



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL BAÑO EN EL DEPÓSITO DE
ALEACIONES NiCoB EN
UN SUSTRATO DE ACERO
ASTM A193-B7**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA:

FRANCIEL IVÁN CRUZ ÁNGEL

DIRECTOR DE TESIS

DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, C.D. M.X.

NOVIEMBRE 2016



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Leopoldo Abelardo Rodríguez Reyes**

VOCAL: **Profesor: Francisco Javier Garfias Vásquez**

SECRETARIO: **Profesor: Carlos Rodríguez Rivera**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Carlos Rosendo Arganis**

2° SUPLENTE: **Profesor: Vianey Torres Mendoza**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO F-2,
PLANTA BAJA, LABORATORIO 101, FACULTAD DE QUÍMICA**

ASESOR DEL TEMA: DR. FRANCISCO JAVIER GARFIAS VÁSQUEZ

SUSTENTANTE: FRANCIEL IVÁN CRUZ ÁNGEL

[Agradecimientos]

CONTENIDO

Capítulo 1. Introducción	8
Capítulo 2. Objetivo e hipótesis	9
2.1 Objetivo general	9
2.2 Objetivo particular	9
2.3 Hipótesis	9
Capítulo 3. Antecedentes teóricos.....	10
3.1 Corrosión.....	10
3.1.1 Formas de corrosión.....	10
3.2 Tipos de recubrimientos	12
3.2.1 Recubrimientos orgánicos	12
3.2.2 Recubrimientos inorgánicos	12
3.2.3 Recubrimientos metálicos	12
3.2.3.1 Métodos de aplicación de los recubrimientos metálicos	13
3.2.3.1.1 Inmersión en metal fundido: Inmersión en caliente	13
3.2.3.1.2 Cementación	13
3.2.3.1.3 Electrodeposición	14
3.2.3.1.3.1 Estructura de los iones metálicos.....	16
3.2.3.1.3.2 Estructura de la doble capa eléctrica	18
3.2.3.1.3.2.1 Modelo de Helmholtz-Perrin.....	18
3.2.3.1.3.2.2 Modelo de Gouy-Chapman.....	19
3.2.3.1.3.2.3 Modelo de Stern-Graham	20
3.2.3.1.4 Etapas durante la electrodeposición	21
3.2.3.1.5 Electrocrystalización	22
3.2.3.1.6 Crecimiento del núcleo	24
3.2.3.1.6.1 Modelo de Kossel-Stranski	25
3.2.3.1.6.2 Tipos de crecimiento.....	26
3.2.3.1.6.2.1 Tipo aislado de campo orientado (Tipo FI).....	26
3.2.3.1.6.2.2 Reproducción tipo orientada al sustrato (Tipo BR).....	26
3.2.3.1.6.2.3 Textura tipo orientada al campo (Tipo FT)	26
3.2.3.1.6.2.4 Tipo con orientación dispersa al azar (Tipo UD)	27
3.2.3.1.6.2.5 Tipo de transición gemelo (Twinning transition type) [Tipo Z].....	27
3.2.3.1.7 Modelo de Frank.....	27
3.2.3.1.8 Factores que influyen en la nucleación y crecimiento	29
3.2.3.1.8.1 Efecto del sustrato	29
3.2.3.1.8.2 Superficie.....	31
3.2.3.1.8.3 Efecto de la densidad de corriente.....	31

