alto P medio a alto Mo

5.2.2 Apariencia

Se mencionó más arriba que en su apariencia macroscópica los revestimientos resultan ser de un gris metálico semibrillante, lisos aunque reproduciendo el patrón de rayado del sustrato de acero que se preparó con la lija de 220. En algunos puntos donde persistió la reacción de desprendimiento de hidrógeno gaseoso se forman pequeños cráteres que le dan al depósito la apariencia de una cáscara de naranja. El recubrimiento refleja con bastante claridad la luz y los objetos y no adquiere la tonalidad amarillenta en los bordes típica de otros procesos de deposición. No hay tampoco grietas, ampollas ni desprendimientos, y el depósito recubre totalmente la superficie expuesta. A simple vista o a lupa de bajos aumentos no se distingue ninguna porosidad. Todo lo anterior habla de un proceso eficaz de deposición, que proporciona un recubrimiento de buena apariencia general.

Dada la fidelidad con la que el revestimiento reproduce los contornos del sustrato, es factible pensar que un pulimento de alúmina o electrolítico de la muestra habría producido una apariencia aun mejor, de más alto brillo y reflectividad. Por otro lado, la continuidad del depósito y la ausencia de ampollas o desprendimientos indica que se tuvo una buena preparación preliminar (rutina de limpieza y activación); el recubrimiento completo de los bordes de la probeta y el color gris metálico general indican que el baño no estuvo contaminado [17], en tanto que la ausencia de grietas refleja la presencia de esfuerzos residuales neutros o de compresión [15, 57] que contribuyen a mejorar la resistencia mecánica del recubrimiento.

La presencia de los cráteres de desprendimiento de hidrógeno es un inconveniente de apariencia importante. Su origen es achacable a la baja agitación del baño, que mecánicamente no es capaz de romper el burbujeo del gas; con ello, esa sección del depósito queda aislada del resto de la solución, impidiendo su crecimiento en la misma medida que lo hace el resto del depósito.

La persistencia de este desprendimiento gaseoso en ciertos sitios preferenciales de la superficie evidencia un proceso de difusión y de nucleación heterogénea sobre las microirregularidades del depósito que se va formando, que puede compararse al que ocurre en las paredes de una copa de champaña. En un principio, la nucleación de burbujas puede ocurrir por difusión del hidrógeno adsorbido hacia los microdefectos del depósito (poros, uniones entre capas adyacentes, bordes de glóbulos) que reducen suficientemente la energía libre de Gibbs.

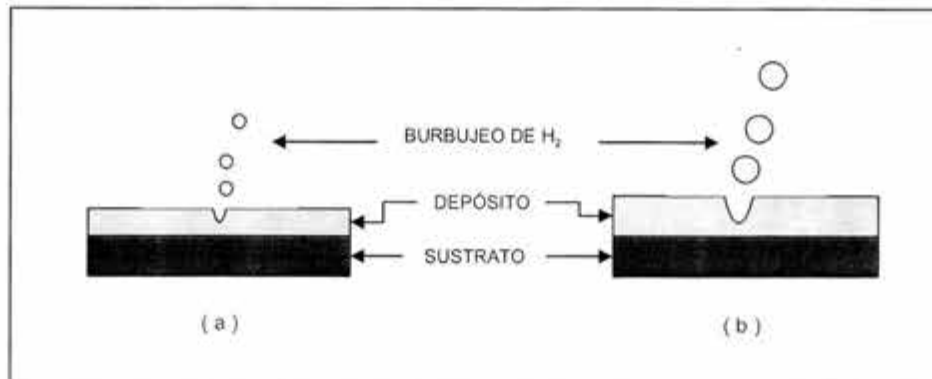


Figura 5.2 Formación de los cráteres de hidrógeno

En la figura 5.2 se ilustra el mecanismo de ocurrencia: al iniciar el desprendimiento de hidrógeno, se forma sobre esa región en particular una pequeña burbuja de gas que la agitación mecánica no elimina en forma rápida, por lo que dicha región queda aislada momentáneamente de la solución circundante, impidiéndole un crecimiento semejante al de sus alrededores (Fig. 5.2 a). La constante presencia del burbujeo y el crecimiento lateral del depósito van incrementando el tamaño de los cráteres (Fig. 5.2 b), lo que les hace reducir aun más su energía libre para la nucleación heterogénea. En consecuencia, se favorece nuevamente la difusión del H hacia estos sitios para poder formar más burbujas, que al no ser retiradas prontamente por el baño en movimiento, reducen el crecimiento del depósito en el interior. En apoyo a esta hipótesis pueden citarse los trabajos de Podlaha y Landolt [121, 127] quienes demostraron que una alta velocidad de agitación de la solución (de 2000 a 4000 rpm) mejora no solo el estado superficial, sino también la velocidad de deposición e incrementan el contenido de Mo en el recubrimiento.

En esta parte resulta interesante mencionar el trabajo de Ortega-Borges [135] quien propuso la creación de nuevos materiales para mejorar la reacción de desprendimiento de hidrógeno en medios alcalinos basándose en aleaciones electrodepositadas de Ni-Mo. Este investigador demostró que la presencia del molibdeno da lugar a la formación de superficies microporosas que incrementan el área activa del material para favorecer el desprendimiento de hidrógeno. Años más tarde Lo y Hwang [131] llegaron a la misma conclusión al crear depósitos Ni-P-Mo para favorecer la evolución de oxígeno en medios alcalinos. Más adelante se retomará este punto al hablar de la porosidad del recubrimiento.

En lo que se refiere a la apariencia microscópica, las fotomicrografías 1 a 8 confirman el crecimiento globular mencionado en la literatura [42, 50 – 52, 121, 131]. Estas formaciones son secciones esféricas arracimadas que crecen unas sobre otras, siguiendo la textura lineal dejada por el lijado mecánico. Su figura globular en sí puede explicarse mediante la teoría clásica de nucleación, que requiere de embriones de geometría esférica por ser ésta la figura más estable termodinámicamente, ya que permite ocupar el mayor volumen posible con la menor superficie posible.

Es notoria la diferencia de texturas entre las fotomicrografías 3 y 4 y el resto. Esto se debe a que dichas imágenes fueron tomadas en la parte superior de las muestras, en la zona de

frontera que estuvo en contacto tanto con la solución de deposición como con el aire debido a la evaporación y al rellenado. Como en esta parte la capa de depósito es mucho más delgada, sirve de ilustración para explicar el fenómeno de nucleación y crecimiento de estos revestimientos.

Se puede ver que los glóbulos crecen sobre la textura de lijado, debido a que esta operación deja una gran cantidad de sitios potenciales para la nucleación heterogénea. Estos lugares, la condición metálica del sustrato y su activación química favorecen una alta nucleación, lo que se traduce en una gran cantidad de pequeños glóbulos que crecen tridimensionalmente por la incorporación sucesiva de átomos recién reducidos. Las zonas media y baja de las probetas, que quedan completamente sumergidas en el baño, alcanzan espesores de depósito más elevados. Conforme crece este recubrimiento por la adición sucesiva de partículas, se aprecia que se reduce la rugosidad globular, alcanzando texturas bastante lisas en regiones amplias, como las mostradas en las imágenes 2, 5 y 6.

Las fotomicrografías 6, 7 y 8 muestran unos glóbulos de gran tamaño, aislados en zonas bastante lisas. Su presencia puede deberse a que se trata de los núcleos originales de la activación química previa a la deposición. Mediante este proceso se crean, efectivamente, puntos sólidos de deposición ácida que actúan como catalizadores para el resto de la superficie y como sitios discretos de nucleación heterogénea prefijada para el crecimiento del revestimiento alcalino (ya que estos sitios de deposición amorfa son mucho más catalíticos que las regiones cristalinas de acero que los rodean [38]).

Finalmente, la presencia de pequeñas partículas blancas de carbonato de sodio retenidas en la superficie de algunos depósitos puede deberse a una baja destilación del agua empleada para preparar las soluciones. En cualquier caso, estas inclusiones sólo se presentan en tres probetas que fueron preparadas en la misma tanda.

5.2.3 Porosidad

La porosidad es una característica intrínseca a un recubrimiento químico de níquel. Su presencia, empero, debe ser controlada para manipular convenientemente las propiedades del recubrimiento. En general se tiene que a menor porosidad, mejores son las propiedades ópticas, la densidad, la dureza y, sobre todo, la resistencia a la corrosión.

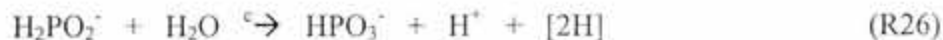
Los resultados mostrados en las fotomicrografías 9 a 15 indican que el revestimiento Ni-P-Mo obtenido con el baño base tiene una porosidad relevante. Usando la norma ASTM B276 [151] a manera comparativa, se encuentra que existe una cantidad moderada de poros medianos globulares que puede ser estimada cualitativamente entre un 20 y un 40%.

La porosidad de un recubrimiento autocatalítico de níquel es achacable al desprendimiento de hidrógeno que se produce durante las reacciones de deposición; para explicar su presencia se debe recurrir de nuevo a las ecuaciones de los mecanismos de deposición revisadas en la sección 2 de este trabajo. El H tiene uno de sus orígenes en la reducción del hipofosfito para la deposición del P:

a) en la solución



b) de la solución al revestimiento



c) en el depósito



Abrantes y Correia [39] encontraron que también ocurre



Estas reacciones pueden apreciarse de mejor manera usando el esquema de Bielinski [10] de la figura 5.3:

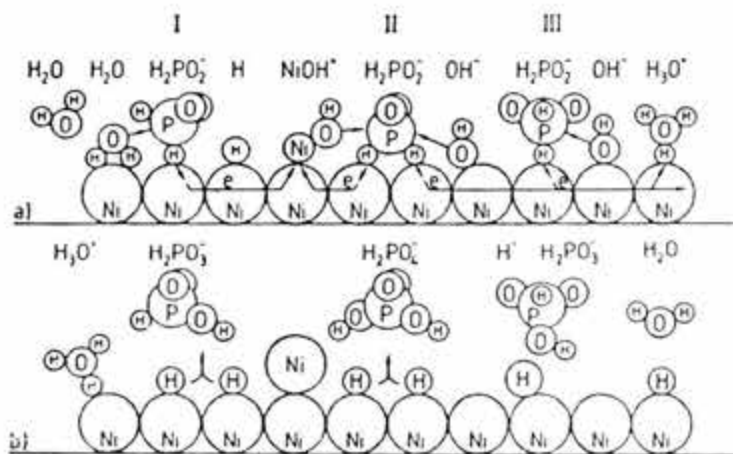
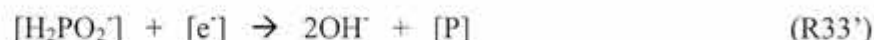


Figura 5.3 Mecanismo de Bielinski para la deposición catalítica [10]

En la sección a de la figura anterior se muestra una capa depositada de Ni sobre la que se adsorben varias especies químicas: H_2PO_2^- , H, NiOH, OH, H_2O y H_3O^+ . Como consecuencia del intercambio electrónico entre ambas capas, indicado en la reacción R31'', y por el mecanismo adicional,



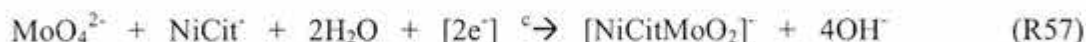
pueden ocurrir las reducciones del Ni y el P de acuerdo a las reacciones:



La reducción del Ni y la formación de ortofosfito se indican en la sección b de la figura (que ya no incluye a la reacción R33''). También se muestra que entre los átomos de níquel recién depositados quedan átomos de hidrógeno que lo mismo pueden desprenderse en forma de gas –según la reacción R30- que quedar atrapados dentro del depósito [42, 64]. El H así retenido puede migrar por difusión, de acuerdo a las leyes de Fick [71], hasta alcanzar un sitio (microdefectos del recubrimiento u otros puntos de gas ya retenido) en el que su incorporación reduzca la energía libre. Esto da lugar a una nucleación heterogénea de embriones gaseosos que al crecer por la adición sucesiva de más H devienen núcleos termodinámicamente estables que eventualmente forman microburbujas de H_2 dentro del revestimiento.

La otra fuente principal de hidrógeno existe como consecuencia del proceso completo de deposición del Mo, y cuyo origen requiere considerar los puntos de vista electroquímico (es decir de la cinética de deposición) y termodinámico.

El comportamiento electroquímico para la deposición del Mo ha sido modelado por Podlaha y Landolt [128, 129], quienes plantean un proceso en dos etapas sucesivas:



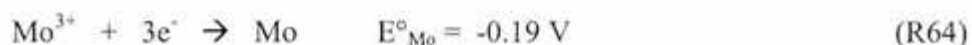
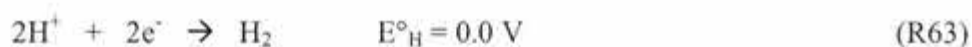
Para cumplir con el equilibrio electroquímico, de acuerdo a la teoría de potencial mixto de Gaffin [38] y Abrantes [39], debe haber una reacción catódica lateral que involucre al hidrógeno; esta reacción se plantea mediante la reducción del agua al entrar en contacto con la superficie de deposición:



Dado que las reacciones R57 y R58 bloquean la superficie de deposición con la adsorción del complejo metálico $[\text{NiCitMoO}_2]^-$, la evolución de hidrógeno sólo puede tener lugar en las regiones libres adyacentes a las áreas de adsorción catalítica. Sobre éstas se establece un burbujeo que persiste en tanto no sean cubiertas por el complejo; eventualmente se

forma una capa completa que al crecer en forma lateral atrapa algo del H en el depósito en forma de pequeñas burbujas. Sobre la nueva capa de revestimiento el fenómeno autocatalítico se repite, y seguirá repitiéndose en tanto el recubrimiento siga creciendo, dando lugar a la formación de un depósito poroso.

Los factores termodinámicos de desprendimiento de H en la deposición de Mo pueden explicarse considerando la Serie FEM, es decir, de Fuerza Electromotriz [11] y los diagramas de predominancia de Pourbaix [135, 158]. En una serie FEM, como la mostrada en la página 66, se presenta la tendencia termodinámica de un metal a corroerse/depositarse como función del potencial de reacción. Cuanto más negativo sea el valor de este potencial, mayor será la tendencia a que ocurra la reacción, como en el caso de la energía libre de Gibbs. Así, todos los metales que se encuentran por debajo de la reacción de hidrógeno reaccionan primero, siempre que estén en contacto con soluciones que contengan iones H^+ y e^- disponibles. De acuerdo a las posiciones adyacentes del Mo y el H en la serie FEM se tiene que:



De esta información se deduce que la reacción de desprendimiento de hidrógeno será termodinámicamente posible e inmediata una vez que se inicie la deposición del molibdeno, ya que:

$$E^\circ_{Mo} < E^\circ_H \quad (E19)$$

La serie FEM, aunque útil, tiene limitaciones de uso ya que no considera los factores cinéticos de polarización, las condiciones superficiales del depósito ni las características del baño. Para incluir estos últimos factores se usan los diagramas de zonas de dominio de especies de Pourbaix. El análisis de estos diagramas permite conocer los grados de oxidación estables de un elemento, evaluar el efecto que puede tener sobre el baño de deposición un cambio en la concentración relativa de sus componentes, valorar el papel que desempeña cada uno y determinar las condiciones experimentales en las que termodinámicamente sería posible lograr un determinado depósito. Empero, estos diagramas se construyen considerando equilibrios sencillos que no necesariamente reflejan las condiciones de un baño de deposición. La figura de la siguiente página (Fig. 5.4) reproduce el esquema simplificado de un diagrama de Pourbaix para el molibdeno.

En disolución acuosa el molibdeno solamente puede existir en los estados de oxidación 0, III, IV, V y VI [116], y de ellos, el Mo(VI) es el único estable para la mayoría del intervalo de pH y de potencial, pudiendo existir bajo las formas MoO_3 , $HMoO_4^-$ y MoO_4^{2-} . De los trabajos de Ortega-Borges [135] se ponen en evidencia nuevas especies (que él llama isopolimolibdatos) que no aparecen en los diagramas estándares publicados en el Atlas de Pourbaix [158] y que corresponden a los equilibrios que en realidad tienen lugar en una deposición de molibdeno: H_2MoO_4 , $HMoO_3^+$ y otras todavía más complejas. De sus diagramas resultan tres hechos importantes:

- Que el MoO_4^{2-} en solución puede estar combinado con hidrógeno en al menos dos formas posibles: $HMoO_4^-$ y H_2MoO_4 .

- Que conforme se reduce la concentración de Mo en la solución (10^{-4} a 10^{-6} M), se va ampliando el campo de predominancia del HMoO_4^- hacia valores de pH mayores a 8 y menores a 4.
- Que para que se pueda alcanzar la formación del Mo metálico a partir del Mo(VI) debe existir primero una descarga de H que permita la reducción hasta el estado sólido (así como la presencia de una etapa intermedia a Mo(IV)).

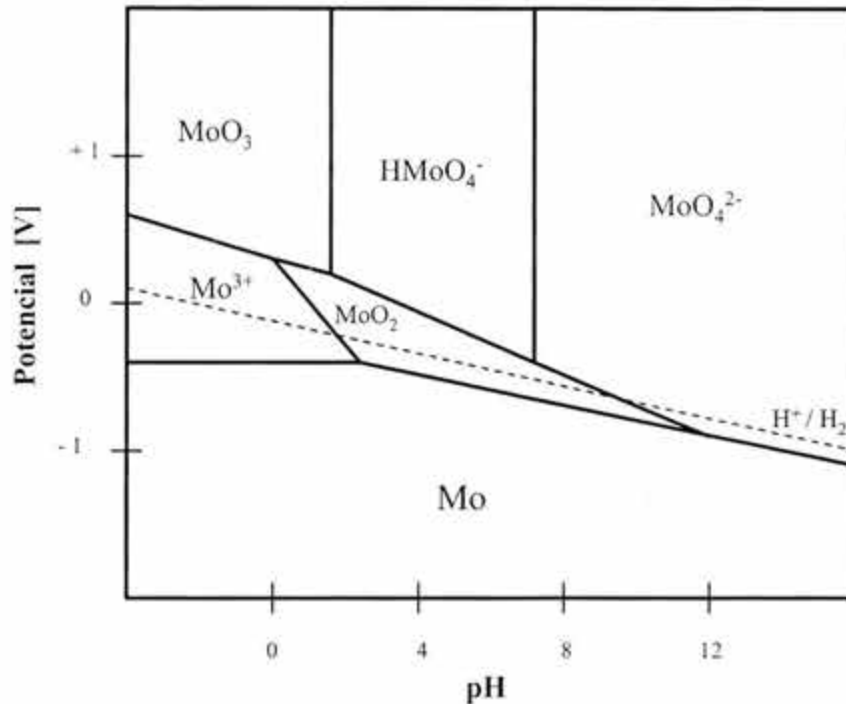


Fig. 5.4 Diagrama simplificado de Pourbaix para el molibdeno [135]

Lo anterior significa que en un proceso de deposición de molibdeno a partir de sus iones Mo(VI) en solución –como es el caso del presente trabajo-, debe producirse un desprendimiento de hidrógeno para poder alcanzar el estado no oxidado que es el estable termodinámicamente.

Así pues, por las características de evolución de hidrógeno en un proceso de deposición Ni-P, aunado al efecto de descarga de H en la reducción del molibdeno, los revestimientos ternarios Ni-P-Mo resultan mucho más porosos que los de Ni-P nada más. Este hecho tiene consecuencias tanto positivas como negativas. En primer lugar, puede resultar beneficioso para los procesos industriales de conversión catalítica y de fabricación de gases contar con un material que pueda ofrecer una mayor cantidad de superficie de reacción por unidad de depósito, lo que sin duda mejora la eficiencia del proceso. Así mismo, al controlar las reacciones de desprendimiento de H, se puede manipular convenientemente la densidad del revestimiento para poder usarse como filtro en procesos químicos diversos. Su desventaja radica en dos puntos críticos: la reducción de su resistencia a la corrosión por falta de continuidad protectora del depósito y el incremento en el riesgo de fragilidad por adsorción

del H hacia el recubrimiento (sobre todo cuando éste tiene estructura cristalina) o peor aun, hacia el sustrato. Para reducir este segundo efecto la práctica establece [142] tratamientos térmicos cortos de baja temperatura (180-220°C), que deben realizarse inmediatamente después de la deposición. Pero para el primero no hay más "tratamiento" viable que el de controlar la evolución de H para reducir su efecto de porosidad.

5.2.4 Rugosidad

La rugosidad es la descripción de la topografía de una superficie cuya altura, anchura y dirección determinan el estado del acabado superficial. En general los depósitos químicos de níquel generan superficies con muy baja rugosidad, de ahí sus magníficas propiedades ópticas, pero ésta depende básicamente de la condición de acabado del sustrato; a menos que el revestimiento posea espesores superiores a los 75 μm , no tendrá poder para nivelar una rugosidad preexistente y mejorar su lisura.

La tabla 4.15 de la página 111 incluye los resultados de rugosidad para la condición tal como se deposita en dos de los parámetros más característicos: la rugosidad media, R_a , y la altura de rugosidad máxima, R_t . Los números más grandes en la dirección transversal indican la presencia de una textura preferencial que es consecuencia del preparado mecánico con lija. En efecto, de acuerdo a Schey [159], en el acabado mecánico con esmeril de una superficie metálica la rugosidad se vuelve más grande en el sentido perpendicular al del lijado. Esto puede apreciarse mejor en la figura 5.5, que muestra el perfil de rugosidad transversal para un lijado mecánico. Al ser tan marcada la rugosidad en este sentido, se da como resultado que sus lecturas traslapen los valores de rugosidad del revestimiento Ni-P-Mo. Por este motivo, no se les tomó en cuenta, reservándose para el análisis únicamente la rugosidad longitudinal sobre la que se esperaba menos interferencia.

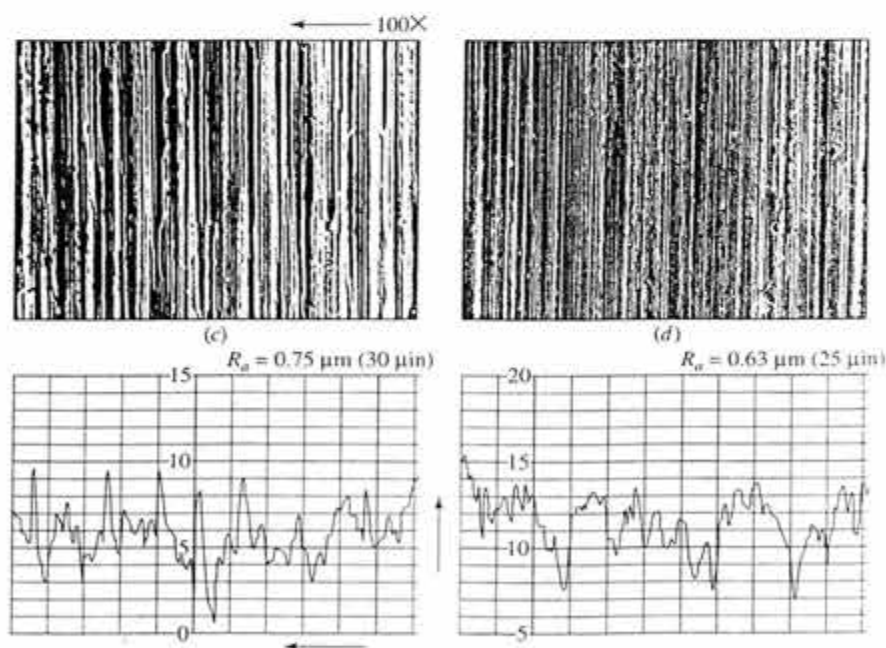


Figura 5.5 Rugosidad transversal de un desbaste fino con esmeril [159]

Riedel [10] señala que la rugosidad superficial de un recubrimiento “electroless” de níquel suele ubicarse entre 0.02 y 0.2 μm . Pero los resultados de la tabla 4.15 presentan valores promedio de 0.64 μm para la rugosidad longitudinal. Esto significa que la rugosidad media del depósito Ni-P-Mo es tres veces mayor que el máximo esperado para este tipo de revestimientos. Este hecho se confirma al revisar los valores para la altura de rugosidad máxima R_t , que parecen más típicos de un maquinado que de un recubrimiento químico.

Una razón para que esto ocurra puede deberse a que el espesor del depósito no amortigua por completo el efecto del rallado en el sustrato. Al no ser niveladas las irregularidades por completo, persisten en la topografía del depósito, aunque en forma un poco más suave. Otro motivo puede estar en la elevada porosidad del recubrimiento, cuyo efecto se adiciona al del perfil irregular del sustrato.

Ubicando estos resultados en las curvas de comparación de rugosidades de Schey [159] para distintos procesos de manufactura, se deduce que la condición superficial del recubrimiento Ni-P-Mo se acerca mucho a la que proporcionaría un proceso de acabado mecánico fino con piedra de esmeril, lo que parece confirmar la suposición del efecto traslapado de rugosidades del revestimiento y del sustrato.

Para alcanzar a separar los valores y características de cada una de las dos rugosidades se sugieren dos cosas:

- Modificar la preparación superficial inicial del sustrato para incluir algún tipo de pulido electrolítico que elimine las trazas de lijado y mejore la lisura.
- Emplear un microscopio de interferometría para medir la rugosidad nanométrica.

5.2.5 Espesor

Una de las características relevantes del tipo de recubrimientos “electroless” es la uniformidad de su espesor, independientemente de la geometría del sustrato. Las fotomicrografías 12 a 19 confirman este hecho. Muestran depósitos de espesor homogéneo y continuo, que reproducen fielmente la regularidad o irregularidad del sustrato de acero.

Esta uniformidad se obtiene dado que todas las partes de la superficie se activan catalíticamente de igual manera en tanto se mantengan en contacto con el baño y éste asegure un constante aprovisionamiento de reactivos y una fácil remoción de los productos de reacción.

Pero aunque todos los espesores sean homogéneos, su ancho varía en cada probeta. La tabla 4.16 incluye las mediciones de estos espesores. En ella puede observarse que para el mismo tiempo de deposición de 5 horas, el espesor promedio puede ubicarse en 40.83 μm , teniendo valores excepcionales de 26 y de 51 μm .

Para explicar esta variación en espesores se puede recurrir a la ecuación fundamental de velocidad $v = dx/dt$, de donde se deduce que el espesor del revestimiento (una distancia) es una función directamente proporcional de la velocidad y del tiempo de deposición:

$$e = f(v, t) \quad (E20)$$

siendo e el espesor (en μm), v la velocidad (en $\mu\text{m/hr}$) y t el tiempo (en hr).

Pero para $t = 5 \text{ hr} = \text{constante}$

$$e = f(v) \quad (E21)$$

El espesor del recubrimiento es, pues, proporcional a la velocidad de deposición. Pero ésta raramente es constante, ya que depende de los factores químicos de la solución: pH, temperatura, composición y agitación, mismos que suelen variar durante el desarrollo de las reacciones de deposición. Según el modelo químico de Ortega [28], la velocidad de deposición es función de:

$$V_{\text{Ni}} = K_1 [\text{H}_2\text{PO}_2]^\beta [\text{Ni}^{2+}]^\alpha [\text{L}]^\delta [\text{H}^+]^\gamma [\text{HPO}_3^{2-}]^\epsilon \exp(-Q/RT) \quad (E22)$$

con

V_{Ni}	la velocidad de deposición del níquel
[xxx]	la concentración del componente en cuestión
K_1	la constante de reacción para la deposición
$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$	los órdenes de reacción de cada componente
L	el ligando usado como complejante (en este caso el citrato)
Q	la energía de activación
T	la temperatura
R	la constante universal

Las variaciones en las concentraciones de los reactivos, en el pH, en la temperatura, la evaporación de la solución o su agitación modifican sensiblemente la velocidad de deposición del baño, y en consecuencia, el espesor del recubrimiento obtenido. Estas variaciones hay que tenerlas en mente al revisar los resultados de la tabla 4.16. Así, si no se toman en cuenta los dos valores extremos, el resto de las mediciones no se aparta sensiblemente de la media, lo que se traduce en una reproducibilidad bastante aceptable y en un espesor semejante entre muestras.

Las variaciones en la velocidad de deposición se muestran también en la tabla 4.16. El valor medio se ubica en $8 \mu\text{m/hr}$, pudiendo alcanzar excepcionalmente valores tan bajos como $5 \mu\text{m/hr}$ y tan altos como $10 \mu\text{m/hr}$. Según la bibliografía [10, 15, 139, 140] los baños industriales de niquelado químico tienen velocidades que oscilan entre 12 y $30 \mu\text{m/hr}$, por lo que la velocidad media del baño base puede considerarse como una velocidad baja, que trae como consecuencia un espesor de revestimiento moderado para el tiempo de deposición de 5 horas.

5.2.6 Bandeamiento

En las imágenes de las secciones transversales todos los revestimientos parecen compuestos por una serie de bandas superpuestas de espesores diversos pero homogéneos, en diversos tonos de grises que varían de extremo a extremo de cada banda, y que de igual manera reproducen fielmente el contorno del sustrato de acero.

La presencia de estas bandas se menciona en la literatura [10, 17, 60, 121, 133], atribuyéndose su origen a cambios periódicos en el pH de la solución o a variaciones en la densidad de corriente de deposición cuando el proceso es electroquímico. En efecto, conforme transcurren las deposiciones de fósforo y níquel se liberan iones H^+ (reacciones R14, R20 y R21) que van cambiando paulatinamente el pH del baño hacia valores más ácidos. De acuerdo a los resultados de Abrantes [39] y Hu [45], el incremento de acidez aumenta la velocidad de deposición pero reduce el contenido de P a valores menores menores al 10%; con ello se permite una mayor deposición de Mo. Si el fenómeno se repite por ajustes cíclicos del pH, la consecuencia es la formación de un depósito con capas alternadas de medio y alto fósforo, que respectivamente permitirán la deposición de alto y medio molibdeno. La figura 5.6 esquematiza esto:

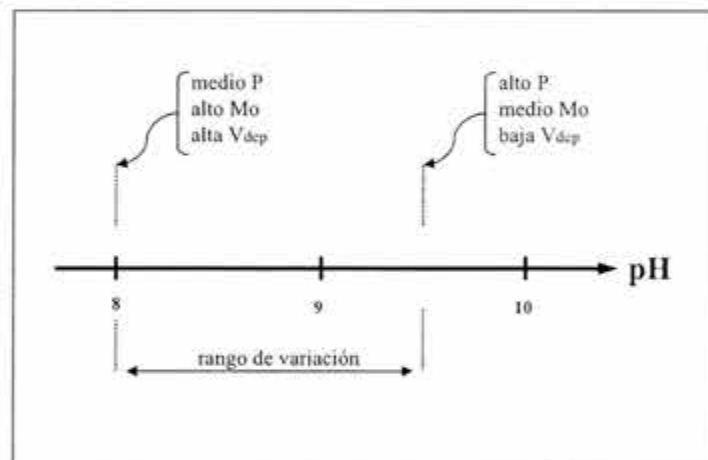


Figura 5.6 Efecto de la variación del pH en el depósito

La tabla 4.17 (Pg. 119) presenta la relación entre el número de bandas de los revestimientos y los cambios totales de pH a que se sometió cada muestra. El primero de ellos se debió al paso de la solución de activación (pH = 3) a la solución de deposición (pH = 9.5). Pero conforme esta deposición transcurría, el pH iba bajando hasta alcanzar un valor de 8, momento en el que se ajustaba nuevamente para devolverlo al valor inicial. El número total de cambios de pH en la muestra coincide con el número total de bandas que quedó en el depósito.

El hecho de que el número de bandas varíe entre muestras que se supone están tratadas de la misma manera merece mención aparte. En efecto, que una muestra haya necesitado sólo 3 ajustes de pH y otra hasta 5 pudo deberse a condiciones de agitación, de evaporación o de

temperatura, factores que presentaron cierta variabilidad entre ensayos debido a las condiciones climáticas propias del momento y a algunas dificultades en el ajuste del agitador magnético para evitar la descomposición del baño. Con aumentos o reducciones de la temperatura, se favorecen o inhiben las reacciones que desprenden iones H^+ en el baño, lo que se refleja en variaciones pequeñas pero distinguibles del pH. Por su parte, la baja acción convectiva de una pobre agitación reduce la eficiencia con la que los reactivos se llevan a la superficie de deposición y los productos de reacción se remueven. Según Gavrilov [17], esto acarrea cambios de pH en la capa del baño más cercana a la superficie, cosa que se traduce en cambios composicionales del revestimiento que se va formando. Finalmente, la evaporación del baño ocasiona la pérdida del volumen de solución y muy en especial, del hidróxido de amonio usado como controlador de pH, ya que esta sustancia es muy volátil. Ello implica contar un reabastecimiento de hidróxido más frecuente para mantener el nivel de pH de la solución.

5.2.7 Cristalinidad

Condición tal como se deposita

El trabajo de varios investigadores [157, 160-164] ha venido a demostrar que en función del contenido de fósforo, los revestimientos de níquel “electroless” en su condición tal como se depositan, pueden ser desde 100% cristalinos (bajo P) hasta 100% amorfos (alto P), pasando por una variada gama de estados semiamorfos con inclusiones cristalinas o microcristalinas (medio P).

El difractograma 4.1 (Pg. 119) indica que los depósitos Ni-P-Mo formados a partir del baño base pertenecen a este último grupo. En él se distingue el patrón de difracción difuso característico de un material amorfo [146], pero en el que predomina a 45° un pico suave y de baja altura que evidencia la tendencia de los átomos a empaquetarse en arreglos que se acercan al estado cristalino, o bien, la presencia propiamente dicha de una estructura microcristalina. Esta fase corresponde a un pico de níquel que adopta la textura (111), y que en realidad es una solución sólida de Ni(FCC) en la que se disuelve el Mo, pero de acuerdo a la costumbre en la literatura [51-53, 60, 141] esta fase se denomina simplemente Ni en los difractogramas de la sección de resultados.

Según Lewis y Marshall [161, 162] el pico de Ni(111) en un patrón de difracción amorfo puede estar evidenciando que la solución sólida está formada por nanocristales con tamaños de grano de 100 a 10 nm -e incluso menores-. Al ser tan pequeño el arreglo cristalino, la difracción se multiplica excesivamente, difundiéndose sin un orden específico en todas las direcciones, con lo que se tienen la impresión de que se trata de un material mayoritariamente amorfo. Como en otros trabajos existen las mismas evidencias [51-53, 160, 163], parece factible suponer que en la condición tal como se deposita existe la presencia de estos nanocristales, dada la tendencia a formar el pico suave de Ni en el ángulo de 45° .

Esta suposición puede apoyarse en los resultados de Homma [50] y de Lo [131] quienes estudiaron los mecanismos de nucleación y crecimiento de los recubrimientos químicos de níquel. Ellos encontraron que durante la deposición se forman núcleos de fase sólida que se arraciman en “clusters” atómicos que terminan formando pequeños cristales con tamaños

de grano de 10 a 100 nm. Este tamaño tan pequeño depende de la densidad de nucleación: mientras más elevada sea ésta, mayor será la cantidad de núcleos formados y, por ende, su tamaño será menor. Según estos investigadores, sobre un sustrato metálico la densidad de nucleación promedio puede alcanzar valores de 3000 núcleos/ μm^2 , lo que se traduce en una cristalización de tamaño mucho muy pequeño.

En el mismo patrón de difracción –de la condición tal como se deposita-, existe la evidencia pequeña pero inconfundible de dos picos enteramente cristalinos, los cuales se identifican como MoNi y MoNiP. La presencia de estas fases, que de acuerdo a los diagramas de equilibrio [165, 166] son de elevado contenido de molibdeno, evidencia una segregación sobre la estructura del depósito. En una red de Ni los átomos más grandes de Mo (un 10% mayores) producen una energía de deformación considerable, pero como las regiones amorfas adyacentes tienen zonas que están más abiertas, es decir, con más espacio, es de esperarse que el Mo se sitúe ahí para que la energía de deformación sea más baja, causando la segregación en la intercara cristalina-amorfa. Ulteriormente, esta segregación da origen a soluciones sólidas de Mo(BCC) en las que se disuelven el Ni y el P.

Efecto del tratamiento térmico

Un depósito amorfo o semiamorfo presenta una estructura metaestable [15, 42, 52, 73] que tenderá a adoptar arreglos de equilibrio si se le da la oportunidad. Esto puede suceder mediante un calentamiento. En efecto, al someter al recubrimiento a un tratamiento térmico se provee de la energía de activación necesaria para desencadenar su completa cristalización. Esto puede apreciarse en la tabla 4.18 y en las figuras 4.9 y 4.10 de la Pg. 120.

De acuerdo a Verhoeven [2], lo que guía a la difusión en este caso no es un gradiente composicional sino un gradiente energético:

$$J = -K \frac{d\Delta G_{a,c}}{dx} \quad (\text{E23})$$

donde:

- J es el flujo de átomos de la región amorfa a la cristalina
- K es una constante de difusión que depende de la temperatura
- $\Delta G_{a,c}$ es el gradiente en la energía libre de Gibbs entre los estados amorfo y cristalino
- x es la posición.

Este gradiente busca reducir la energía global del sistema llevando al depósito a un arreglo de menor energía, que en este caso se trata del patrón cristalino.

Un calentamiento a 300°C ayuda a que los microcristales de Ni-Mo crezcan por adición desde la fase amorfa, para reducir la energía libre. La elevada cantidad de núcleos presentes, es decir, de nanocristales, ayuda a que la transformación amorfo \rightarrow cristalino transcurra muy rápidamente en la primera etapa (< 2 hr). Conforme estos cristales crecen van reduciendo su velocidad de crecimiento, consumiendo más lentamente a la matriz amorfa.

A esta temperatura los bordes difusos del patrón de difracción se van reduciendo, en tanto que el pico de Ni(111) gana definición e intensidad. Así mismo, el tiempo más corto es suficiente para hacer crecer, en primera instancia, a los cristales de MoNi y MoNiP. Pero como estas son fases metaestables de alto Mo [165, 166] que no corresponden a una estructura de equilibrio para la composición de la aleación, se disuelven nuevamente. El resultado final es la formación de una solución sólida de níquel sobresaturada de fósforo y molibdeno, que consume casi totalmente a las regiones amorfas (88% de cristalinidad).

A 400°C el fenómeno anteriormente descrito de nucleación y crecimiento sobre los nanocristales de Ni-Mo ocurre de igual forma, pero se ve frenado en su crecimiento debido a que:

- a) La precipitación de los intermetálicos Ni₃P y MoNi₄, que comienza a esa temperatura, aprovecha también los nanocristales de Ni-Mo como sitios de nucleación [50, 70].
- b) El níquel amorfo se consume ahora también para formar a los intermetálicos y no sólo a la fase Ni-Mo.

Así, la cristalización de la fase Ni-Mo se ve reducida (la intensidad del pico de Ni(111) a 45°), pero la cristalización total del depósito se incrementa con la presencia de las nuevas fases. La tabla 5.2 presenta las características cristalinas de estas nuevas fases cuando adoptan sus estructuras de equilibrio:

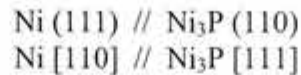
Tabla 5.2 Características cristalinas de los intermetálicos [156]

Fase	Estructura	Parámetros de Red
Ni ₃ P	BCT	a ₀ = 4.39 Å
		c ₀ = 8.91 Å
MoNi ₄	BCT	a ₀ = 3.56 Å
		c ₀ = 5.72 Å

A esta temperatura (400°C) aparecen más picos de difracción de la solución sólida de níquel: Ni(220) y Ni(311) lo que confirma un mayor grado de cristalización. También aparecen los patrones de las fases Ni₃P y MoNi₄ (este resultado es consistente con lo reportado por Koiwa [118]) cuya intensidad avanza con el tiempo hasta que a partir de las 2 horas de tratamiento permanecen casi constantes, indicando con ello que se está alcanzando una cantidad de equilibrio en la cantidad de precipitado. Tomando como referencia el diagrama de fases Ni-P de la Pg. 35bis se puede determinar esta cantidad usando una regla de la palanca para una aleación con 10% P a 400°C, la cual asciende a un 66%.

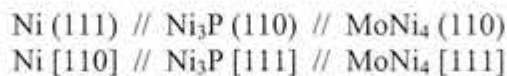
Los trabajos de Yamamoto [53] y Erming [160] ilustran una morfología de esferulitas para los núcleos precipitados de Ni₃P que, según ellos, indican un límite de ángulo bajo en la

intercara con la fase Ni-Mo. Para Mai et al. [51] la intercara cristalina se relaciona en los planos y direcciones habituales:



Tal acoplamiento puede interpretarse como un esfuerzo del sistema cristalino para disminuir la energía libre interfacial optimizando el acoplamiento atómico a través de la intercara.

Dado que la estructura cristalina del MoNi₄ también es tetragonal de cuerpo centrado (BCT), parece razonable suponer que la nucleación de esta fase sigue los mismos planos y direcciones habituales que el Ni₃P, pudiéndose escribir en forma general que:



A 500°C, de acuerdo a la figura 4.9 se tiene la más alta velocidad de nucleación y crecimiento inicial de la solución sólida. Para entender esto, es necesario regresar a la ecuación E23, en donde la constante K sigue una forma de Arrhenius [2]:

$$K = K_0 \exp(-Q_a/RT) \quad (\text{E24})$$

con,

- K₀ una constante de difusión
- Q_{a,c} la energía de activación para la transformación cristalina
- R la constante universal
- T la temperatura

lo que significa que la velocidad de transformación amorfo → cristalino depende en gran medida de la temperatura. Esta forma es similar al término:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (\text{E25})$$

de la primera ley de Fick [71], por lo que cabría esperar un flujo de átomos mucho mayor a esta temperatura que en las dos anteriores. Así, como los nanocristales de Ni-Mo siguen actuando como sitios de nucleación para las 3 fases (Ni-Mo, Ni₃P y MoNi₄), el súbito y elevado incremento del pico de Ni(111) parece indicar que la velocidad de formación de la solución sólida es mucho mayor que la de los intermetálicos. Esto puede deberse:

- a) a una mayor velocidad de difusión del Ni sobre el Mo y el P,
- b) a que ya precipitó la cantidad de equilibrio que predice el diagrama de fases,
- c) a que la creación de la solución sólida consume una menor cantidad de energía de formación que la de los intermetálicos:

- energía para la cristalización de Ni: 208 kJ/mol (Martyak [70])
- energía de formación del Ni₃P: 40,217 kJ/mol (Nash [165])
- energía de formación del MoNi₄: 81,426 kJ/mol (Nash [165])

De acuerdo a los difractogramas 4.10 a 4.13, la cantidad de equilibrio que precipita de los intermetálicos se alcanza también en forma rápida (sus picos ya no crecen prácticamente después de dos horas), y la fase Ni-Mo continua creciendo aun más lentamente hasta casi agotar las regiones amorfas. La parte final de esta transformación se vuelve asintótica hacia el 100%, lo que parece confirmar la teoría de Graham [60] y Johnson [72] de que la cristalización sólo termina realmente a temperaturas superiores (600°C).