3.2.3.1.8.4	Frecuencia de pulsación	32
3.2.3.1.8.5	Relacion on/off de la pulsacion de corriente directa	32
3.2.3.1.8.6	Efecto de la convección forzada	33
3.2.3.1.8.7	Electrodo de disco rotatorio	33
3.2.4	Aleación NiCoB	33
3.2.5	Aplicaciones	34
3.2.6	Producción	34
3.2.6.1	Función de las sales.....	35
3.2.6.1.1	Sulfato de níquel heptahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	35
3.2.6.1.2	Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	36
3.2.6.1.3	Sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	36
3.2.6.1.4	Ácido bórico (H_3BO_3)	36
3.2.6.1.5	Dimetilamina borano ($(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$)	37
3.2.6.2	Función de los aditivos	37
Capítulo 4. Desarrollo experimental		38
4.1	Diagrama de flujo para la obtención de la aleación NiCoB	38
4.2	Recomendaciones para obtener la aleación NiCoB.....	39
4.3	Condiciones de experimentación.....	40
4.3.1	Frecuencia de pulsación.....	41
4.3.2	Relación on/off de la pulsación de corriente	42
4.3.3	Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio.....	43
4.3.4	Concentración del baño electrolítico	44
4.4	Equipo, reactivos y material.....	45
4.4.1	Descripción del equipo de experimentación	47
4.4.1.1	Recirculador de agua	47
4.4.1.2	Balanza analítica	47
4.4.1.3	Electrodo de disco rotatorio	48
4.4.1.4	Potenciostato/galvanostato	49
4.4.1.5	Medidor de temperatura, pH y conductividad	49
4.4.1.6	Microscopio óptico metalúrgico	50
4.5	Composición del sustrato para el electrodeposición.....	50
4.6	Masa de los reactivos usados para la preparación de las soluciones	51
4.7	Concentración de las sales en el baño electrolítico	52
Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados		53
5.1	Frecuencia de pulsación.....	53
5.2	Discusión de resultados de frecuencia de pulsación	54
5.3	Relación on/off de la pulsación de corriente directa.....	55

5.4	Discusión de resultados de relación on/off de la pulsación de corriente directa	56
5.5	Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio	57
5.6	Discusión de resultados velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio..	59
5.7	Variación de la composición del baño electrolítico	62
5.7.1	Variación de la concentración de cobalto en el primer grupo	62
5.7.1.1	Discusión de los resultados del primer grupo con la variación de la concentración de cobalto en el baño	67
5.7.2	Variación de la concentración de cobalto en el segundo grupo	69
5.7.2.1	Discusión de resultados de la variación de la concentración de cobalto en el segundo grupo	74
5.7.3	Variación de la concentración de cobalto en el tercer grupo	75
5.7.3.1	Discusión de resultados variación de la concentración de cobalto en el baño en el tercer grupo.....	80
5.7.4	Comparación de los tres grupos con concentración de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ constante..	82
5.7.5	Variación de la concentración de níquel en el baño	84
5.7.6	Variación de la concentración de níquel en el baño en el primer grupo.....	84
5.7.6.1	Discusión de los resultados de la variación de la concentración de níquel en el baño en el primer grupo	89
5.7.7	Variación de la concentración de níquel en el baño en el segundo grupo	90
5.7.7.1	Discusión de resultados de variación de la concentración de níquel en el baño en el segundo grupo	95
5.7.8	Variación de la concentración de níquel en el baño en el tercer grupo.....	96
5.7.8.1	Discusión de resultados variación de la concentración de níquel en el baño en el tercer grupo.....	101
5.7.9	Comparación de los tres grupos con concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ constante.....	102
5.7.10	Concentraciones fuera del intervalo utilizado en la experimentación recomendado para el depósito NiCoB	103
5.7.10.1	Discusión de resultados con concentraciones fuera del intervalo recomendado para depósitos NiCoB	106
6.	Conclusiones.....	107
7.	Bibliografía	108

Capítulo 1. Introducción

Las instalaciones industriales, como la petroquímica, cuentan con recipientes, equipos de bombeo y tuberías que operan a alta presión y temperatura, y además de estar expuestos al medio ambiente. Estos equipos sufren grandes esfuerzos en las uniones, las cuales están conectadas por medio de espárragos, tornillos o birlos (sujetadores roscados).

El material para construir estas conexiones, es importante debido a las condiciones a las cuales dichos materiales están sometidos.

El acero A193-B7 es elegido para la construcción de espárragos, tornillos y birlos, debido a que cumple con las propiedades requeridas para operar bajo esas condiciones. Esto es por las características que le confieren los elementos aleantes como silicio, molibdeno, vanadio, cromo y níquel.

Sin embargo, este acero no es ajeno a la degradación debido a la corrosión, es por ello que es fundamental brindarle protección mediante un recubrimiento.