La forma fundamental de los patrones de difracción de esta temperatura no difiere de la de 400°C, es decir, que aparecen las mismas fases en los mismos ángulos. Sólo que a 500°C las formas son mucho más nítidas y el pico de Ni(111) crece en gran cantidad dando como resultado una fase continua de Ni-Mo con dos fases dispersas Ni₃P y MoNi₄.

5.2.8 Estructura

En su condición tal como se deposita, el revestimiento Ni-P-Mo se conforma por regiones amorfas de Ni, P y Mo que contienen en su interior nanocristales de Ni-Mo y cristales de MoNi y MoNiP. En el trabajo de Lo y Hwang [131] se menciona que la presencia de los nanocristales es debido al contenido de Mo, que favorece fuertemente la nucleación. Es de suponerse que una vez formadas las primeras partículas, el crecimiento del depósito progresa por adiciones sucesivas de más conglomerados. Aparentemente, la incorporación del P y el Mo no sigue un orden particular, pues los revestimientos así formados se componen de regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, siendo esta última la que puede cristalizar para producir el depósito semi-amorfo. Por su parte, la segregación del Mo produce regiones ricas en este metal que también llegan a cristalizar.

La diversidad zonal en la superficie de deposición tiene su origen en la manera como las reacciones de deposición van usando la superficie catalítica [128, 129]. Así, la adsorción del complejo [NiCitMoO₂], que da lugar a las regiones cristalinas de Ni-Mo, bloquea ciertas áreas; cuando el Mo satura la red de Ni, el remanente sale hacia su intercara, provocando una segregación que ocupa una fracción superficial allende las regiones cristalinas. Por su parte, la adsorción directa del P usa otras zonas libres, en cuyos límites se produce el desprendimiento de H –lo que momentáneamente impide su uso para otras reacciones-, en tanto que la incorporación del Ni debe efectuarse en otras regiones por la vía de tres posibles adsorciones: [NiOH⁺], [NiCit⁻] y [NiCit₂⁴⁻]. Todas estas especies químicas mencionadas compiten por un espacio superficial, cuya extensión es función, según Matloz [167], de su concentración y de su velocidad de reacción, debiendo cumplir que:

$$\theta_{Ni} + \theta_P + \theta_H + \theta_{Cit} + \theta_{Mo_s} = 1 \quad (E26)$$

en donde θ_x es la fracción superficial ocupada por la especie “x”, que puede ser níquel (Ni), fósforo (P), hidrógeno (H), complejo de níquel-molibdeno (Cit) o molibdeno segregado (Mo_s).

El calentamiento de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales que permiten la total cristalización de las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las

fases cristalinas para producir un arreglo de Ni-Mo con precipitación de Ni_3P y MoNi_4 . En las películas amorfas de Ni-P-Mo se ha observado [118] que la formación del Ni_3P crece con el aumento en el contenido de Mo, en tanto que la temperatura de cristalización y transformación a estructura Ni-Mo decrece con dichos aumentos de Mo, que implican una reducción en la concentración de P. De manera similar, en los depósitos Ni-P la temperatura de formación del fosforo de níquel aumenta con el descenso en el contenido de P [52, 53, 55]. Así, dado que el orden en el que se forma el Ni_3P y cristaliza la solución sólida Ni-Mo es inverso, se puede asumir que ambos procesos suceden independientemente el uno del otro. Esta suposición es fundamental para la construcción del modelo que explica los cambios de fase que ocurren en el recubrimiento cuando se le somete a tratamiento térmico.

Considerando los resultados de difracción y de cristalinidad, se puede asumir un modelo que explica los cambios estructurales del depósito, tomando en cuenta que:

- a) El esquema original de Koiwa et al. [118], con ciertos ajustes pertinentes, puede ser usado también para explicar la fenomenología particular de este depósito.
- b) En condición tal como se deposita, el revestimiento se compone de dos regiones principales: una amorfa que contiene Ni, P y Mo y una cristalina como solución sólida de Ni-Mo.
- c) Existe una segregación de Mo que da lugar a una tercera fase cristalina en la condición tal como se deposita.
- d) La formación de los intermetálicos Ni_3P y MoNi_4 ocurre hasta los 400°C y son independientes de la transformación de la fase Ni-Mo.
- e) El comportamiento del Ni_3P en el revestimiento Ni-P-Mo es similar al que ocurre en los depósitos Ni-P, por lo que parece razonable pensar que existe una etapa intermedia de arreglo zonal que de origen a una región similar.

Los cambios microestructurales que ocurren dentro del depósito Ni-P-Mo cuando se le somete a tratamiento térmico se ilustran esquemáticamente en la figura 5.7 de la página siguiente.

En ella se indica que la condición tal como se deposita se conforma por tres estructuras principales: una región amorfa Ni-Mo-P sobre la que se concentra prácticamente la totalidad del fósforo presente, una región cristalina que es una solución sólida de Mo en $\text{Ni}(\alpha)$ (ver diagrama de equilibrio de la Fig. 2.15), y otra región que contiene un par de fases cristalinas (MoNi y MoNiP) ricas en molibdeno que se forman por la segregación de este metal.

Cuando se calienta este depósito a 300°C , las estructuras de alto molibdeno se disuelven en las zonas circundantes debido a que no son fases de equilibrio para la composición de la aleación: una fracción del Ni y el Mo va a parar a la solución sólida α y el resto (el P y el Ni y Mo remanentes) termina reabsorbido en la región amorfa. Mientras esto ocurre, se produce un reordenamiento zonal en el área amorfa que conduce a la creación de dos regiones distintas: las regiones ricas en fósforo sufren una transformación debido a la difusión que se ha activado con el calentamiento, creando subzonas que concentran todo el fósforo presente (Ni-P) y dejando las áreas adyacentes empobrecidas en este aleante, que

devienen ricas en molibdeno (Ni-Mo). Finalmente, la estructura nanocristalina $\alpha(\text{Ni-Mo})$ comienza su crecimiento gracias a la disolución de las estructuras de alto molibdeno y por la adición de átomos de Ni y Mo que difunden desde la fase amorfa guiados por la presencia del gradiente energético amorfo/cristalino.

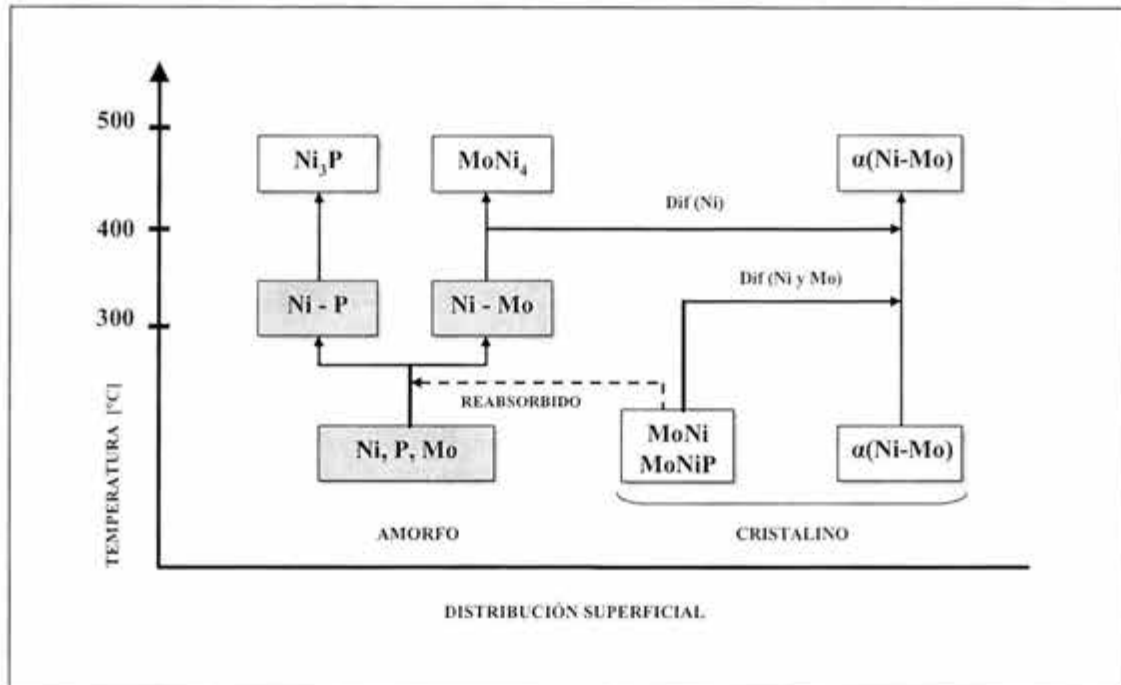


Figura 5.7 Modelo de transformación microestructural

A los 400°C, como resultado de esta migración, en las regiones Ni-P ocurre una precipitación de P en forma de Ni_3P . Por otro lado, se observa que la zona Ni-Mo rica en molibdeno no puede combinarse con la solución sólida $\alpha(\text{Ni-Mo})$ debido a que esta última es una fase cristalina estable. En lugar de ello, sólo puede ocurrir una difusión gradual de Ni (reportada por Koiwa [118]), que da lugar a un mayor enriquecimiento en Mo de esas zonas, de las que precipita el intermetálico MoNi_4 . Como la matriz de fase α sigue siendo una solución sólida cristalina de Ni(FCC), los intermetálicos Ni_3P y MoNi_4 pueden formarse sobre los planos (111) con sus texturas habituales (110)[111], inhibiendo un poco el crecimiento de la fase α (esta reducción en la cantidad de fase Ni-Mo cristalizada es consistente con los resultados de Marshall y Lewis [162]) y provocando una coherencia estructural matriz-precipitado, debido a la cual es de esperarse que se incremente la dureza del depósito a esta temperatura.

Los calentamientos a 500°C permiten alcanzar la cristalinidad casi total del revestimiento. La cantidad de intermetálicos que precipita desde la fase amorfa alcanza su valor de equilibrio, por lo que el remanente contribuye al crecimiento de la solución $\alpha(\text{Ni-Mo})$.

Conforme pasa el tiempo, aumentan los tamaños de grano y de partícula precipitada; con dicho incremento, los intermetálicos comienzan a perder coherencia con la matriz α ya que adoptan sus propias formas cristalinas, con lo que la dureza del revestimiento deberá bajar. Con el tiempo suficiente, la estructura del depósito adopta sus tres fases de equilibrio: una matriz de $\alpha(\text{Ni-Mo})$ con dos fases dispersas, Ni_3P y MoNi_4 .

Pero, ¿cuál debería ser la estructura de equilibrio de este revestimiento? Resulta difícil predecirla a partir del diagrama ternario, debido a que existen muy pocos trabajos con este sistema de aleación y la información que se publica está todavía incompleta y carente de detalles sobre las diversas fases que coexisten en él. La American Society of Metals (ASM) tiene publicada una sola isoterma, la de 850°C [166], que muestra una gran complejidad de campos de fase, la mayoría desconocidas. La figura 5.8, que se incluye a continuación, reproduce esta isoterma cuyas composiciones se expresan en % atómico:

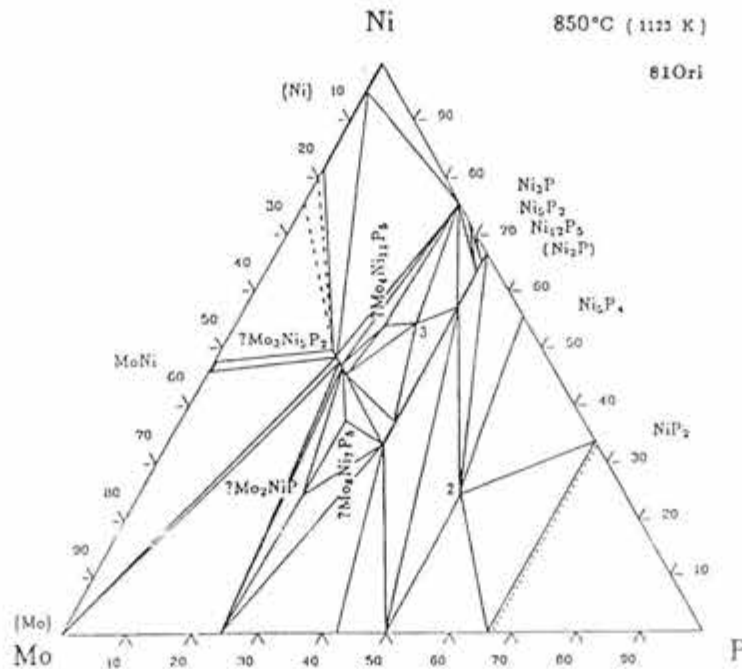


Figura 5.8 Isoterma de 850°C para el diagrama de equilibrio Mo-Ni-P [166]

Resulta claro de la figura anterior que en este sistema de aleación todavía hay mucho por definir y para que sea de utilidad para predecir las estructuras de equilibrio de los depósitos producidos en el presente trabajo, debe agregársele alguna información adicional.

Para ubicar los revestimientos producidos con el baño base en esta isoterma, se construye un Triángulo de Gibbs para la parte superior del diagrama, desde el 75 hasta el 100% Ni. Con ayuda de los diagramas Ni-P y Mo-Ni, puede identificarse la posición de las fases externas, es decir, las que pertenecen a estos sistemas binarios. Si se marca con un óvalo el rango de composiciones en el que caen los depósitos de este trabajo (ver figura 5.9), resulta evidente que pertenecen a un campo en donde deben coexistir al menos las fases $\alpha(\text{Ni})$, que es una solución sólida de Ni-Mo, con prácticamente nula solubilidad de P, el Ni_3P y el MoNi_4 . Consecuentemente, puede decirse que esas son sus fases de equilibrio.

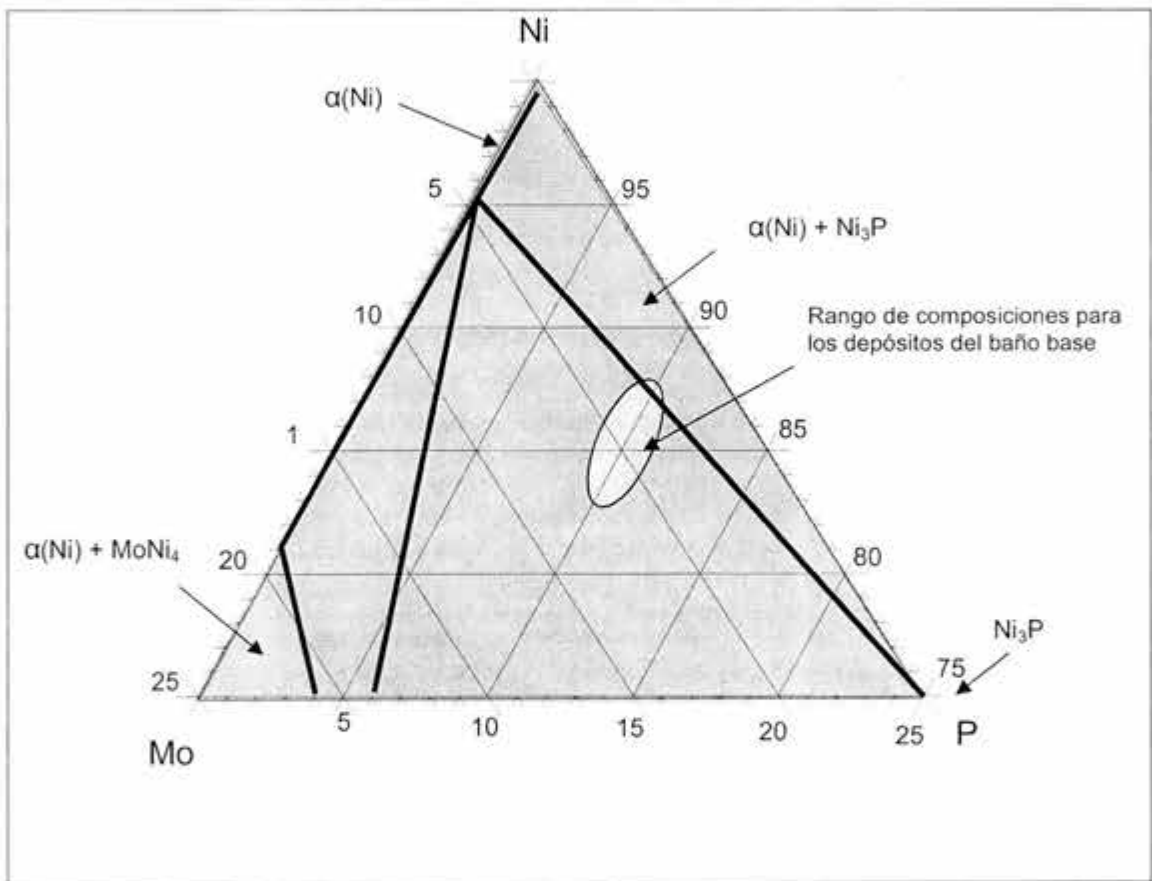


Figura 5.9 Región rica en Ni del diagrama Mo-Ni-P para la isoterma de 850°C

5.2.9 Dureza

La evidencia experimental presentada en la tabla 4.19 (Pg. 126) es consistente con el trabajo de Johnson [72] e indica que la dureza de 625 VHN del revestimiento, en su condición tal como se deposita, cae un poco arriba del rango de 400 a 600 VHN que se reporta en la literatura [10, 15, 139, 140] para los recubrimientos Ni-P con alto contenido

de fósforo. Ello significa que en esta condición, no parece haber diferencias sustanciales de dureza entre los depósitos amorfos Ni-P y Ni-P-Mo. Comparativamente [4], esta dureza equivale a un 58Rc, que es una dureza común en aceros grado maquinaria tratados por temple y revenido.

Las gráficas 4.11 y 4.12 de la página 126 muestran el efecto que tiene el tratamiento térmico en la dureza de este depósito:

- A 300°C la dureza crece suave y constantemente para todos los rangos de tratamiento, con valores ligeramente menores a los reportados en la literatura.
- A 400°C la dureza se incrementa rápidamente hasta valores superiores a los 1000 VHN (>70Rc) para las primeras dos horas, pero luego la velocidad de endurecimiento se vuelve mucho más lenta.
- A 500°C la dureza crece con la más alta velocidad, alcanza un máximo de 1452 VHN a las 2 horas y luego se pierde por reblandecimiento.

Para la primera temperatura, el endurecimiento del revestimiento puede explicarse como consecuencia de la transformación amorfo \rightarrow cristalino y, según Graham [60], del reordenamiento zonal de las regiones de Ni-P. Como ya se mencionó anteriormente, los nanocristales de Ni(111), que se encuentran en gran cantidad, actúan como centros de nucleación a partir de los cuales se da la cristalización del depósito. Conforme crecen estos cristales, el depósito se va volviendo más resistente a la penetración del indentador. Con el crecimiento de los granos, estos llegan a chocar entre sí conforme van agotando la fase amorfa, produciendo una gran cantidad de frontera de grano que refuerza a la estructura.

Es importante mencionar que en la literatura de revestimientos de Ni-P [10, 12, 15, 17, 18, 50-52, 72, 118, 121, 139, 141, 160-164], se menciona un aumento de dureza a esta temperatura debido a la precipitación del fosfuro Ni₃P. Pero esto no sucede en el presente trabajo, lo que, por otro lado, concuerda con lo que reportan Koiwa et al. [118]. A 300°C los revestimientos Ni-P-Mo se componen de una mezcla de fase cristalina α (Ni-Mo) y fase amorfa que retiene al P y al exceso de Mo. La razón de esta ausencia puede deberse al doble motivo de que la cristalización de la fase α (Ni) consume menos energía y a que el Mo, que seguramente requiere una mayor energía de activación para la difusión, frena la transformación de la fase amorfa y actúa como barrera para la precipitación de los intermetálicos. En este caso, es tan lento el movimiento atómico que no se produce precipitación apreciable y el endurecimiento ocurre lentamente, debido sobre todo a la cristalización de la solución sólida de níquel.