La aleación de níquel, cobalto y boro es ampliamente usada en el recubrimiento de espárragos y tornillos de acero, tal como el acero A193-B7; debido a sus excelentes propiedades anticorrosivas, que están relacionadas a las propiedades del depósito, tales como homogeneidad, espesor y composición.

Es de gran interés conocer la relación que existe entre la variación de la composición de los baños electrolíticos y las propiedades antes mencionadas, ya que el estudio de la concentración en los baños ayudara a predecir la composición y por lo tanto las propiedades mecánicas, químicas y de desempeño de los depósitos de níquel-cobalto-boro.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto que tiene la composición del baño electrolítico en la composición de los electrodepósitos de la aleación de níquel, cobalto y boro, depositada sobre el acero A193-B7.

Para ello se prepararon 11 soluciones con distinta concentración para evaluar los electrodepósitos obtenidos sobre este sustrato, manteniendo constante los valores de pH, densidad de corriente, temperatura de baño, tiempo de depósito y cantidad de aditivos.

Capítulo 2. Objetivo e hipótesis

2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto que tiene la variación de la concentración de níquel y cobalto del electrolito sobre la composición de la aleación obtenida a través de electrodeposición, mediante el:

- Análisis y comparación de las composiciones y espesores de las aleaciones obtenidas mediante electrodeposiciones
- Análisis de las micrografías, obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido (MEB), de los electrodeposiciones
- Análisis del acabado superficial de las aleaciones obtenidas por electrodeposición mediante MEB y microscopía óptica

2.2 Objetivo particular

- Obtener información útil y confiable que pueda ser tomada como referencia para estudios posteriores de la aleación de NiCoB.
- Encontrar una tendencia en la relación de la concentración de las sales en el baño y la composición de la aleación NiCoB.

2.3 Hipótesis

- La relación de concentración de los reactivos $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico no es proporcional a la relación de la composición de níquel y cobalto en el depósito, cuando la composición de boro es constante.

Capítulo 3. Antecedentes teóricos

Las películas protectoras son materiales que son incorporados a través de procesos físicos o químicos sobre la superficie de otro material, con la finalidad de recubrirlo y conferir propiedades distintas al material base e inclusive se utilizan para fines decorativos, debido a su color o brillo.

Uno de los propósitos más frecuentes de usar los recubrimientos es para proteger a la superficie metálica contra la corrosión.

3.1 Corrosión

Los materiales interactúan con su entorno y este puede ser hostil en términos de temperatura, presión, composición química; incluso en aplicaciones en las cuales no es agresivo, el material está en contacto con el aire el cual tiene varios grados de humedad y diferentes contaminantes que pueden reaccionar con el material.

La corrosión del material o metal es el deterioro como resultado de una compleja interacción entre este y su entorno bajo ciertas condiciones; por ejemplo, temperatura y composición del entorno, presión y esfuerzos que ejercen sobre el material [Chawla, S. L., & Gupta, R. K., 1993].

3.1.1 Formas de corrosión

Corrosión por ataque uniforme

Esta forma de corrosión se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre toda la superficie del material, por lo que puede considerarse que el espesor de material afectado es uniforme.

Corrosión por ataque local

En esta forma de corrosión, el ataque se produce a distinta velocidad en diferentes zonas del material.

Si la zona que actúa anódicamente es de tamaño muy reducido, puede producirse un ataque corrosivo profundo, razón por la cual a esta forma de corrosión también se la conoce como picadura o pitting.

Corrosión intergranular

Se trata de una forma de ataque corrosivo localizado en los bordes de grano de las aleaciones.

En las aleaciones, los bordes de grano son mucho más reactivos, lo que hace que el ataque corrosivo en estas zonas produzca la pérdida de resistencia mecánica e incluso el desmoronamiento de la estructura granular.

Corrosión selectiva

Se trata de una forma de corrosión en la que el ataque ocurre preferentemente sobre uno o más componentes de una aleación,

La superficie atacada se hace porosa, aunque puede seguir manteniendo el mismo aspecto, si se exceptúa un ligero empañado, y su forma original, por lo que no aparenta la pérdida de resistencia y de ductibilidad producida.

Corrosión por grietas

Se trata de una corrosión electroquímica localizada en ranuras, juntas, grietas, y, en general, en cualquier zona en la que pueda mantenerse alguna solución estancada. El proceso global es similar al de las picaduras.