Para 400°C, el endurecimiento procede tanto por cristalización de la estructura amorfa, como por efectos de envejecimiento de la nueva fase cristalizada, pues a esta temperatura sí ocurre la precipitación de los intermetálicos. El endurecimiento es más rápido debido a que hay una difusión más rápida también. Esto se debe a un doble motivo energético: que ahora se dispone de la suficiente cantidad de energía como para emplear una parte en la formación de estas fases (además de la que se usa para la cristalización de la solución sólida de Ni), y a que precisamente la formación de estos intermetálicos –que ya es termodinámicamente posible- ayuda a reducir la energía global del sistema llevando al

depósito a un arreglo de menor energía, que en este caso es un patrón de más alta cristalinidad.

Si se reconsideran los diagramas binarios Ni-P y Ni-Mo (Pgs. 35bis y 65), se observa que:

- en el primero, para la composición de 10% P, la aleación cae en un campo bifásico que, por la prácticamente nula solubilidad del P en Ni, conlleva la presencia de las fases $\alpha(\text{Ni})$ y Ni_3P ,
- en el segundo, la composición de 5% Mo también hace caer al depósito en un campo bifásico cuya frontera hacia el Ni tiene una fuerte curvatura en la línea de solvus, debido a la reducción de la solubilidad de Mo en Ni a bajas temperaturas, lo que implica la precipitación de la fase MoNi_4 .

Así, durante el calentamiento a 400°C se proporciona la suficiente energía para movilizar a los átomos de Ni para construir cristales FCC, al tiempo que otros átomos de Ni se combinan con los de P y los de Mo para formar el fosfuro de níquel y el niqueluro de molibdeno. Estas fases emigran hacia los planos (111) de la fase $\alpha(\text{Ni})$ en donde crean estructuras cristalinas de transición que mantienen la coherencia reticular con la matriz, de manera similar a lo que se menciona en la teoría clásica de precipitación [2]:



Para algunos investigadores, como Erming [160], Keong [163] y Nash [165], la formación de intermetálicos de equilibrio implica una creación de fases primigenias de Ni_3P y MoNi_4 de condición metaestable. En efecto, Nash reporta que para el MoNi_4 estable, de estructura BCT, existe primero un antecedente metaestable αMoNi_4 cuyos átomos se empaquetan en un arreglo que tiende a adoptar la forma FCC; para el fosfuro de níquel, sucede algo similar, con tres fases metaestables anteriores a la formación del precipitado de equilibrio:



cuya secuencia estructural es sensible a la variación local de P. Este autor no proporciona las temperaturas de formación ni los parámetros de red de estas estructuras. Empero, ello sirve de evidencia para demostrar que la formación de las fases intermetálicas es un proceso dinámico complicado, cuya descripción concuerda con los conceptos tradicionales de la teoría de precipitación que se mencionan en la literatura [2, 4, 71].

Así, como las fases intermetálicas de transición tienen estructuras cristalinas y parámetros de red distintos a los del Ni ($a_0 = 3.516 \text{ \AA}$ para Ni puro [59], pero este valor debe de crecer con la retención del Mo en solución sólida), el resultado de la coherencia interplanar es una considerable distorsión del arreglo cristalino, que se extiende sobre un volumen mayor de lo que sería el caso si las fases en exceso fueran partículas discretas. Esta distorsión interfiere con el movimiento de las dislocaciones y causa el rápido incremento en la dureza del recubrimiento.

El que la dureza no crezca mucho entre los tiempos de 2 y 4 horas es consistente con el resultado de rayos X –difractogramas 4.8 y 4.9- que muestra que las cantidades de intermetálico (sus picos de difracción) no se incrementan significativamente en ese periodo. En otras palabras, parece que dicho periodo de tiempo es suficiente para hacer precipitar las cantidades de equilibrio que predicen los diagramas binarios para esta temperatura, lo que provoca el máximo de distorsión cristalina que se puede tener.

Para la tercera y última temperatura (la de 500°C), se tiene la más alta velocidad de difusión de las especies químicas, que al usar a los nanocristales de Ni como núcleos, favorece fuertemente el crecimiento de las fases cristalinas. Así, la dureza crece con la más alta velocidad posible, hasta alcanzar un valor máximo de 1452 VHN a 2 horas de tratamiento, misma que no ha sido reportada anteriormente por ningún investigador que haya trabajado revestimientos Ni-P. Este valor es superior al endurecimiento de 1100 -1200 VHN que se obtiene con un cromado, y parece más propio de un material cerámico que de uno metálico. Cabe mencionar que en los revestimientos de Ni-P, el máximo de dureza (1050 a 1100 VHN) se alcanza también a las 2 horas de tratamiento, pero a una temperatura de 400°C [10, 15, 139]. Esto confirma una vez más que la presencia del Mo retrasa las reacciones, y contribuye, por otro lado, al aumento adicional de dureza debido, muy probablemente, a que el intermetálico MoNi_4 produce una distorsión adicional al acoplarse coherentemente con los planos (111).

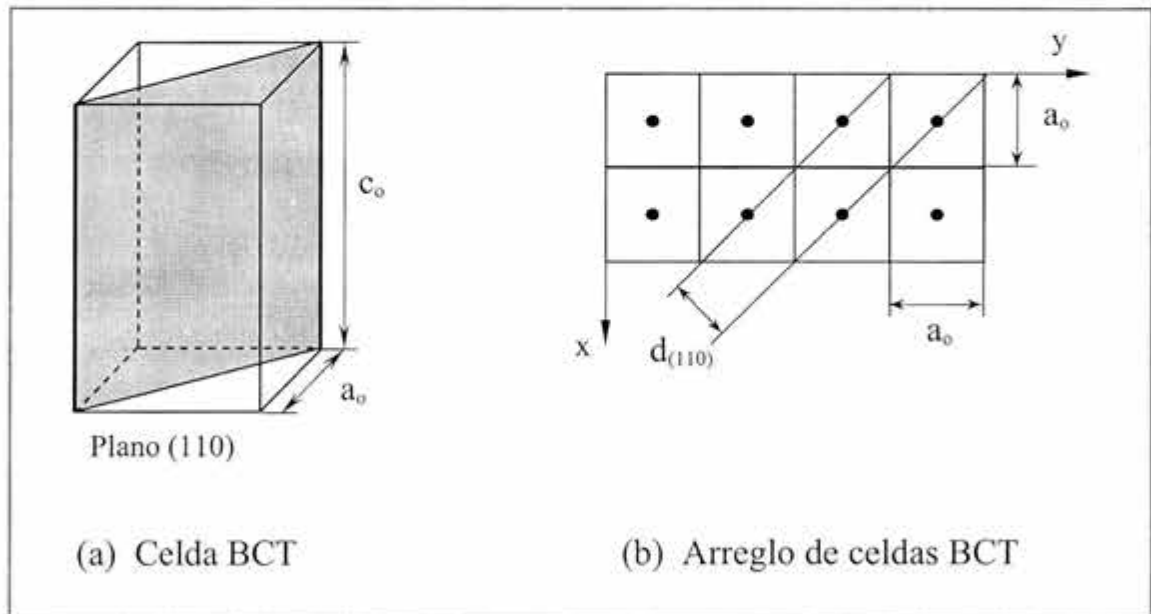


Figura 5.10 Distancia interplanar $d_{(110)}$ en un arreglo cristalino BCT

Esta dureza máxima refleja que se tiene la condición más favorable de coherencia, tamaño y distribución de los precipitados formados. Antes de que éstos comiencen a separarse de la matriz, la intercara de unión puede modelarse retomando la relación de planos habituales de Mai [51], extendida a la participación de las tres fases presentes: Ni (111) // Ni₃P (110) // MoNi₄ (110). Para conocer el grado de coherencia en esta intercara, es necesario calcular las distancias interplanares $d_{(111)}$ para la matriz $\alpha(\text{Ni-Mo})$ y $d_{(110)}$ para los precipitados.

Para calcular la distancia que existe entre planos (110) en cada precipitado, se puede usar la ilustración de la figura 5.10 de la página anterior. En ella se muestra una celda BCT con un plano (110) y una vista superior de un arreglo cristalino BCT para calcular la distancia interplanar $d_{(110)}$.

Por geometría en el arreglo de la figura 5.10b

$$d_{(110)} = \frac{1}{2} \sqrt{(a_0)^2 + (a_0)^2} = a_0 \sqrt{2}/2 \quad (\text{E29})$$

Entonces,

Precipitado	a_0	$d_{(110)}$
Ni ₃ P	4.39 Å	3.10 Å
MoNi ₄	3.56 Å	2.51 Å

Ahora, para calcular la distancia interplanar (111) en la solución sólida $\alpha(\text{Ni-Mo})$, se puede usar la relación de Koiwa [118]:

$$\%_{\text{at Mo}} = 426.6 (d_{(111)} - 2.0347) \quad (\text{E30})$$

Despejando para $d_{(111)}$ y sustituyendo la composición promedio de Mo del depósito en porcentaje atómico, se tiene que:

Fase	% Mo	% _{at} Mo	$d_{(111)}$
$\alpha(\text{Ni-Mo})$	5.80	3.87	2.04

Con estos datos, se pueden modelar las intercaras matriz/precipitado según de ilustra a continuación en la figura 5.11:

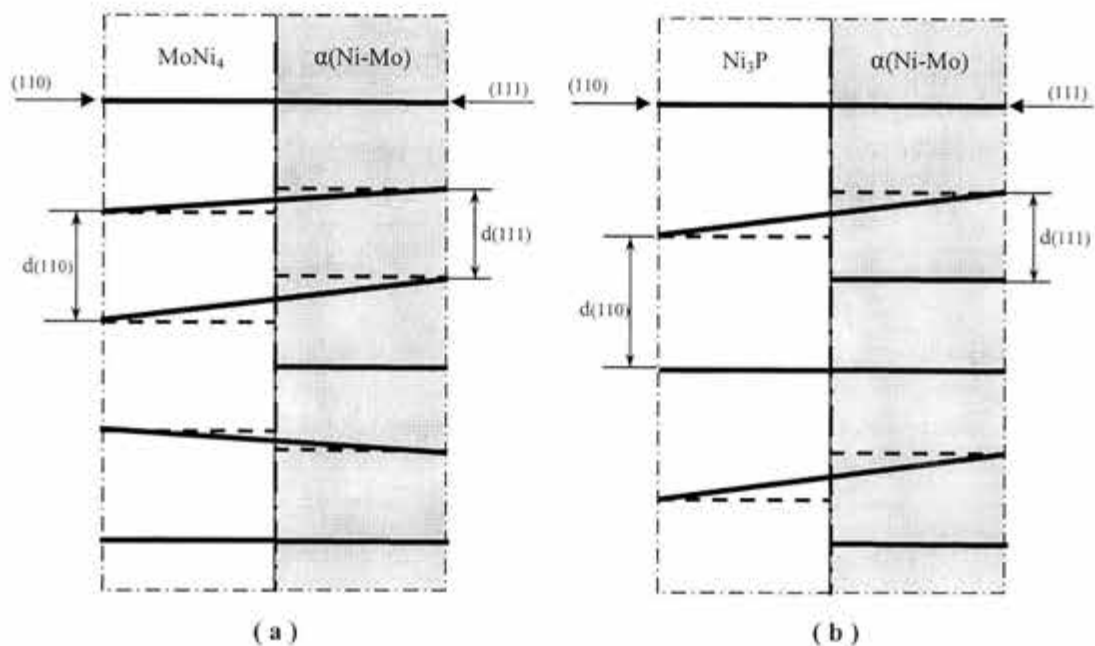


Figura 5.11 Modelos de intercara matriz/precipitado para la formación de los intermetálicos MoNi₄, en (a), y Ni₃P, en (b)

Estas figuras, construidas a escala proporcional con los datos de las distancias interplanares, permiten apreciar el grado de coherencia que llega a existir entre las partículas intermetálicas y la matriz de solución sólida. Es evidente que para la intercara α(Ni-Mo)/MoNi₄, la coherencia cristalina entre los planos de las dos fases es mucho mayor que en la intercara α(Ni-Mo)/Ni₃P. De esto se puede concluir que la distorsión será más grande en el primer caso y, consecuentemente, la dureza. Así, es posible suponer que el aumento tan destacado en la dureza que presentan estos revestimientos de Ni-P-Mo puede ser atribuido a la presencia del Mo.

Como la velocidad de difusión a 500°C es la más alta, también será más rápido que se alcance la total precipitación de las cantidades de equilibrio para el Ni₃P y el MoNi₄, por lo que tiempos posteriores de tratamiento sólo conducirán al sobreenviejamiento del depósito, que trae como consecuencia un descenso en la dureza del material.

Dentro de la teoría de precipitación [2, 71], esta pérdida de dureza se identifica con la pérdida de coherencia –y en consecuencia de distorsión– entre la matriz y los precipitados debido a que éstos terminan por adoptar su estructura reticular de equilibrio. Su origen se relaciona con el crecimiento continuado de las partículas de precipitado. Este crecimiento puede continuar tanto tiempo como se mantenga al depósito a dicha temperatura, pero no significa que todas las partículas siguen creciendo por igual, debido a que esto es imposible una vez que se ha alcanzado la precipitación de equilibrio indicada por los diagramas de

fases. Significa sencillamente que algunas partículas, las más grandes –que son las más estables termodinámicamente-, continúan creciendo, en tanto que otras, las más pequeñas y menos estables, desaparecen. Según progresa el envejecimiento, aumenta el tamaño promedio de las partículas precipitadas, pero su número disminuye, afectando en menor medida al arreglo cristalino y causando una menor distorsión. Eventualmente, los precipitados adoptan sus propias estructuras cristalinas, lo cual da lugar a una pérdida total de coherencia con la matriz y a la formación de una frontera de grano entre las fases, que Yamamoto [53] identifica como de ángulo bajo y que Erming [160] emplea para describir el crecimiento esferoidal de los intermetálicos.

Un factor adicional de pérdida de dureza que mencionan Graham et al. [60] se refiere al efecto que puede tener la recrystalización en un tratamiento de temperatura elevada. Si la temperatura de recrystalización de un metal o aleación puede fijarse entre $\frac{1}{3}$ y $\frac{1}{2}$ de su temperatura de fusión (1453°C ó 1726 K para el Ni puro [59]), es evidente que el tratamiento térmico de 500°C efectivamente lleva al depósito a condiciones que podrían ser de recrystalización. Empero, si esta situación es posible en un revestimiento que sólo contiene Ni-P, bien puede no serlo en uno que contiene Ni-P-Mo, pues el tercer elemento, el Mo, es un aleante que tradicionalmente se agrega para elevar la temperatura de recrystalización y para reducir el crecimiento de grano a alta temperatura. Así, en el depósito “electroless” este metal puede estar actuando de la misma manera que lo hace en un acero M2 ó M6 (que, por cierto, contienen la misma cantidad de Mo), por lo que si bien, el fenómeno es posible en teoría por consideraciones térmicas, en la práctica se vuelve poco probable. Aquí se menciona con el objeto de tener un abanico lo más amplio posible de puntos de vista en el análisis del fenómeno.

En esta misma línea, cabe mencionar que con los niveles de dureza señalados, es de esperarse que la resistencia al desgaste de este depósito sea también sobresaliente. En efecto, además de los cambios de dureza, con el tratamiento térmico también se presentan modificaciones en la resistencia al desgaste debido a la transformación microestructural. Conforme el revestimiento comienza a endurecer, la resistencia al desgaste se debe incrementar, es decir, el índice de pérdida de material empieza a declinar. El máximo de dureza proporcionará una resistencia elevada, pero ésta continuará su aumento aunque la dureza comience a bajar, debido al incremento en el tamaño de las partículas de precipitados (principalmente del Ni_3P que, por estar en mayor cantidad, serán más grandes). La máxima resistencia al desgaste se obtendrá para el tiempo más largo a 500°C , por ser el que contiene los precipitados más grandes.

Para finalizar este apartado, conviene extender la propiedad de dureza a la de resistencia a la tensión. Esto se hace para tener un factor adicional de evaluación del depósito y de comparación con otros trabajos, dado que el alcance original de esta tesis no contempla la realización de ensayos de tensión sobre los recubrimientos de Ni-P-Mo. Para tener un rango de comparación, se consideran los datos de las tablas 2.4 y 2.5 [4, 34, 59] y a partir de ellos se establece la relación teórica proporcional (como media de medias) entre la dureza y la resistencia:

$$\sigma_{UTS} \approx 1.52 D_{VHN} \quad (E31)$$

con σ_{UTS} la resistencia a la tensión en MPa y D_{VHN} la dureza Vickers. La tabla 5.3 presenta los resultados de aplicar esta relación.

Tabla 5.3 Resistencia a la tensión (UTS) de los revestimientos como función de la dureza

Resistencia a la tensión de los revestimientos				Dureza	UTS	
				VHN ₁₀₀	ksi	MPa
Condición del depósito	Tal como se deposita			624	138	948
	Con tratamiento térmico	300°C	½ hr	709	156	1078
			1 hr	771	170	1172
			2 hr	851	188	1294
			4 hr	894	197	1359
		400°C	½ hr	890	196	1353
			1 hr	982	216	1493
			2 hr	1099	242	1670
			4 hr	1125	248	1710
		500°C	½ hr	1100	242	1672
			1 hr	1242	274	1888
			2 hr	1452	320	2207
			4 hr	1225	270	1862

Para la condición tal como se depositan, los revestimientos Ni-P-Mo poseen una resistencia teórica a la tensión que es consistente con lo que se reporta en los trabajos de Mallory [43], Graham [60] y Berríos [63] para aleaciones Ni-P. Sin embargo, para los depósitos tratados térmicamente, hay una señalada superioridad de valores en el recubrimiento Ni-P-Mo, que sobrepasa hasta en un 40% a lo que se consigue en los de Ni-P, y que se asemeja más a los que presentan Schaffer et al. [168] para la resistencia máxima de superaleaciones de Ni-Mo.

Esta semejanza resulta muy interesante, pues confirma, por un lado, que la aleación que se forma en el recubrimiento es una solución sólida de elevada resistencia a alta temperatura, mejorada por mecanismos de dispersión y precipitación, y por otro, que la presencia del molibdeno es fundamental para mejorar sustancialmente y de manera global las propiedades mecánicas del depósito. En otras palabras, hablando en términos mecánicos, los revestimientos Ni-P-Mo resultan favorablemente superiores, por su dureza y resistencia, a los de Ni-P.

5.2.10 Densidad

La densidad de un depósito se calcula con la relación elemental $\rho = M/V$. La densidad del níquel puro a temperatura ambiente es de 8.9 gr/cm^3 , pero la densidad de un revestimiento de Ni-P puede variar de 7.5 a 8.8 gr/cm^3 , dependiendo del contenido de P, el cual gobierna a dicho parámetro en forma inversamente proporcional [10, 15 y 140]. Según la norma ASTM B733, para un recubrimiento de Ni con 10 %P, la densidad puede ubicarse entre 7.8 y 7.9 gr/cm^3 .

Por otro lado, la densidad del Mo puro a temperatura ambiente es de 10.2 gr/cm^3 . En aleación con el Ni, la densidad de la solución sólida crece en forma directamente proporcional al contenido de Mo, pudiendo variar entre 8.9 y 9.3 gr/cm^3 , para los contenidos habituales en materiales resistentes a la corrosión [110].

Los resultados de esta sección presentan para el depósito combinado Ni-P-Mo una densidad teórica de 8.2 gr/cm^3 , en tanto que la densidad práctica es de 6.8 gr/cm^3 . El alejamiento de estos resultados respecto al valor para las aleaciones Ni-P debe atribuirse –en teoría- a la presencia del Mo, que con su mayor densidad ayuda a elevar la del revestimiento. Empero, aun con la presencia del molibdeno, el revestimiento Ni-P-Mo es menos denso que un Ni-P.

Porcentualmente, la diferencia entre densidades teórica y geométrica asciende a un 17%. En términos prácticos, esto quiere decir que el revestimiento es 17% menos denso que lo que predice la teoría para una aleación ternaria Ni-10.1 %P-5.8 %Mo. Para un volumen de control fijo, una menor densidad significa que hay menos masa de aleación y más espacio libre; es decir, que hay una presencia evidente de porosidad, y su cantidad puede valorarse con esa diferencia que se menciona entre el caso teórico y el real.

Así pues, la diferencia entre densidades es consecuencia de la porosidad del recubrimiento. En efecto, como ya se mencionó más arriba, la porosidad es un factor inherente a un depósito de Ni “electroless”. Esta porosidad no sólo afecta la apariencia y la resistencia a la corrosión del depósito, sino también a las propiedades físicas, siendo la densidad la más destacada. El origen de dicha porosidad, basado en las reacciones de desprendimiento de H, ya fue discutido con anterioridad.

Para esta sección baste hacer notar que la cuantificación del 17% de porosidad por diferencia de densidades está muy próxima a la apreciación cualitativa del 20% de porosidad hecha de acuerdo a la norma ASTM B276 [151].

Desde otro punto de vista, el rubro de densidad permite evaluar una característica interesante de este revestimiento: su relación resistencia-peso, también conocida como resistencia específica. Ésta se calcula dividiendo la resistencia a la tensión entre la densidad. A continuación se calculan estos datos y se comparan con los correspondientes para recubrimientos de Ni-P únicamente [10, 15].

Propiedad	Unidad	Depósito	
		Ni - P	Ni - P - Mo
Dureza máxima	VHN ₁₀₀	1100	1452
Resistencia a la tensión	MPa	1672	2207
Densidad promedio	gr/cm ³	7.85	6.82
Resistencia específica	Nm/kg	212.9	323.6

El cálculo anterior indica que los depósitos de Ni-P-Mo tienen una resistencia específica mayor, que representa un 52% más sobre la que tienen los de Ni-P. Es decir que en aplicaciones donde el peso extra es un factor crítico (electrónica, automotriz o aeroespacial), los recubrimientos porosos de Ni-P-Mo pueden ser una ventaja sustancial de diseño ya que son mucho más duros, resistentes a la tensión y pesan menos.

5.2.11 Adherencia

A juzgar por la evidencia experimental de los ensayos de doblado y de choque térmico, la adherencia de este depósito es notoriamente buena. La prueba térmica no produce ningún daño y la de doblado, aunque sí conduce a la falla del recubrimiento por agrietamiento, éste no se desprende aunque se encuentre fracturado y sobre un sustrato deformado (fotomicrografías 4.20 a 4.25).

La causa de esta buena adherencia puede atribuirse a dos factores principales: la preparación y la activación superficiales previas a la deposición. Por un lado, la estricta rutina de limpieza elimina los residuos y los contaminantes del proceso de fabricación (óxidos, aceite, polvo, rebaba, etc) que actúan como barrera entre el sustrato y el depósito, impidiendo la buena unión entre ambos. Y por otro lado, mediante la activación superficial del niquelado ácido se forman verdaderas uniones de enlace metal-metal entre el níquel y el acero, que actúan como anclajes de adherencia para la deposición del niquelado alcalino. Cabe recordar que los metales que son más electropositivos que el níquel, como el hierro, desplazan al Ni de la solución mediante la reacción R11 (Pg. 24), lo que permite formar un depósito cuya unión es tanto química como mecánica. La formación de sitios discretos de Ni ácido fuertemente catalítico facilitan la deposición química subsiguiente, por enlace metálico Ni-Ni [10]. El resultado es una fuerte unión entre las capas depositadas que redundan en una muy buena adherencia del depósito.

Las imágenes 4.20 a 4.25 presentan la falla debida al doblado; ésta es siempre limpia, en tajo, con bordes bien delineados, y si se aprecia el sustrato en el fondo, es por la separación de los bordes mas no por el desprendimiento del recubrimiento, cuyos trozos continúan adheridos al fondo aunque éste se encuentre muy deformado. El origen de las grietas se ubica del lado sometido a tensión (según se aprecia en la figura 5.12) y crecen hacia el

interior. Justo en el doblado a 90° las grietas cortan todo el depósito, prolongándose hacia la zona de compresión, pero rodeando el núcleo suave de acero.

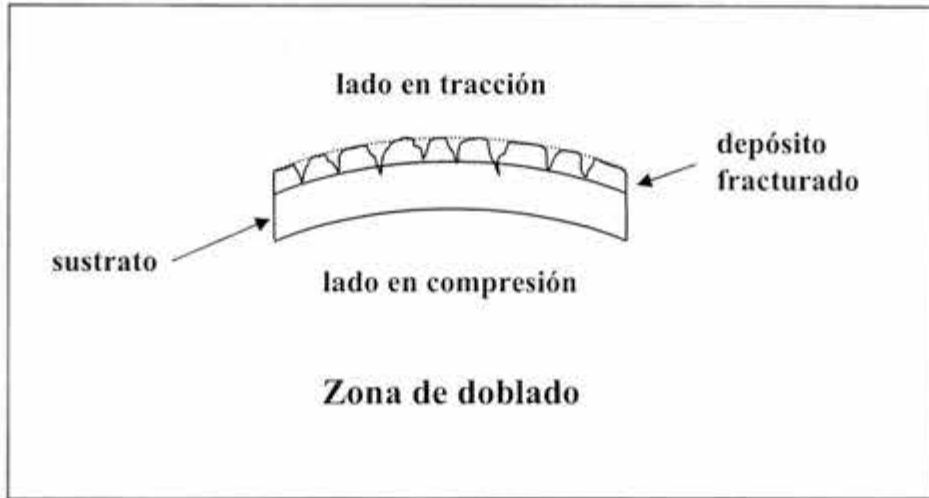


Figura 5.12 Falla del depósito en el lado de tensión de la zona de doblado

La medición de esta adherencia sigue siendo todavía un problema técnico para el cual no se han planteado soluciones satisfactorias. Cada una de las opciones proporciona resultados diferentes, que dependen de las condiciones de la muestra y de la forma de aplicación de la carga de evaluación, por lo que se vuelven ensayos más bien de tipo semi-cuantitativo. Por ello, la mayoría de las veces se prefieren las pruebas cualitativas (como las de la ASTM) cuyo resultado es una apreciación subjetiva (buena/regular/mala adherencia) que, sin embargo, se maneja y se interpreta de manera más sencilla. Riedel [10] y Fields [15] mencionan que la fuerza de adherencia puede ubicarse en el mismo orden de magnitud que la resistencia a la tensión del metal menos fuerte de la unión. Para la deposición de Ni-P-Mo, la unión depósito-sustrato es por enlace Ni-Fe, y de estos, el Ni es el más débil; su σ_M varía entre 600 y 650 MPa (87 a 95 ksi), por lo que este rango es el que cabría esperar para valorar la fuerza de adherencia entre el revestimiento y el sustrato de acero.

5.2.12 Fragilidad

La prueba de doblado para la valoración de la adherencia pone de manifiesto una característica importante de los recubrimientos de Ni "electroless": su fragilidad. Las aleaciones de deposición química son generalmente menos dúctiles que sus análogos fabricadas por fundición. Esta puede ser una desventaja notoria dado que las propiedades elásticas y plásticas de formado son un factor importante en la selección de un material metálico. La experiencia práctica dicta que mientras más brillante o de alta reflectividad es una aleación de deposición química, más frágil se vuelve [10].

Las fractografías de las imágenes 4.22, 4.24 y 4.25 muestran indicios de que la falla ocurre por el mecanismo característico típico de los materiales frágiles: superficie de fractura plana, brillante, de bordes dentados y con ausencia de deformación plástica.

Existen varias teorías que intentan explicar la baja ductilidad de los revestimientos de Ni. Algunas mencionan la codeposición de especies contaminantes [17, 47], otras se basan en el análisis de esfuerzos internos en el depósito [57, 100] y otras más encuentran la causa en la retención de hidrógeno [42, 64]. Ninguna de estas teorías es completamente satisfactoria en términos de una inequívoca confirmación experimental; sin embargo, la última de ellas pareciera ser la más apta para explicar el presente caso, dada la abundancia de porosidad achacable al desprendimiento de hidrógeno.

Según Dieter [65], en la fragilización por hidrógeno este elemento difunde bajo la acción de un gradiente de esfuerzos –como pudieran ser los residuales o los elásticos localizados en las regiones en donde los átomos de fósforo se concentran para formar posteriormente un núcleo de Ni₃P [60]- hacia regiones del arreglo atómico que tienen una alta triaxialidad de esfuerzos tensiles, donde el H interactúa con la red metálica reduciendo su resistencia cohesiva. También sugiere que el H reduce la resistencia a la fractura al reducir el valor de la energía de superficie necesaria para formar una grieta.

En el estudio de Mallory y Hajdu [34] se reportan ductilidades (tabla 2.4 Pg. 38) para la mayoría de los revestimientos de níquel químico: con un alto contenido de fósforo (>10%) toma sus valores más altos de 1 a 1.5%; para contenidos del 7 %P o menores suele ser inferior al 1%. Aunque este valor es mucho menor que en otras aleaciones de ingeniería (tabla 2.5) y puede influir como factor de selección, es adecuada para la mayoría de sus aplicaciones de recubrimiento, con exigencias de elevada dureza, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, pero no al impacto.

5.2.13 Resistencia a la corrosión

Una de las características más atractivas de los revestimientos químicos de níquel es su magnífica resistencia a la corrosión para la mayoría de los medios agresivos: soluciones salinas, alcalinas, de ácidos orgánicos, ácidos reductores, hidrocarburos, etc. Sólo las sustancias fuertemente oxidantes son las que producen un daño de consideración. En general, los recubrimientos se corroen en presencia de los reactivos que atacan al níquel puro, pero su resistencia es función del porcentaje de fósforo presente en la aleación [78], encontrándose que mientras más alto es éste (>8 %P), mejor es la resistencia.

Por su parte, la presencia del molibdeno en una aleación de níquel mejora notablemente su resistencia a las corrosiones por picado y bajo tensión [169]. Esta resistencia es también función del contenido de Mo, y en general se encuentra que desde el 3 %Mo se tiene una buena respuesta a los medios agresivos, especialmente los clorados [170], por lo que se les prefiere para la producción y el manejo de ácido clorhídrico. Estas aleaciones también suelen fallar en presencia de medios oxidantes.

Todo lo anterior hacia pensar que el depósito electroless Ni-10P-5Mo quedaría con una composición química ideal para tener una muy buena resistencia a la corrosión. Por ello la decisión de probar el depósito directamente en soluciones de HCl al 5, 10 y 20% de concentración. Los resultados, sin embargo, no fueron los esperados.

Riedel [10] y Fields [15] mencionan las siguientes resistencias a la corrosión de recubrimientos Ni-P en algunos ambientes clorados:

Tabla 5.4 Resistencia a la corrosión de depósitos Ni-10P sin tratamiento térmico en ambientes clorados [10, 15]

Medio	Concentr.	Aereación	V_{corr}	Resistencia a la corrosión
			[$\mu\text{m/año}$]	
ácido clorhídrico	2 %	sin	27	regular
	5 %	sin	24	regular
	10 %	sin	50	mala
	20 %	sin	100	mala
agua clorada	10 gr/m ³	sin	0.3	excelente
cloro gaseoso	100 %	seco	12.5	buena
cloruro de cobre	saturado	sin	200	mala
cloruro de sodio	saturado	sin	12.5	buena
cloruro férrico	1 %	sin	200	mala
cloruro mercuríco	saturado	sin	25	regular

Comparando los datos anteriores de recubrimientos Ni-P con los resultados de este trabajo reportados en la tabla 4.23 (Pg. 134), resulta claro que los depósitos de Ni-P-Mo son menos resistente a la corrosión cuando se les trata térmicamente, pero que en su condición tal como se depositan, su velocidad de corrosión es similar a la reportada en la literatura, e incluso ligeramente menor para la concentración del 5 %HCl.

Por su parte, en la investigación de Mendoza [134] se reportan resistencias a la corrosión en los mismos órdenes de magnitud que en el presente trabajo: en soluciones 1 N de HCl, la velocidad de corrosión para diversos depósitos de Ni-P-Mo semicristalinos y cristalinos varía entre 142 y 457 $\mu\text{m/año}$. Estos valores, obtenidos también por resistencia a la polarización, hacen pensar que, lejos de mejorar la resistencia a la corrosión, la combinación de P y Mo en deposición química en un mismo material parece empeorarla.

Esto quiere decir que la adición de Mo a la aleación de Ni-P parece tener muy poco o ningún efecto benéfico en las propiedades de corrosión del depósito. Por sorprendente que parezca, este resultado es consistente con lo reportado en la investigación de Lu y Zangari [171], quienes crearon varios revestimientos de Ni-Mo-P nanocristalinos que en soluciones de H₂SO₄ se comportaron de manera similar a la ya descrita y que, además, contrariamente a lo que ocurre con el Ni puro y sus aleaciones, no se pasivaron a altos sobrepotenciales anódicos.

De todo lo anterior es posible inferir que la resistencia a la corrosión de un recubrimiento de Ni-P-Mo depende de dos factores interrelacionados: su composición química y su estructura cristalina.

Para el análisis del primero de estos factores, es conveniente apoyarse en lo comentado más arriba para el estudio de la estructura cristalina (Pg. 156). Se mencionó que en su condición tal como se deposita, los revestimiento Ni-P-Mo se componen de regiones amorfas de Ni, P y Mo que contienen en su interior nanocristales de Ni-Mo y cristales de MoNi y MoNiP. Se supone que una vez formadas las primeras partículas, el crecimiento del depósito progresa por adiciones sucesivas de más conglomerados en los que la incorporación del P y el Mo no sigue un orden particular, pues los revestimientos así formados se componen de regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, siendo esta última la que puede cristalizar para producir el depósito semi-amorfo. Por su parte, la segregación del Mo produce regiones ricas en este metal que también llegan a cristalizar.

Consecuentemente, la diversidad zonal en la superficie de deposición tiene su origen en la manera como las reacciones de deposición van usando la superficie catalítica [128, 129]. Así, la adsorción del complejo $[\text{NiCitMoO}_2]$, que da lugar a las regiones cristalinas de Ni-Mo, bloquea ciertas áreas; cuando el Mo satura la red de Ni, el remanente sale hacia su intercara, provocando una segregación que ocupa una fracción superficial allende las regiones cristalinas. Por su parte, la adsorción directa del P usa otras zonas libres, en cuyos límites se produce el desprendimiento de H -lo que momentáneamente impide su uso para otras reacciones-, en tanto que la incorporación del Ni debe efectuarse en otras regiones por la vía de sus propios mecanismos de adsorción. Todas estas especies químicas compiten por un espacio superficial, cuya extensión es función, según Matlosz [167], de su concentración y de su velocidad de reacción.

Así, el depósito se va conformando por "clusters" atómicos de composiciones diversas, muy alejadas del concepto de homogeneidad que se esperaría tener en una solución sólida obtenida por otros medios.

Longfei et al. [172] encontraron que la diversidad zonal produce microceldas galvánicas que provocan la corrosión por picado del revestimiento. Estas microceldas se forman:

- a) entre las regiones amorfas ricas en P (catódicas) y las cristalinas de Ni-Mo (anódicas),
- b) entre la segregación de Mo (catódica) y la matriz de Ni (anódica),
- c) e inclusive entre el interior (catódico) y el exterior (anódico) de un glóbulo de deposición, ya que estos suelen contener más P en el centro que en la periferia.

En estos pares galvánicos, existe un flujo de electrones de la región más activa o anódica hacia la más noble o catódica; el flujo electrónico deja al material anódico con una diferencia de electrones que se refleja en un mayor contenido de iones, los cuales pasan al electrolito (la solución de ataque) disolviendo el ánodo y provocando su corrosión.

El calentamiento de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales (ya descritos) que permiten la cristalización de las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las fases cristalinas para producir un arreglo de Ni-Mo con precipitación de Ni_3P y MoNi_4 . La nucleación de estos intermetálicos puede ser de dos modos básicos: el

preferente, sobre las discontinuidades de los límites de grano que se van creando conforme cristaliza el depósito, y el secundario, sobre los defectos reticulares internos del grano como las líneas de dislocaciones o los conglomerados de vacantes. La consecuencia directa de este fenómeno es el empobrecimiento en P y en Mo en las regiones adyacentes a los precipitados. Como estos componentes son los que confieren la mejora en la resistencia a la corrosión, las zonas empobrecidas se vuelven más anódicas (mientras que los precipitados y el resto de la matriz devienen catódicos), y por lo mismo, más sensibles al ataque de los medios agresivos.

Consecuentemente, los revestimientos formados por regiones heterogéneas de composición Ni-P-Mo y Ni-Mo, con Mo segregado y precipitados que concentran la mayoría de los componentes resistentes al ataque químico, no presentan las propiedades de resistencia a la corrosión que cabría esperar desde un punto de vista netamente composicional porque no forman una solución sólida sino una mezcla de fases. Es decir que la adición de Mo y/o el aumento en el contenido de P no aseguran "*per se*" un efecto benéfico en la resistencia del recubrimiento, en tanto su presencia no sea homogénea a todo lo largo y ancho del depósito.

El segundo de los factores se refiere al efecto de la estructura cristalina en la resistencia a la corrosión. Para entender su influencia, en primera instancia hay que tomar en cuenta que en la condición tal como se deposita, el revestimiento es predominantemente amorfo, con regiones cristalinas de Ni-Mo, MoNiP y MoNi. Con el adecuado tratamiento térmico, estas fases crecen a expensas de la región amorfa hasta casi desaparecerla. Es decir que en todo momento, el depósito es una mezcla de zonas amorfas y zonas cristalinas en constante cambio.

Varios investigadores [12, 15, 85, 171-173] han destacado el hecho de que un recubrimiento amorfo es mucho más resistente a la corrosión que uno cristalino. Esto se debe a que los límites de grano, de maclas o de precipitados, las líneas de las dislocaciones o los conglomerados de vacantes son zonas de transición cristalina que poseen mucha energía almacenada [2, 71], lo que las hace más sensibles al ataque por corrosión ya que adquieren características anódicas con respecto al resto del arreglo, más ordenado y de menor energía. En una estructura amorfa, este tipo de fronteras o de zonas no existe; todo se encuentra igualmente "desordenado", por lo que no se presentan diferencias apreciables en el estado energético del arreglo. Así, no existen puntos débiles por los cuales pueda comenzar la corrosión del revestimiento.

Empero, cuando en un depósito existen simultáneamente zonas amorfas y zonas cristalinas, la sola frontera entre ambas, o la presencia de los defectos mencionados dentro de las áreas cristalinas, provoca automáticamente la creación de micropares galvánicos, en donde las regiones de alta energía se vuelven más anódicas y las de baja energía más catódicas. Ello conduce a la corrosión del depósito y a su eventual destrucción. Estos fenómenos se pueden apreciar en los resultados reportados en la tabla 4.23 y en las gráficas 4.13 y 4.14 (Pgs. 134-135).

En la condición tal como se depositan, los recubrimientos son predominantemente amorfos, con una pequeña fracción de fase nanocristalina. Su resistencia a la corrosión es similar a la que se reporta en la literatura y en general se observa que a mayores concentraciones de HCl, mayor es también la velocidad de corrosión.

Las gráficas 4.13 y 4.14 muestran el efecto que tiene el tratamiento térmico en la corrosión de los depósitos de Ni-P-Mo:

- A 300°C la corrosión crece suave y constantemente para todos los rangos de tratamiento y de concentración de HCl, con valores mayores a los reportados en la literatura.
- A 400°C la corrosión se incrementa más rápidamente hasta valores mayores a las 300 $\mu\text{m/año}$.
- A 500°C la corrosión crece con la más alta velocidad, alcanza un máximo superior a las 500 $\mu\text{m/año}$ a las 2 horas, para luego reducirse.

Para la primera temperatura, el daño por corrosión del revestimiento puede explicarse como consecuencia de la transformación amorfo \rightarrow cristalino. Como ya se mencionó anteriormente, los nanocristales de Ni(111) actúan como centros de nucleación a partir de los cuales se da la cristalización del depósito. Con el crecimiento de los granos, se genera una alta cantidad de intercara amorfo/cristalino, y cuando éstos (los granos) llegan a chocar entre sí conforme van agotando la fase amorfa, producen mucha de frontera de grano sobre la cual puede ocurrir la corrosión. El aumento en la velocidad de ésta es directamente proporcional a las cantidades de frontera de grano y de intercara presentes, pues estas regiones son más anódicas que el resto del cristal debido a su mayor nivel energético, lo que le permite alcanzar velocidades de corrosión muy altas, de más de 200 $\mu\text{m/año}$.

A 400°C, la corrosión se produce tanto por cristalización de la estructura amorfa, como por efectos de envejecimiento de la nueva fase cristalizada, pues a esta temperatura comienza la precipitación de los intermetálicos. Es de suponer que para esta temperatura, la corrosión ocurra preferentemente en los límites de grano o las zonas inmediatamente adyacentes, con poco daño en el interior del cristal, ya que los lugares preferidos para la nucleación heterogénea de los precipitados son los límites de grano de Ni-Mo y las fronteras de las áreas amorfas Ni-Mo-P. Como en estos límites la estructura es más abierta, la nucleación es más fácil y la precipitación del Ni_3P y el MoNi_4 tiende a ocurrir con mayor rapidez en estos lugares. Esto introduce un retardo en la respuesta de precipitación en áreas de nucleación homogénea, y el sobrevejecimiento ocurre con frecuencia en los límites de grano mucho antes que en el interior de la matriz [71]. Por tal motivo, las partículas en límite de grano pueden crecer mucho en tamaño, agotando el soluto en las áreas adyacentes a los límites. Esto los hace vulnerables al ataque por corrosión intergranular ya que las zonas desprovistas devienen más anódicas con respecto al resto del grano o a los precipitados, pues al ser más ricas en Ni su potencial se sitúa por debajo de la reacción de hidrógeno en una serie FEM, lo que provoca su disolución en presencia de un medio ácido.