Algunas juntas o uniones en las que intervienen elementos rugosos o absorbentes, constituyen zonas especialmente peligrosas por su capacidad para retener el electrolito.

Corrosión bajo tensión

La corrosión bajo tensiones se debe al efecto combinado de tensiones internas en el material y ataques localizados por agrietamiento.

Esta forma de corrosión se debe a la formación de pilas locales como consecuencia de las deformaciones elásticas y plásticas producidas por tensiones, externas o residuales (generalmente por conformado en frío o tratamiento térmico), en el seno del material. Las deformaciones de la estructura granular provocan que las propiedades en el material no sean homogéneas, haciendo que unas zonas tiendan a comportarse anódicamente respecto a otras [Gómez de León, F. C., 2004].

Corrosión seca

La corrosión también puede aparecer en condiciones sin humedad, en ambientes gaseosos y de alta temperatura, sales fundidas o metales líquidos. A pesar de que el ambiente no es conductivo esta forma de corrosión también puede ser considerada como electroquímica, solo que en este caso se encuentra restringido a la superficie del metal y la capa de los productos debido a la corrosión [Doring, E., 1997].

3.2 Tipos de recubrimientos

3.2.1 Recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos orgánicos son polímeros y resinas producidas en forma natural o sintética generalmente formulados para aplicarse como líquidos que se secan o endurecen como películas de superficie delgadas en materiales del sustrato.

Estos recubrimientos se aprecian por la variedad de colores y texturas posibles, su capacidad de proteger la superficie del sustrato, su bajo costo y la facilidad con que se aplican [Groover, M., 1997].

3.2.2 Recubrimientos inorgánicos

Los más importantes son los esmaltes vítreos, los revestimientos de vidrio y los esmaltes de porcelana, aunque también se utilizan otros, como los recubrimientos de cemento y los recubrimientos obtenidos por transformaciones químicas, tales como los recubrimientos de acero, de óxido sobre el acero y el aluminio o de cromato sobre zinc.

El vidrio en polvo se deposita sobre la superficie metálica a proteger, después se calienta en un horno hasta que el vidrio se reblandezca y termine uniéndose al metal.

Los esmaltes vítreos ofrecen una muy buena protección contra la corrosión, lo que se debe, entre otras razones, a su impermeabilidad al agua y al oxígeno. Además, presentan una alta estabilidad térmica y una gran duración. El inconveniente más importante radica en su escasa resistencia mecánica y su fragilidad, ya sea por golpe o choque térmico [Gómez de León, F. C., 2004].

3.2.3 Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos metálicos son una delgada capa metálica sobre la superficie del material. Este por lo general es metálico, aunque se pueden llegar a recubrir partes plásticas y cerámicas. [Groover, M., 1997].

3.2.3.1 Métodos de aplicación de los recubrimientos metálicos

3.2.3.1.1 Inmersión en metal fundido: Inmersión en caliente

La inmersión en caliente es un proceso en el cual el sustrato metálico se sumerge en un baño de otro metal fundido, el cual va a recubrir al primero. El primer metal debe poseer una temperatura de fusión más alta que el segundo para que el segundo metal lo recubra. Los metales más comunes para recubrirse, son el acero y el hierro siendo el zinc, el aluminio, el estaño y el plomo los metales de recubrimiento los que se usan con mayor frecuencia.

El propósito principal de la inmersión en caliente es la protección ante la corrosión. Normalmente operan dos mecanismos para proporcionar esta protección:

- Protección de barrera, para la cual el recubrimiento simplemente funciona como un escudo para el metal que está debajo,
- Protección de sacrificio, en la cual el recubrimiento se corro mediante un proceso electroquímico para preservar el sustrato [Commission on Engineering and Technical Systems 1996].

La inmersión en caliente recibe diferentes nombres, dependiendo del metal para recubrimiento: en el galvanizado, el metal para recubrimiento es el zinc sobre el acero o hierro; aluminizado se refiere al recubrimiento de aluminio sobre un sustrato; en el estañado, el recubrimiento es estaño, y el terneplate con plomo y estaño describe el recubrimiento de una aleación de plomo y estaño sobre el acero.