A 500 °C la estructura es altamente cristalina, lo que provoca el mayor daño por corrosión. En un principio, la velocidad de corrosión crece muy rápidamente debido a que se va formando una gran cantidad de frontera de grano entre los microcristales y los precipitados

que se generan a partir de la región amorfa. La rápida precipitación de los intermetálicos y la formación de fronteras implica que la corrosión inicie a menores valores de potencial E_{corr} y alcance mayores valores de densidad de corriente i_{corr} , lo que puede interpretarse como un más rápido avance del proceso corrosivo debido a que se inicia antes y a que se lleva a cabo con mayor velocidad. Este fenómeno, sin embargo, no es persistente para todo el rango de tiempos de análisis. Para todas las concentraciones de HCl se alcanza un máximo en la velocidad de corrosión justo a las 2 horas de tratamiento, que puede superar los 500 $\mu\text{m}/\text{año}$ en su caso más severo, para luego reducirse hasta un estado similar al inicial.

La razón de este aumento en la resistencia a la corrosión puede deberse a varios factores actuando de manera combinada:

- a que para los tiempos más prolongados de exposición se provoca un incremento en el tamaño de grano, lo que reduce la sensibilidad a la corrosión intergranular (si hay menos zonas susceptibles, el daño es menor).
- a que la difusión, al ser mayor, permite la homogeneización composicional, dando paso a la formación de una matriz de solución sólida Ni-Mo muy regular en su distribución y más resistente.
- a que concluye la formación de los intermetálicos, pues parece que dicho periodo de tiempo es suficiente para hacer precipitar las cantidades de equilibrio que predicen los diagramas de fases, lo que frena el empobrecimiento aledaño en P y Mo.
- a que una vez que se ha alcanzado la precipitación de equilibrio, las partículas más grandes (que son las más estables termodinámicamente), continúan creciendo a expensas de las más pequeñas y menos estables; según progresa el envejecimiento, aumenta el tamaño promedio de las partículas precipitadas, pero su número disminuye, reduciendo la cantidad de intercara con el arreglo cristalino y causando una menor corrosión.

Un tercer factor a tomar en cuenta en este análisis, es la *posibilidad* de que los valores de corrosión estén incluyendo el deterioro del sustrato de acero debido a la porosidad del recubrimiento. Un poro es un punto débil, un rompimiento en la continuidad de la capa protectora: la porosidad abierta de la superficie es una puerta de entrada para el medio agresivo, en tanto que la porosidad interna puede estar comunicada, permitiendo la penetración de reactivos y de iones.

En una serie FEM como la que se muestra en la Pg. 66, se observa que en un binomio galvánico Fe-Ni o Fe-Mo, el Fe es anódico y el Ni y el Mo son catódicos para virtualmente todos los medios acuosos. Cuando un acero se recubre con un depósito de Ni o Ni-Mo, la compacidad, continuidad y adherencia de éste aíslan al acero con una capa catódica que lo protege de los medios agresivos. Pero cuando hay una abertura en el depósito “electroless”, queda expuesta al ambiente corrosivo una muy pequeña área del sustrato que contiene Fe, que es anódico con respecto al recubrimiento, con lo que se forma un par galvánico entre ambos [8, 59]. Debido a la diferencia de potencial, las zonas anódicas ceden electrones, transformando al hierro metálico en iónico, que al interactuar con el electrolito pasan a la solución como iones libres Fe^{2+} . Simultáneamente, los electrones liberados pasan a las regiones catódicas de Ni-Mo, en cuya superficie se combinan con las especies en solución. Lo anterior se ilustra con la figura 5.13:

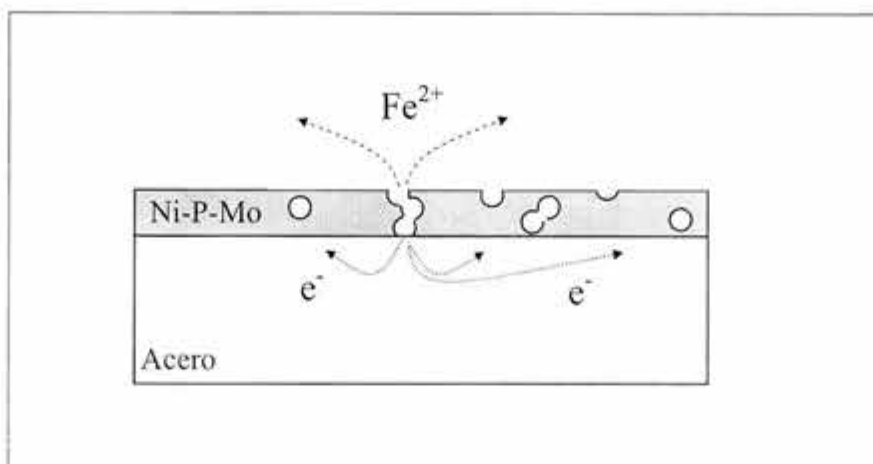


Figura 5.13 Mecanismo de corrosión del sustrato debido a la porosidad del revestimiento de níquel

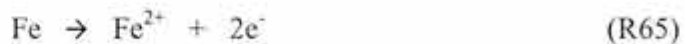
La reacción catódica principal es:



aunque también pueden ocurrir:



La reacción catódica trata de equilibrar la reacción anódica de disolución del hierro:



pero la corrosión que ocurre lo impide, lo que provoca el ataque del sustrato de acero en la zona abierta. Debido a esto, algunos de los ensayos electroquímicos usados para medir la corrosión de aceros recubiertos, son, de hecho, valoraciones de porosidad del depósito [174].

El diagrama de polarización para este proceso electroquímico se esquematiza en la figura 5.14, que se incluye a continuación:

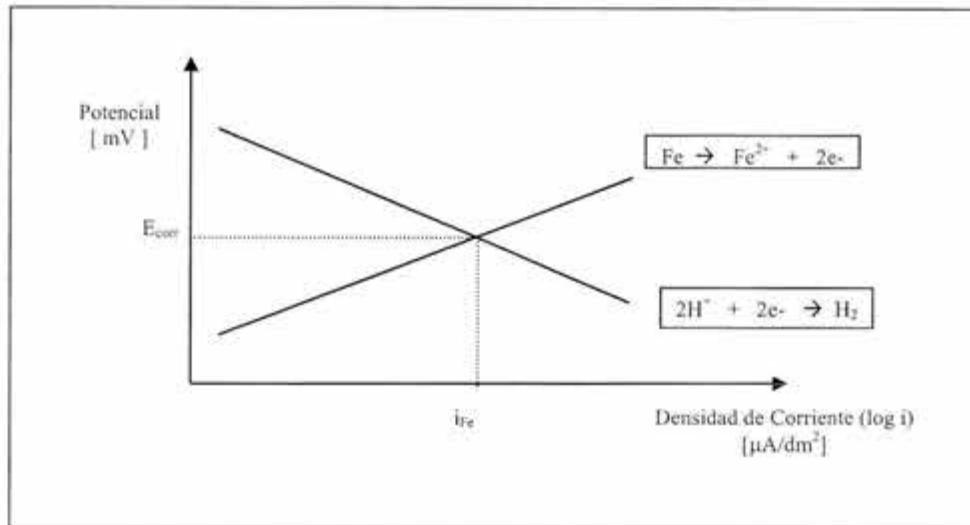


Figura 5.14 Diagrama de Evans para la corrosión del sustrato de acero

De acuerdo a la teoría del potencial mixto de corrosión [9], la densidad de corriente de corrosión del acero (i_{Fe}) se obtiene por la intersección de las curvas de polarización parcial anódica y catódica.

Esta corriente existirá en la medida en que ocurra la corrosión del sustrato, por lo que puede sumarse a la densidad de corriente del depósito, integrando una sola i_{corr} .

$$i_{corr} = i_{Ni} + i_{Fe} \quad (E32)$$

con la que se estaría calculando la velocidad global de corrosión, de acuerdo a la fórmula E15 proporcionada por la norma ASTM G102 [154].

Para finalizar esta sección, vale la pena aclarar que las pruebas anteriores usaron medios ambientes particularmente severos, llevando a los depósitos de Ni-P-Mo a un límite de desempeño que no necesariamente tiene que ser el habitual. Por comparación con los datos reportados en la literatura, cabría esperar para estos revestimientos una mejor respuesta ante medios moderadamente corrosivos como el agua de mar, las soluciones salinas, alcalinas o amoniacales, los hidrocarburos, los disolventes y los ácidos orgánicos concentrados.

5.3 Aplicabilidad Industrial

Al principio de esta tesis se mencionó que el desgaste y la corrosión son los dos mecanismos principales de deterioro superficial de las herramientas y los componentes de maquinaria. Por ello, el mejorar la resistencia superficial es una estrategia de diseño fundamental en ingeniería para incrementar la calidad de desempeño y alargar la vida de una pieza metálica. Esto, además, coadyuva a incrementar la eficiencia de la maquinaria, mejora la seguridad en el uso y ayuda, en última instancia, a conservar los recursos materiales.

Alcanzar un mejor desempeño superficial de un componente es la razón de ser fundamental de los revestimientos de níquel "electroless". Los desarrollos en este campo sólo se justifican a la luz de esta necesidad. Por eso es posible encontrarles aplicaciones tan diversas en todos los campos de la industria, desde la electrónica y aeroespacial hasta la alimentaria y textil. Su éxito se basa en el hecho de poder recubrir piezas de formas complejas, tanto metálicas como plásticas o de vidrio, con depósitos muy uniformes, continuos y adherentes que son altamente resistentes al desgaste y a la corrosión.

La tabla 5.5 de la siguiente página muestra un comparativo de algunos recubrimientos de níquel autocatalítico, cromo electrolítico y cerámico de PVD desarrollados en la industria norteamericana (principal productora y consumidora de Ni "electroless" en el mundo). En el primer renglón se incluyen las características del depósito Ni-P-Mo desarrollado en esta tesis. Los datos están tomados de los directorios de la oficina de patentes de los Estados Unidos [120, 176], del Industrial Quick Search [49] y del 1st. Industrial Directory [177], que en conjunto mencionan a más de 50 compañías o propietarios que se dedican a la deposición química de Ni. La mayoría no menciona las características del baño de deposición, pero sí lo hacen en las propiedades que confieren y las aplicaciones donde se usa el revestimiento.

El análisis de esta tabla evidencia algunas ventajas importantes del revestimiento Ni-P-Mo de esta tesis respecto a los baños comerciales existentes en el mercado:

- el hecho de poder depositar un alto contenido de P (10%) con un pH elevado (9.5) significa un baño más manejable que produce un recubrimiento libre de esfuerzos residuales de tensión,
- la dureza del depósito Ni-P-Mo es muy superior a cualquier otro recubrimiento metálico, de níquel o de cromo, y muy próximo al del revestimiento de nitruro de cromo que se obtiene por PVD. Esto implica que se puede tener la resistencia al desgaste más alta en depósito metálico, sin recurrir al cromo, que es mucho más contaminante, y sin tener que invertir en equipos más costosos de PVD.
- una dureza tan elevada sugiere un coeficiente de fricción bajo, que facilita el manejo y el desprendimiento rápido de piezas en moldes de fundición y dados de extrusión o trefilado,
- la baja densidad implica una reducción en peso del 12.8% del depósito por cm^2 , lo que trae en consecuencia componentes más ligeros, con una relación resistencia/peso mucho más alta para el revestimiento,
- la posibilidad de aplicarse en componentes de uso rudo con una mayor vida útil.

Tabla 5.5 Propiedades y aplicaciones industriales de diversos revestimientos

Compañía o propietario	Proceso	Baño			Revestimiento						Aplicaciones	Referencia			
		Temperatura	pH	Velocidad de deposición	Contenido de P	Otros componentes	Densidad	Dureza		Resistencia a la corrosión (niebla salina)			Resistencia al desgaste	Reflexividad	
		[°C]		[µm/hr]	[%]		[g/cm ³]	tal como se deposita	con tratamiento térmico	[hr]					
Tess LVM		Ni electroless	88	9.5	8.5	10	5.8 NiMo	6.8	624	1452		muy alta	media	husillo de inyección de plásticos, dados de extrusión, moldes	
Malloy G. O. (US Patent)	II	Ni electroless	87	9.5		4	3%Cu		870	no aplica		media		como revestimiento de aluminio, para evitar el ensaqueo de toda la pieza	[120]
	V		87	8.5		3	5%W		800	no aplica		media			
	VI		87	10		2.1	8%Mo		550	no aplica		media			
Narus H. (US Patent)		Ni electroless	80	5	15	6-12			600	no aplica		media	muy alta	revestimiento de plásticos	[176]
Surface Technology Inc.	NiPlate 15N	Ni electroless	88	4.8	22.5	6-9			550	900	120	alta	media	bujes, engranes, ejes y componentes en movimiento relativo	[48]
	NiPlate 20N		88	4.8	10	10-13			550	900	1000	alta	alta		
Aetron Corp.	OptiNickel	Ni electroless				alto				940	1000	alta	muy alta	discos duros y elementos ópticos	[49]
Micro Plating Inc.		Ni electroless				10-12	25%Teflon		545	no aplica	550	media		moldes y componentes de transmisión	[49]
Wear-Cote Inc.	CFx	Ni electroless				6-12		7.9	600	1100		alta	media	moldes de fundición y bombas	[49]
PVI Plating	NickelShield	Ni electroless				8-10		7.8	600	1000		alta		anillos, pistones, bombas y válvulas	[49]
Central Metal Finishing	Hard chromium	Cr electrodepos.	35-65	2-5	15-20	0		7	1000	no aplica		alta	muy alta	componentes para tren de aterrizaje, embragues y válvulas	[177]
Danish Technological Institute		CrN PVD depos.	700			0			1800	no aplica		muy alta	baja	herramientas de corte	[177]

Además de cumplir de mejor manera con las aplicaciones que se mencionan en la tabla 5.5, los recubrimientos Ni-P-Mo también pueden servir en dados para inyección de vidrio, de aleaciones de zinc o de polímeros, inyectoras de polímero, resistores térmicos, piñones diferenciales y discos de embrague, guías alimentadoras de hilo para máquinas textiles, partes giratorias en sistemas de engranajes, cabezas de pistones, dados de extrusión o de trefilado, anillos para partes con movimiento, actuadores para alerones, partes de giroscopios, partes móviles de equipo para empaque, recubrimiento para moldes y rodillos de comida para mascotas, difusores térmicos de computadora, y otras aplicaciones más en las que una elevada dureza y una alta resistencia al desgaste son prioritarios. La siguiente figura ilustra algunos de estos ejemplos.

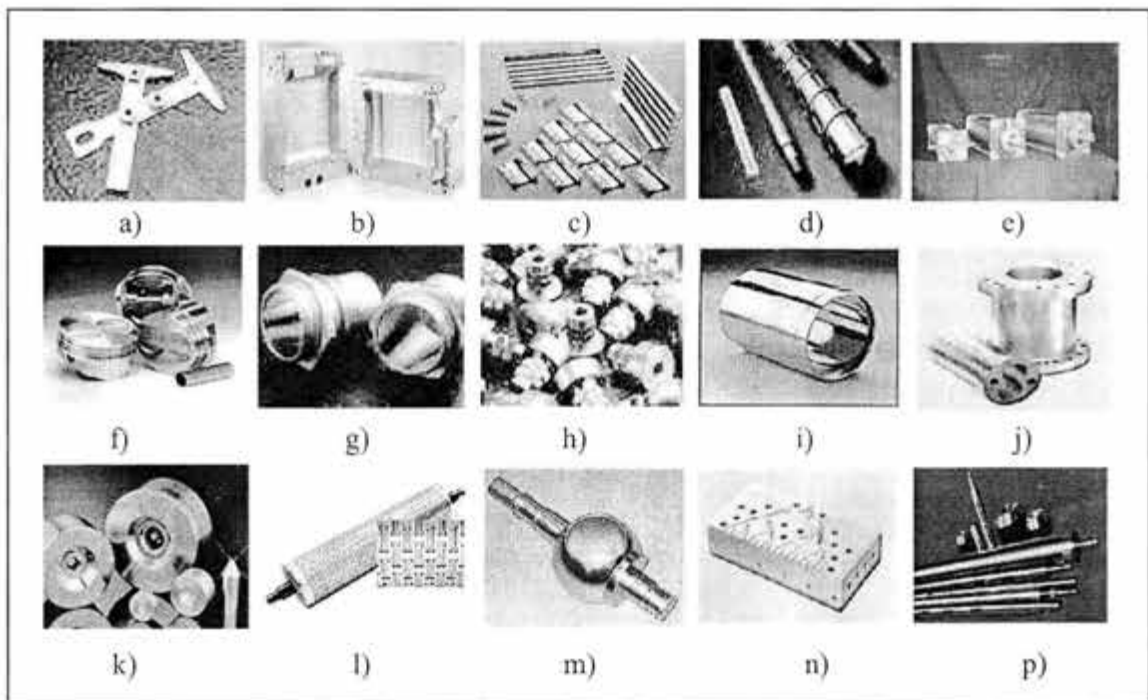


Figura 5.15 Ejemplos de aplicación para el revestimiento de Ni-P-Mo: a) componentes deslizantes de aeronaves, b) moldes de inyección de metales de bajo punto de fusión, c) difusores térmicos, d) extrusores e inyectoras para plásticos, e) cilindros hidráulicos, f) cabezas de pistón, g) conectores, h) componentes de precisión de computadora, i) chumaceras, j) válvulas, k) dados de extrusión, l) moldes de comida para mascota, m) válvulas de bola, n) moldes de inyección de plásticos, p) ejes y flechas diversas.

La implementación industrial de un proceso para depositar revestimientos de Ni-P-Mo depende del tamaño y cantidad de piezas a trabajar, así como del tipo de operación, ya sea manual, semi automática o automática. Dado que se trata de un proceso “electroless”, se pueden emplear los mismos equipos que se usan en una deposición sin Mo [178, 179]: tanques de buena capacidad para el baño químico y un equipamiento auxiliar de bombas, tuberías, filtros, agitación y calentamiento. Se puede emplear el sistema más común de tanques dobles de acero inoxidable 304 o polipropileno, que se van usando en forma

alternativa; así mientras en uno de los tanques se lleva a cabo la deposición, el otro se limpia de residuos de níquel con una solución de ácido nítrico al 30% (que se almacena en un tanque cilíndrico superior) que también sirve para repasivar las unidades de calentamiento de acero inoxidable y las paredes del tanque si también son de este material. La figura 5.16 reproduce dos de estos equipos de venta en el mercado norteamericano:

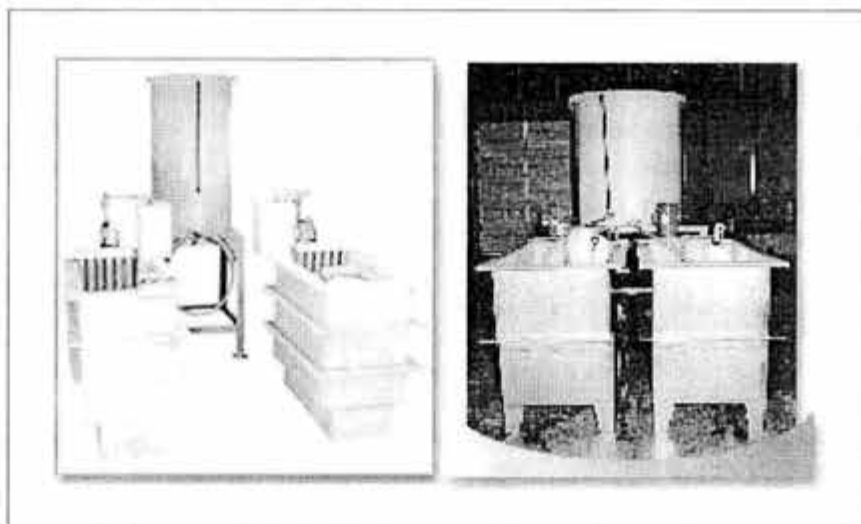


Figura 5.16 Sistema de tanques para deposición química de níquel [178, 179]

Además del tamaño y número de partes a cubrir, el tamaño de los tanques de níquelado depende del tipo de sujeción o “rack” de las piezas en su interior: cesta, barril o colgadera, de la velocidad de deposición del baño y de la cantidad de superficie a recubrir por litro de solución. El sistema de calentamiento puede hacerse mediante electricidad, con resistencias embebidas en tubos calefactores de acero inoxidable que se sumergen en el baño. Para transferir y filtrar la solución pueden emplearse bombas cuya capacidad y potencia dependerá del tamaño de los tanques. El complejo de tuberías puede hacerse de PVC o de acero inoxidable 304; los filtros se componen de un conjunto consecutivo de filtro en cartucho (a la salida de la bomba) y filtro de bolsa (a la entrada del tanque) para asegurar la remoción de partículas de hasta $5\ \mu\text{m}$, en tanto que la agitación puede hacerse con burbujas de aire o con un agitador mecánico.

Los costos de un depósito de Ni autocatalítico varían mucho entre proveedores, pues el concepto puede entenderse como el dinero requerido para producir un componente, para pagar un litro de solución de níquelado, el valor de un revestimiento por espesor/ dm^2 , o el que hay que pagar por la carga de los tanques, independientemente del tamaño o número de piezas que pueda contener.

Fijar el precio de un revestimiento es un ejercicio muy complejo, que cae más en el campo de la ingeniería industrial que en el de la metalurgia de investigación. En esta sección sólo se mencionará que dentro de los costos fijos deben considerarse:

- el equipamiento
- la instalación de los equipos
- el mantenimiento
- el pago de sueldos
- los análisis químicos de las soluciones

en tanto que los costos variables serían función de factores como:

- la cantidad de superficie a recubrir
- el espesor buscado
- el tipo de proceso
- el pago de servicios (agua, electricidad, etc)
- el tipo de material base
- las necesidades de limpieza y activación superficial
- el tipo de "rack".

Como comparativo para esta sección se puede considerar que en la industria norteamericana se usan tanques de 1000 litros de tamaño promedio, colocados en baterías cuyo número de unidades define la capacidad de la planta. Una planta pequeña suele tener entre 3 y 5 de estos tanques. El costo promedio por carga en tanque estándar puede ser [49, 177-179]:

Depósito	Costo por carga	Costo por litro de solución
Ni - P	\$ 75 – 100 USD (\$885 – 1180 pesos)	\$0.075 – 0.1 USD/l (\$0.885 – 1.18 pesos/l)
Ni - P - X	\$ 250 – 400 USD (\$2950 – 4720 pesos)	\$0.25 – 0.4 USD/l (\$2.95 – 4.72 pesos/l)

Nota: cotizando \$ 1 USD = \$ 11.8 pesos

Estos costos varían en función del contenido de fósforo (P) y del contenido y tipo del tercer elemento de aleación (X).

La industria mexicana, por otro lado, es más pequeña en número de empresas y en la capacidad de éstas. La Sección Amarilla [180] presenta 15 compañías que hacen niquelado y cromado, y 8 compañías que venden productos químicos para la industria del niquelado, el cromado y la galvanoplastia. Con los datos de estas empresas, los costos promedio por solución para preparar industrialmente un baño de Ni-P-Mo para un tanque de 1000 l podrían oscilar entre \$10 – 17 pesos/l.

Sin ir más lejos en el análisis, en una comparación litro a litro de solución resulta obvio que producir un revestimiento ternario de Ni-P-Mo es más caro que fabricar uno de Ni-P. Empero, la oferta puede llegar a ser competitiva si se toman en cuenta las ventajas particulares del recubrimiento con molibdeno en términos del señalado incremento que se tiene en la dureza y la resistencia al desgaste, lo que implica una mucho mayor vida útil de un componente (estimada al doble) y una justificación de largo plazo para su inversión. También es importante señalar que este revestimiento presenta una inmejorable uniformidad y continuidad de capa, una elevada adherencia y una buena dureza al rojo reforzada por la presencia del Mo; estas propiedades orientan el uso de este depósito para el tratamiento de piezas delicadas o de especialidad, que exigen en mayor grado el beneficio de tener un revestimiento homogéneo en componentes con huecos y/o perfiles complejos.

6 **CONCLUSIONES**

Es el conocimiento el que da la salvación.
Ikram Antaki

Conclusión es el lugar donde llegaste cansado de pensar.
Anónimo español

Las conclusiones de esta tesis se pueden resumir como sigue:

1. Se realizó la caracterización mecánica, física, tribológica y química de un nuevo revestimiento metálico de Ni-P-Mo obtenido por deposición química sobre un acero al carbono, en su condición tal como se deposita y con tratamiento térmico.
2. Se definió una formulación de baño químico y se determinaron las condiciones de operación para la deposición autocatalítica de un revestimiento Ni-10%P-5%Mo.
3. El depósito recubre íntegramente al sustrato de manera continua y adherente, presentando una buena apariencia general de color, brillo, lisura, sin grietas ni ampollas, que reproduce fielmente las condiciones del sustrato. Incluye también la presencia de porosidad. Su espesor es muy homogéneo, independientemente de la condición geométrica del sustrato, y alcanza al valor meta mínimo de 40 μm .
4. Todos los recubrimientos presentan una apariencia bandeada en su estructura transversal que es consecuencia de los ajustes regulares de pH del baño debidos a la evaporación.
5. En la condición tal como se depositan los revestimientos se conforman por regiones predominantemente amorfas de Ni, P y Mo que contienen en su interior nanocristales de una solución sólida de Ni-Mo y cristales metaestables de MoNi y MoNiP, ricos en molibdeno, que se forman por la segregación de este metal.
6. El tratamiento térmico de estos revestimientos conduce a varios cambios estructurales que permiten la cristalización de las regiones amorfas y el reordenamiento zonal de las fases cristalinas para producir un arreglo de equilibrio de una solución sólida de Ni-Mo rica en Ni, con precipitación de Ni₃P que concentra prácticamente la totalidad del P y MoNi₄ que concentra buena parte del Mo de la aleación.
7. La dureza y la resistencia a la tensión de la condición tal como se deposita son similares a otros recubrimientos Ni-P. Pero con un tratamiento térmico de 2 horas a 500°C la dureza se eleva a 1452 VHN₁₀₀, que representa una resistencia a la tensión de 2200 MPa; estos valores están muy por encima de lo reportado en la literatura, representando un incremento del 40% que se atribuye a la presencia del molibdeno en la aleación.
8. Para el depósito Ni-P-Mo la precipitación del fosfuro Ni₃P ocurre a 400°C y no a 300°C, en tanto que el máximo de dureza se presenta a 500°C y no a 400°C (aunque sigue ocurriendo para el tiempo habitual de 2 horas de tratamiento). Ambos fenómenos se atribuyen a la presencia del Mo, que frena las transformaciones por requerir una mayor energía de activación para la difusión.
9. La densidad práctica del revestimiento de 6.8 gr/cm³ es menor que la de uno que sólo contiene Ni-P (7.8 gr/cm³) y 17% inferior a la densidad teórica calculada por concentraciones (8.2 gr/cm³). La razón de ello puede deberse a la porosidad, cuya

presencia proporciona una relación resistencia/peso 50% más alta que la de los depósitos Ni-P, lo que los hace más adecuados para aplicaciones de electrónica y aeroespacial.

10. La adherencia de este recubrimiento es muy buena, lo que es consecuencia de una buena preparación superficial previa a la deposición. La prueba de choque térmico no provoca ningún daño, y en la de doblado, aunque sí ocurren varias fracturas justo en el pliegue a 90°, del lado de la zona de tensión, no se desprende ningún trozo.
11. La prueba de doblado evidenció una alta fragilidad del recubrimiento, similar a la reportada en la literatura, que parece deberse a la retención de hidrógeno.
12. En ácido clorhídrico al 5, 10 y 20% de concentración, la resistencia a la corrosión del revestimiento Ni-P-Mo en la condición tal como se deposita no es particularmente mejor que la que poseen los de Ni-P únicamente. La adición de Mo a la aleación de Ni-P no parece tener efecto benéfico en las propiedades de corrosión, en tanto su presencia no sea como solución sólida homogénea, pues al quedar formada por regiones heterogéneas se forman micropares galvánicos que inducen la corrosión en lugar de prevenirla.
13. El tratamiento térmico perjudica notoriamente la resistencia a la corrosión del recubrimiento, ya que induce la formación de defectos cristalinos que lo hacen más sensible al ataque. Empero, para el tiempo más largo y la temperatura más alta de tratamiento se aprecia una mejora en la resistencia a la corrosión, la cual se atribuye a un incremento en el tamaño de grano, a una homogeneización composicional por difusión de alta temperatura y a una reducción en la cantidad de partículas precipitadas.
14. Los resultados obtenidos muestran que respecto a los depósitos Ni-P, los recubrimientos de Ni-P-Mo son mejores pues son 40% más duros y resistentes a la tensión, su relación resistencia/peso es 50% más grande, tienen una alta adherencia, poseen muy buena dureza a alta temperatura, su resistencia a la corrosión es similar en ambientes poco agresivos, tienen un refinamiento de grano y responden más favorablemente al tratamiento térmico. Estas condiciones mejoran marcadamente la resistencia superficial, lo que permite incrementar la calidad y la vida útil de una pieza metálica.
15. La gama de propiedades físicas, mecánicas y químicas evidenciadas en este estudio hace suponer que el depósito de Ni-P-Mo puede ser de utilidad en aplicaciones que principalmente requieren de alta dureza, alta resistencia al desgaste, y que tienen baja exposición a ambientes agresivos.

RECOMENDACIONES

Exemplus dedi vobis; ita et vos faciatis.
Anónimo latino

El error de un hombre es la información de otro.
Corolario de Berman

En el Prefacio se mencionó que trabajos como la presente tesis no pueden dar respuesta a la infinidad de preguntas que surgen al plantear una investigación que busca ampliar el conocimiento en un tema. Pero sí pueden iniciar esta labor en puntos específicos y contribuir con las bases para que trabajos posteriores amplíen el saber ya ganado en ese campo. Por ello, se hizo necesario definir metas alcanzables, estableciendo qué tanto debería abarcar la investigación y qué dejaría si tocar. Se trató, pues, de señalar las fronteras que enmarcarían el entorno de la tesis, a fin de que no se sobrepasara lo esperado pero que tampoco se rezagara en el tratamiento del tema y verdaderamente contribuyera al conocimiento de los recubrimientos de níquel.

Sin embargo, realizar una investigación es llevar a cabo una labor que no necesariamente tiene un final, pues el trabajo siempre podrá ser mejorado, ampliado, corregido o continuado en alguna línea, ya sea previamente trazada o totalmente innovadora. Lo anterior es el caso de esta y de cualquier otra tesis doctoral. Por ello, a continuación se presentan algunas recomendaciones para futuras investigaciones dentro del campo de la caracterización de los recubrimientos ternarios de Ni-P-Mo. Puede decirse que son las labores *“que me hubiera gustado hacer de tener más tiempo”*, y que ahora quedan a disposición de la persona que al buscar tema de tesis (tarea harto difícil) desee tomar la estafeta:

1. La primera recomendación se dirige a completar la caracterización del depósito con la evaluación de su resistencia al desgaste mediante una prueba de Taber o de pin-on-disc. Esto ya no pudo ser valorado, por un lado, debido al agotamiento de reactivos que impidió la preparación de probetas redondas, y por otro, a la falta de equipos de prueba que, además de ser muy raros en México, estuvieran en condiciones aceptables de operación.
2. La evaluación de la rugosidad del recubrimiento necesita hacerse a una escala más pequeña, más profunda, en donde no exista un efecto de traslape con la rugosidad del sustrato. Así, se sugiere también hacer un estudio de rugosidad a escala nanométrica, mediante un análisis de interferometría, para caracterizar detalladamente la rugosidad propia del recubrimiento.
3. El comportamiento ante la acción de medios corrosivos es aun un área de muchas posibilidades de investigación: se necesita conocer la respuesta del depósito hacia otros medios corrosivos como las soluciones salinas, amoniacales, de ácidos orgánicos, de ácidos reductores y de hidrocarburos, en especial los amargos. De igual manera, existe la necesidad de entender los mecanismos para distinguir la ocurrencia de corrosión por picado, en límite de grano (para los revestimientos tratados térmicamente), y de corrosión bajo tensión.
4. Para conocer más a fondo la influencia que tiene el molibdeno, se necesita estudiar el efecto de su contenido composicional en las propiedades del depósito, modificando su presencia desde un 1 ó 2% hasta un 10 ó 15%. Ello trae una modificación intrínseca en el contenido de fósforo, lo que seguramente reflejará cambios interesantes en las características del revestimiento. Así mismo, la preparación de estas soluciones traerá como consecuencia el profundizar en los mecanismos y la cinética de deposición, cuya necesidad es patente y que hasta el día de hoy sigue siendo motivo de especulación.

5. Otro factor importante es la revisión de la fenomenología de precipitación. Resta por estudiar esta precipitación en un rango térmico más detallado, es decir, cubriendo más temperaturas: 100, 150, 200, 250, 350, 450, 550, 600, 650 y 700 °C son particularmente interesantes porque con ellas se puede tener el panorama completo y específico del proceso físico metalúrgico. En especial, queda por averiguar lo que puede suceder con las exposiciones prolongadas a esas temperaturas: 24, 32, 64, 120 y hasta 240 horas, rangos que se consideran “normales” en las operaciones de cualquier planta industrial. Así mismo, hace falta detallar, mediante estudios de difracción y espectroscopía de rayos X, la secuencia de precipitación de los antecedentes metaestables del Ni_3P y del MoNi_4 anteriores a la formación de los precipitados de equilibrio, y si cuando éstos se encuentran formados se provoca algún tipo de sensitización en la aleación.

6. La porosidad del revestimiento no tiene que significar, necesariamente, un impedimento para la utilización de estos depósitos. Por el contrario, puede ser aprovechada, en aplicaciones de procesos industriales de conversión catalítica y de fabricación de gases, ya que se contaría con un material que ofrece una mayor cantidad de superficie de reacción por unidad de depósito, lo que sin duda mejoraría la eficiencia de tales procesos. Así mismo, al controlar las reacciones de desprendimiento de H, se puede manipular convenientemente la densidad del revestimiento para poder usarse como filtro en procesos químicos diversos. Esto debe ser verificado mediante los ensayos adecuados, lo que abre las posibilidades para un nuevo camino de investigación interesante y retador. También es posible aprovechar esta porosidad para la incorporación de algún lubricante, que al quedar atrapado entre las cavidades, formaría un depósito con muy buenas capacidades de autolubricación; esto sería particularmente útil en aplicaciones rotatorias de metalmecánica.

7. Se recomienda también extender la valoración de las propiedades tribológicas mediante la incorporación al revestimiento de distintas partículas que mejoren ya sea la resistencia al desgaste (como el SiC o el Al_2O_3) o la fricción (PTFE o MoS_2); evaluar en detalle factores tales como geometría, tamaño y porcentaje de partículas agregadas en las propiedades de dureza, rugosidad, cristalinidad, resistencia al desgaste y a la corrosión.

8. Finalmente, hace falta valorar en funciones las posibilidades de este depósito. En consecuencia, se sugiere llevar a cabo una prueba práctica revistiendo con la aleación de Ni-P-Mo un sistema de engranes, una boquilla de trefilado o un molde de inyección, midiendo su tiempo de vida al desgaste y comparándolo con los desempeños de componentes semejantes sin depósito o con recubrimientos de Ni-P.

REFERENCIAS

No es la fe sino la duda lo que lleva a la verdad.
Fredrich Nietzsche

*Mi educación fue muy buena hasta que
la interrumpió la escuela.*
George Bernard Shaw

1. Gordon-Childe V., *Los orígenes de la civilización*, FCE, México 1989.
2. Verhoeven J.D., *Fundamentos de metalurgia física*, Limusa, México 1987.
3. Vargas L., *Análisis de factibilidad técnico-económica para una planta de tratamientos superficiales de nitruración en fase plasma*, tesis de maestría, Tecnológico de Monterrey-Campus Estado de México, Atizapán 1995.
4. Avner S.H., *Introducción a la metalurgia física*, Mc Graw-Hill, México 1988.
5. Vargas L., *Propuesta de tesis doctoral*, UNAM, México 2001.
6. Bowden F. & Tabor D., *Friction and lubrication of solids*, part I, Oxford U.P., Oxford 1950.
7. Holmberg K. & Matthews A., *Coatings tribology*, Tribology series # 28, Elsevier, Amsterdam 1994.
8. Vargas L., *Efecto de la sensitización en las propiedades mecánicas de un acero inoxidable AISI 304L*, tesis de ingeniería, UAM-Azcapotzalco, México 1990.
9. Avila J. & Genescá J., *Más allá de la herrumbre*, La ciencia desde México Vol. 9, SEP-FCE-CONACyT, México 1986.
10. Riedel W., *Electroless nickel plating*, ASM International & Finishing Publications, Melksham 1991.
11. Bradford S.A., *Corrosion control*, Van Nostrand Publishing, New York 1993.
12. Barba A., *Obtención y caracterización de recubrimientos químicos compuestos Ni-P-X (Al_2O_3 , SiC) sobre aluminio*, tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona 1997.
13. Romero M., *Comunicación privada*, Septiembre de 1988.
14. Strafford K.N. et al., *Coatings and surface treatment for corrosion and wear resistance*, Ellis Horwood Ltd., Southampton 1984.
15. Fields W.D., et al., *Electroless nickel plating*, Metals Handbook Vol. 5, 9th Edition, ASM, Metals Park 1982.
16. Dennis J.K. & Such T.E., *Nickel and chromium plating*, Woodhead P.L., Cambridge 1993.
17. Gavrilov G.G., *Chemical nickel plating*, Portcullis Press, Radhill 1979.

18. Duncan R.N., *Electroless nickel: past, present & future, an update*,
Metal Finishing 1994, www.metal-finishing.com/technical/enplate/papers/art3.htm
19. Baudrand D. & Durkin B., *Automotive applications of electroless nickel*,
Metal Finishing, Vol. 91, No. 10, Pg. 70, 1993.
20. Donaldson J., *The magic of electro(less) plating*,
Metal Finishing, Vol. 92, No. 5, Pg. 52, 1994.
21. Moonir-Vaghfi S.M. & Saatchi A., *Deposition and properties of electroless nickel-phosphorous-MoS₂ composites*,
Metal Finishing, Vol. 95, No. 11, Pg. 46, 1997.
22. Osaka T. et al., *Behavior of the electroless composite films plated from a Ni-P bath with metallic dispersion of Zr and Nb*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, No. 4, Pg. 1124, 1989.
23. Shi Z. et al., *The study of electroless deposition of nickel on graphite fibers*,
Applied Surface Science, Vol. 140, No. 1-2, Pg. 106, 1999.
24. Murphy M., *Technical developments in 1998*,
Metal Finishing, Vol. 97, No. 2, Pg. 10, 1999.
25. Bleeks T. & Shawhan G., *New electroless nickel technology as an alternative to hard chromium plating*,
Metal Finishing, Vol. 87, No. 10, Pg. 21, 1989.
26. Bayes M.W., *Electroless nickel in the '90s*,
Metal Finishing, Vol. 88, No. 3, Pg. 27, 1990.
27. Mandich N.V. & Krulik G.A., *The evolution of a process: fifty years of electroless nickel*,
Metal Finishing, Vol. 90, No. 5, Pg. 25, 1992.
28. Ortega J.A., *Influencia de los estabilizadores en la deposición química del Ni-P*,
tesis doctoral,
Universidad de Barcelona, Barcelona 1998.
29. NavinSek B. et al., *PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 116-119, No. 1-3, Pg. 476, 1999.
30. Brenner A., *Electroless plating comes of age*,
Metal Finishing, Vol. 52, No. 11, Pg. 68, 1954.
31. Salvago G. & Cavallotti P.L., *Characteristics of chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite*,
Plating, Vol. 59, No. 7, Pg. 665, 1972.
32. Greenwood N.N. & Eaenshaw A., *Chemistry of the elements*,
Pergamon Press, New York, 1984.
33. Pereira E.E. & Wolyneec S., *Correlating electrochemical data and process parameters in electroless nickel plating*,
Metal Finishing, Vol. 91, No. 4, Pg. 45, 1993.

34. Mallory G.O. & Hajdu J.B., *Electroless plating: fundamentals and applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando 1990.
35. Adb El-Rehim S.S. et al., *Effect of additives on plating rate and bath stability of electroless deposition of Ni-P-B*, *Metal Finishing*, Vol. 94, No. 12, Pg. 29, 1996.
36. Shawhan G.J. & Tracy R.P., *Surface preparation prior electroless nickel plating of steel*, *Metal Finishing*, Vol. 86, No. 6, Pg. 85, 1988.
37. Markins W.L., *Nickel and nickel-copper alloys*, *Metals Handbook Vol. 9*, Pg. 435, ASM, Metals Park 1985.
38. Gafin A.H. & Orchard S.W., *Catalytic effects in the initiation of autocatalytic nickel deposition on nickel containing substrates*, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, No. 12, Pg. 3458, 1993.
39. Abrantes L.M. & Correia J.P., *On the mechanism of electroless nickel-phosphorous plating*, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 9, Pg. 2356, 1994.
40. Hung A. & Ohno I., *Electrochemical study of hypophosphite-reduced electroless copper deposition*, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 137, No. 3, Pg. 918, 1990.
41. Brenner A. & Rieddell G., *Nickel plating on steel by chemical reduction*, *Journal of Research of the NBS*, Vol. 37, No. 7, Pg. 31, 1946.
42. Szász A. et al., *Mechanisms of formation and stability in electroless deposition of nickel-phosphorous*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 108, Pg. 304, 1989.
43. Malecki A. & Micek-Ilnicka A., *Electroless nickel plating from acid bath*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 123, Pg. 72, 2000.
44. Yamashita T. & Komiyama T., *Deposition process and behavior of nickel-phosphorous alloy*, *Metal Finishing*, Vol. 97, No. 1, Pg. 28, 1999.
45. Hu C.C. & Bai A., *Composition control of electroplated Ni-P deposits*, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 137, Pg. 181, 2001.
46. Duncan R.N., *The effect of solution age upon the corrosion resistance of electroless nickel deposits*, *Metal Finishing*, Vol. 94, No. 5, 1996.
47. Kerr C. et al., *The effects of bath ageing on the internal stress within electroless nickel deposits*, *Advanced in surface engineering*, Vol. II Process technology, Editorial, lugar y fecha desconocidos (probablemente Elsevier 1995 ó 96).
48. Surface Technology Inc., *Electroless nickel plating*, www.surfacetechnology.com/

49. The Industrial Quick Search Engine Inc, *Electroless nickel plating directory*, www.electrolessnickelplating.com/
50. Homma T. et al., *TMAFM analysis of the growth process of electroless nickel-phosphorous films on nonconducting surfaces*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 144, No. 12, Pg. 4123, 1997.
51. Mai Q.X. et al., *Structural changes induced by heating in electroless nickel-phosphorous alloys*, Thin Solid Films, Vol. 166, Pg. 235, 1988.
52. Krishnamoorthy P.R. et al., *Properties of electroless nickel-phosphorous deposits after crystallization*, Metal Finishing, Vol. 90, No. 11, Pg. 13, 1992.
53. Yamamoto M. & Shirai K., *Process of structural transformation of electrodeposited amorphous Ni-P alloy by heating*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138, No. 7, Pg. 2082, 1991.
54. Georgia Tech Institute, *Phase diagrams*, http://cyberbuzz.gatech.edu/asm_tms/phase_diagrams/pd/Ni-P.JPG
55. Balaraju J.N. & Seshadr S.K., *Synthesis and characterization of electroless nickel-high phosphorous coatings*, Metal Finishing, Vol. 97, No. 7, Pg. 8, 1999.
56. Celis J.P. et al., *Hybrid processes - a versatile technique to match process requirements and coating needs*, Surface and coatings Technology, Vol. 113, No. 1-2, Pg. 165, 1999.
57. Aleksinas M.J. & André R.C., *Stress of high phosphorous electroless nickel deposits*, Metal Finishing, Vol. 90, No. 6, Pg. 103, 1992.
58. Lin K.L. & Lai P.J., *Interdiffusion of the electroless Ni-P deposits with the steel substrate*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, No. 5, Pg. 1509, 1990.
59. Askeland D., *The science and engineering of materials*, PWS Publishing, Boston 1994.
60. Graham A.H. et al., *The structure and mechanical properties of electroless nickel*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 112, No. 4, Pg. 401, 1965.
61. Puchi E.S. et al., *Influence of Ni-P electroless coating on the fatigue behavior of plain carbon steels*, Thin Solid Films, Vol. 290-291, Pg. 370, 1996.
62. Chitty J. et al., *Influence of electroless Ni-P deposits on the corrosion-fatigue properties of an AISI 1045 steel*, Thin Solid Films, Vol. 308-309, Pg. 430, 1997.
63. Berríos J.A. et al., *Effect of the thickness of an electroless Ni-P deposit on the mechanical properties of an AISI 1045 plain carbon steel*, Surface and Coatings Technology, Vol. 108-109, Pg. 466, 1998.

64. Luu W.C. et al., *Hydrogen permeation through nickel plated steels*, Corrosion Science, Vol. 39, No. 6, Pg. 1051, 1997.
65. Dieter G.E., *Mechanical metallurgy*, Mc Graw-Hill, Tokyo 1984.
66. Taheri R. et al., *The tribological characteristics of electroless Ni-P coatings*, Wear, Vol. 249, No. 5-6, Pg. 389, 2001.
67. Yu L.G. & Zhang X.S., *Study of friction and wear behavior of electroless Ni-P coatings*, Thin Solid Films, Vol. 229, Pg. 76, 1993.
68. Apachitei I. & Duszczuk J., *Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance*, Surface and Coatings Technology, Vol. 132, Pg. 89, 2000.
69. Martyak N.M. & Drake K., *Peak-profile analysis of electroless nickel coatings*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 312, No. 1-2, Pg. 30, 2000.
70. Martyak N.M. et al., *Annealing behavior of electroless nickel coatings*, Metal Finishing, Vol. 92, No. 6, Pg. 111, 1994.
71. Reed-Hill R.E., *Principios de metalurgia fisica*, CECSA, México 1980.
72. Johnson C.E. & Ogburn F., *Hardness of heat treated electroless nickel*, Surface Technology, Vol. 4, Pg. 161, 1976.
73. Krasteva N. et al., *Thermal stability of Ni-P and Ni-Cu-P amorphous alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, No. 10, Pg. 2864, 1994.
74. Duncan R.N., *The effect of heat treatment upon the hardness and abrasion resistance of EN coatings*, Metal Finishing, Vol. 88, No. 3, Pg. 11, 1990.
75. Dennis J.K. & Sagoo K.S., *Wear behavior of engineering coatings and surface treatments*, Metal Finishing, Vol. 89, No. 6, Pg. 111, 1991.
76. Guzmán C. et al., *Fatigue properties of a SAE 4340 steel coated with a Nimet HP autocatalytic nickel deposit*, Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134, No. 1-3, Pg. 561, 2000.
77. Mayanna S.M. & Mimani T., *The effect of microstructure on the corrosion behavior of electroless Ni-P alloys*, Surface and Coatings Technology, Vol. 79, No. 1-3, Pg. 246, 1996.
78. Duncan R.N., *Corrosion control with electroless coatings*, VII Conferencia Interamericana en Tecnología de Materiales, Memorias, Pg. 131, México 1981.
79. Fontana M. & Greene N., *Corrosion engineering*, Mc Graw-Hill, Tokyo 1978.
80. Sha W. et al., *Corrosion and hydrogen penetration properties of electro and electroless deposits*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 287, No. 1-2, Pg. L7, 1999.

81. *Using electroless nickel plating*,
American Machinist, Vol. 121, No. 9, Pg. 143, 1977.
82. Pai S.J. & Marton J.P., *The composition of oxides formed on electroless Ni-P deposits*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 120, No. 9, Pg. 1280, 1973.
83. Baudrand D., *Electroless nickel applications involving heat excursions*,
Metal Finishing, Vol. 97, No. 1, Pg. 36, 1999.
84. Tomlinson W.J. & Randall S.C., *Oxidation kinetics of electroless nickel plating in air*,
Corrosion Science, Vol. 18, Pg. 573, 1978.
85. Zhang D. et al., *An anticorrosion study on the application of electroless nickel to valves*,
Proceedings of the Congress on the Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion, Pg. 369, Barcelona 1991.
86. Shoeib M.A. et al., *Mechanical and corrosion protection properties of electroless nickel-polymer composite coatings*,
Metal Finishing, Vol. 96, No. 11, Pg. 58, 1998.
87. Grosjean A. et al., *Some morphological characteristics of the incorporation of SiC particles into electroless nickel deposits*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 130, No. 2-3, Pg. 252, 2000.
88. Grosjean A. et al., *Hardness, friction and wear characteristics of nickel-SiC electroless composite deposits*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 137, No. 1, Pg. 92, 2001.
89. León O.A. et al., *Influence of the heat treatment on the tribological behavior of a Ni-P-BN(h) autocatalytic composite coating*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 120-121, No. 1-3, Pg. 641, 1999.
90. Moonir-Vaghefi S.M. et al., *The effect of agitation on electroless nickel-phosphorous-molybdenum disulfide composite plating*,
Metal Finishing, Vol. 95, No. 6, Pg. 102, 1997.
91. Okado J. et al., *Ni-P and Mo: an excellent fretting wear resistant combination*,
Wear, Vol. 225-229, Parte 2, Pg. 749, 1999.
92. Straffelini G. et al., *Surface durability of electroless Ni-P composite deposits*,
Wear, Vol. 236, No. 1-2, Pg. 179, 1999.
93. Walton D. & Goodwin A.J., *The wear of unlubricated metallic spur gears*,
Wear, Vol. 222, No. 2, Pg. 103, 1998.
94. Savan A. et al., *Use of nanoscaled multilayer and compound films to realize a soft lubrication phase within a hard, wear resistant matrix*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 126, Pg. 159, 2000.

95. Buscadores científicos en internet:
- | | |
|-----------------------|--|
| Ingenta | www.ingenta.com/ |
| Scirus | www.scirus.com/ |
| Science Direct | www.sciencedirect.com/ |
| Chem Web | www.chemweb.com/ |
| Surfaces & Interfaces | www.elsevier.nl/gej-ng/29/30/26/show/Products/SID/frame.htm |
96. Mencer D., *Electroless deposition of amorphous Ni-Re-P alloys from acidic hypophosphite solutions*,
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 306, No. 1-2, Pg. 158, 2000.
97. Wang L., *Composition structure and corrosion characteristics of Ni-Fe-P and Ni-Fe-P-B alloy deposits prepared by electroless plating*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 126, No. 2-3, Pg. 272, 2000.
98. Lee D.N. & Hur K.H., *The evolution of texture during annealing of electroless Ni-Co-P deposits*,
Scripta Materialia, Vol. 40, No. 12, Pg. 1933, 1999.
99. Lin K.L. et al., *Microstructure evolution of electroless Ni-P and Ni-P-Cu deposits*,
Applied Surface Science, Vol. 181, No. 1-2, Pg. 166, 2001.
100. Chen C.J. & Lin K.L., *Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloys on aluminium*,
Thin Solid Films, Vol. 370, No. 1-2, Pg. 106, 2000.
101. Sha W., *Thermodynamic analysis of crystallization in amorphous solids*,
Journal of Alloys and Compounds, Vol. 322, No. 1-2, Pg. L17, 2001.
102. Tachev D. et al., *Magnetothermal study of nanocrystalline particle formation in amorphous electroless Ni-Me-P alloys*,
Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 1-2, Pg. 359, 2001.
103. Bangwei Z. & Haowen X., *Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys*,
Materials Science and Engineering A, Vol. 281, No. 1, Pg. 286, 2000.
104. Valova E. et al., *Incorporation of zinc in electroless deposited nickel-phosphorous alloys I*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 148, No. 4, Pg. C266, 2001.
105. Stepanova L.I. et al., *Effect of W inclusion into nickel-phosphorous films on their thermal and barrier properties*,
Metal Finishing, Vol. 99, No. 1, Pg. 50, 2001.
106. Banwei Z. et al., *Properties of electroless Ni-W-P amorphous alloys*,
Materials Characterization, Vol. 37, No. 2, Pg. 119, 1996.
107. Koiwa I. et al., *Effect of heat treatment on the structure and resistivity of electroless Ni-W-P alloy films*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, No. 5, Pg. 1222, 1988.
108. Johnson W., *Heat resistant materials*,
Metals Handbook Vol. 3, 9th Edition,
ASM, Metals Park 1980.

109. Murray G.T., *Characterization and properties of pure metals*,
Metals Handbook Vol. 2, 9th Edition,
ASM, Metals Park 1979.
110. Mankins W.L. & Lamb S., *Nickel and nickel alloys*,
Metals Handbook Vol. 2, 10th Edition,
ASM, Metals Park 1990.
111. SGTE phase diagram collection, *Mo-Ni phase diagram*,
<http://www.met.kth.se/pd/element/Mo-Ni.html>
112. Brenner A., *Electrodeposition of alloys, Vol. 2*,
Academic Press, New York 1963.
113. Ernst D.W. & Holt M.L., *Cathode potentials during the electrodeposition of molybdenum alloys from aqueous solutions*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No. 11, Pg. 686, 1958.
114. Case L.O. & Krohn A., *The electrodeposition of iron - molybdenum alloys*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 105, No. 9, Pg. 512, 1958.
115. Keping H. & Fang J.L., *Decorative and protective conversion films on nickel plate*,
Metal Finishing, Vol. 94, No. 6, Pg. 97, 1996.
116. Braithwaite E.R. & Haber J., *Molybdenum*,
Elsevier, Amsterdam 1994.
117. Wilson D.H., *Cleaning and finishing of reactive and refractory metals*,
Metals Handbook Vol. 5, 9th Edition,
ASM, Metals Park 1982.
118. Koiwa I. et al., *Effect of heat treatment on properties of electroless-deposited nickel-molybdenum-phosphorous alloy films*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, No. 3, Pg. 718, 1988.
119. Mallory G.O., *Electroless nickel polyalloy plating baths*,
US Patent # 4,019,910 1977,
<http://www.uspto.gov/patft/index.html>
120. Mallory G.O., *Method for producing electroless polyalloys*,
US Patent # 5,614,003 1997,
<http://www.uspto.gov/patft/index.html>
121. Podlaha E.J. & Landolt D., *Induced codeposition I, an experimental investigation of Ni-Mo alloys*,
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, Pg. 885, 1996.
122. Stepanova L.I. & Purovskaya O.G., *Electrodeposition of nickel-based alloys with tungsten and molybdenum*,
Metal Finishing, Vol. 96, No. 11, Pg. 50, 1998.
123. Kurosawa K. & Fukushima T., *Effects of pH of an Na₂MoO₄-H₃PO₄ type aqueous solution on the formation of chemical conversion coatings on steels*,
Corrosion Science, Vol. 29, No. 9, Pg. 1103, 1989.

124. Ananth M.V. & Parthasaradhy N.V., *Ni-Mo-Fe alloy plating: studies on the improvement of corrosion resistance*, Metal Finishing, Vol. 93, No. 8, Pg. 29, 1995.
125. Holt M.L. & Vaaler L.E., *Electrolytic reduction of aqueous tungstate solutions*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 94, No. 2, Pg. 50, 1948.
126. Uekawa E. et al., *Determination of chemical species and their composition in Ni-Mo alloy plating*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 2, Pg. 523, 1998.
127. Podlaha E.T. et al., *Electrodeposition of high Mo content Ni-Mo alloys under forced convection*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 10, Pg. L149, 1993.
128. Podlaha E.T & Landolt D., *Induced codeposition II, a mathematical model describing the electrodeposition of nickel-molybdenum alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 143, No. 3, Pg. 893, 1996.
129. Podlaha E.T & Landolt D., *Induced codeposition III, molybdenum alloys with Ni, Co and Fe*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 144, No. 5, Pg. 1672, 1997.
130. Zeng Y. et al., *In situ surface Raman study of the induced codeposition mechanism of Ni-Mo alloys*, Electrochemistry Communications, Vol. 2, No. 1, Pg. 36, 2000.
131. Lo Y.L. & Hwang B.J., *Characterization of the electroless Ni-Mo-P/SnO₂/Ti electrodes with heat treatment for oxygen evolution in alkaline solution*, Electrochemistry Communications, Vol. 2, No. 1, Pg. 36, 2000.
132. Osaka T. et al., *Change of electroless Ni-Mo-P films by transient pulse heating*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, No. 11, Pg. 3418, 1989.
133. Nee C.C. et al., *Pulsed electrodeposition of Ni-Mo alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 135, No. 5, Pg. 1100, 1988.
134. Mendoza O., *Preparation, characterization, surface chemistry and corrosion properties of Ni-TM-P alloys produced by autocatalytic reduction*, tesis doctoral, Texas A&M University, 1991.
135. Ortega-Borges R. M., *Desarrollo de electrocatalizadores para la reacción de desprendimiento de hidrógeno*, tesis de maestría, Facultad de Química, UNAM, México 1989.
136. Lochner R.H & Matar J.E., *Designing for quality*, Chapman & Hall, London 1990.
137. Designation ASTM B 183-97, *Standard practice for preparation of low-carbon steel for electroplating*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 9, Philadelphia 2000.
138. Designation ASTM B 322-99, *Standard guide for cleaning metals prior to electroplating*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 101, Philadelphia 2000.

139. Designation B 656-91, *Standard guide for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus deposition on metals for engineering use*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 373, Philadelphia 2000.
140. Designation B 733-97, *Standard specification for autocatalytic (electroless) nickel-phosphorus coatings on metal*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, pg. 456, Philadelphia 2000.
141. Staia M.H. et al., *Effect of thermal history on the microhardness of electroless Ni-P*, Thin Solid Films, Vols. 255-256, Pg. 472, 1999.
142. Designation B 850-98, *Guide for post-coating treatments of steel for reducing risk of hydrogen embrittlement*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 605, Philadelphia 2000.
143. Designation B 765-93, *Standard guide for selection of porosity tests for electrodeposits and related metallic coatings*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 495, Philadelphia 2000.
144. Designation B 276-91, *Standard test method for apparent porosity in cemented carbides*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 69, Philadelphia 2000.
145. Zevin L.V. & Kimmel G., *Quantitative X-ray diffractometry*, Springer, New York 1995.
146. Suryanarayana C. & Grant-Norton M., *X-ray diffraction: a practical approach*, Plenum Press, New York 1998.
147. International Center for Diffraction Data, *Hanawalt search manual*, inorganic, JCPDS, Swarthmore 1981.
148. International Center for Diffraction Data, *Selected powder diffraction data for metals and alloys*, charts 1-260 to 16-53A, JCPDS, Swarthmore 1981.
149. Designation B 578-87, *Standard test method for microhardness of electroplated coatings*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 284, Philadelphia 2000.
150. Designation B 571-97, *Standard practice for qualitative adhesion testing of metallic coatings*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 281, Philadelphia 2000.
151. Designation B 487-85, *Standard test for measurement of metal and oxide coating thickness by microscopical examination of a cross section*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 02.05, Pg. 196, Philadelphia 2000.
152. Designation G 3-89, *Conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Pg. 56, Philadelphia 2000.
153. Designation G 59-91, *Standard practice for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Pg. 223, Philadelphia 2000.
154. Designation G 102-89, *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Pg. 406, Philadelphia 2000.

155. Designation G 5-87, *Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, Pg. 73, Philadelphia 2000.
156. Was G.S. & Rajan V.B., *On the relationship between the EPR test, sensitization and IGSCC susceptibility*, Corrosion, Vol. 43, Pg. 576, 1987.
157. Yu H.-S. et al., *A Comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits*, Surfaces and Coatings Technology, Vol. 148, No. 2-3, Pg. 143, 2001.
158. Pourbaix M., *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE, Houston 1974.
159. Schey J.A., *Introduction to manufacturing processes*, Mc Graw-Hill, Boston 2000.
160. Erming M. et al., *A transmission electron microscopy study of the crystallization of amorphous Ni-P electroless deposited coatings*, Thin Solid Films, Vol. 66, Pg. 273, 1988.
161. Marshall G.W. et al., *Electroless deposition of Ni-P alloys with and without the use of superimposed pulsed current*, Surface and Coatings Technology, Vol. 53, No. 3, Pg. 223, 1992.
162. Lewis D.B. & Marshall G.W., *Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorous alloy deposits*, Surface and Coatings Technology, Vol. 78, No. 1-3, Pg. 150, 1996.
163. Keong K.G. et al., *Crystallization kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorous deposits with high phosphorous content*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 334, No. 1-2, Pg. 192, 2002.
164. Tachev D. et al., *Magnetothermal study of nanocrystalline particle formation in amorphous electroless Ni-P and Ni-Me-P alloys*, Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 1-2, Pg. 359, 2001.
165. Nash P., *Phase diagrams of binary nickel alloys*, Vol. 6, ASM, Metals Park 1991.
166. Villars P. et al., *Handbook of ternary alloy phase diagrams*, Vol. 10, ASM, Metals Park 1995.
167. Matlosz M., *Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, No. 8, Pg. 2272, 1993.
168. Schaffer J.P. et al., *The science and design of engineering materials*, Mc Graw-Hill, Taipei 1999.
169. Robertson W.D., *Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 98, No. 3, Pg. 94, 1951.

170. Johnson W., *Molybdenum*,
Metals Handbook Vol. 2, 10th Ed.
ASM, Metals Park 1990.
171. Lu G., & Zangari G., *Corrosion resistance of ternary Ni---P based alloys
in sulfuric acid solutions*,
Electrochimica Acta, Vol. 47, No. 18, Pg. 2929, 2002.
172. Longfei Z. et al., *A study of anodic polarization behaviours of electroless nickel
coatings in acidic, alkaline and neutral solutions*,
Surface and Coatings Technology, Vol. 36, Pg. 455, 1988.
173. Parkinson R., *Properties and applications of electroless nickel*,
Nickel Development Institute, 2002,
www.nidi.org
174. Creus J. et al., *Porosity evaluation of protective coatings onto steel
through electrochemical techniques*,
Surfaces and Coatings Technology, Vol. 130, No. 2-3, Pg. 224, 2000.
175. Arzola P. S., *Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la corrosión
de un acero al carbono*, tesis de maestría
Facultad de Química, UNAM 2001.
176. Narcus H., *Bright electroless plating process*,
US Patent # 4,169,171 1979,
<http://www.uspto.gov/patft/index.html>
177. 1st Industrial Directory, *Chromium plating products & services*,
www.1stindustrialdirectory.com/Chromium_Plating_Services/Chromium_Plating_Services.html,
2004.
178. Palm International Inc., *Electroless equipment*,
<http://www.electrocoating.com/equipment/tank2.jpg>, 2004.
179. Imperial Industries Inc., *Electroless nickel tank system*,
<http://www.imperialindustriesinc.com/plastic-tanks.html>, 2004.
180. Sección Amarilla On Line, *Directorio de empresas del Distrito Federal*,
<http://seccionamarilla.com.mx>, 2004.

*He estudiado, ¡ay!, filosofía
jurisprudencia y medicina,
y también, ¡por desgracia! teología;
profundamente, con apasionado esfuerzo.
Y heme aquí ahora, ¡pobre loco!,
tan cuerdo como antes.
Soy magister, y hasta soy doctor,
y ya van para diez años que,
por altos y bajadas, por llanos y revueltas,
a mis discípulos de las barbas llevo.
¡Y sólo veo que nada podemos saber!
Fausto, de
Johann W. Goethe*