El desarrollo de este proceso fue debido al incremento de la producción y de la aplicación del acero entre las décadas de 1950 y 1990 y a la necesidad de protegerlo en contra de la corrosión [Groover, M., 1997].

3.2.3.1.2 Cementación

En este proceso el material a recubrir está en contacto con un polvo muy fino del metal que va a recubrir la superficie, para luego ser calentado hasta una temperatura de entre 650 y 1090 °C por un lapso de entre 2 y 20 horas, para que el metal se pueda difundir en el sustrato.

La cementación de aluminio es el proceso más común, existiendo variaciones dependiendo de la composición del polvo [Commission on Engineering and Technical Systems 1996].

3.2.3.1.3 Electrodeposición

Es una clase de recubrimiento que se obtiene a través de la técnica de galvanizado, también conocida como electrodeposición.

La electrodeposición es considerada una alternativa viable para recubrimientos que requieran cubrir grandes áreas [Sankara, T. 2004].

Esta técnica consiste en el transporte de iones metálicos desde un ánodo hasta un cátodo en un medio tanto acuoso, como mixto al aplicar una corriente eléctrica.

Este medio está compuesto en gran parte por sales metálicas, también pueden contener aditivos orgánicos o inorgánicos, que va a propiciar que la distribución del recubrimiento metálico presente homogeneidad y apariencia adecuada y que compra con las características de calidad requeridas por el producto. El baño puede estar tanto en un medio ácido como en un medio básico [Dennis, J., 1993].

La electrodeposición tiene tan buenos resultados que, antiguamente el estaño se aplicaba exclusivamente por inmersión en caliente, pero, en la actualidad, casi las tres cuartas partes de la producción se depositan por electrodeposición.

Los recubrimientos electrodepositados son de un espesor más uniformes que los obtenidos por inmersión en caliente, menos porosos que los aplicados por proyección y de pureza más elevada que cualquiera de los dos.

Cabe mencionar que otra ventaja es el control tan preciso y la gama tan amplia de espesores que es posible obtener con este proceso.

La formación de poros o picaduras en los electrodepósitos suele asociarse generalmente con la adherencia a la superficie catódica, bien de burbujas de gas (por regla general), bien de partículas suspendidas de un carácter muy variado.

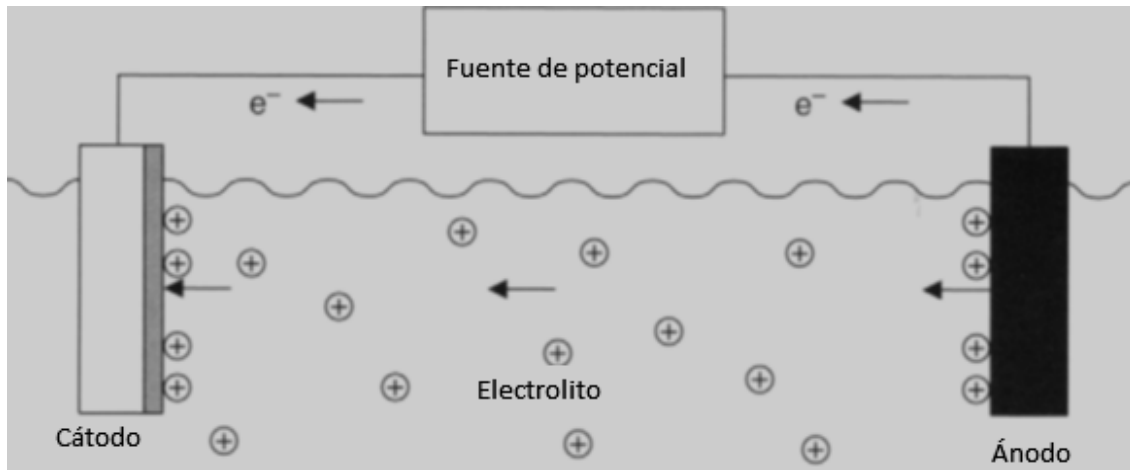
La presencia de impurezas en la superficie da lugar a la formación de burbujas de hidrógeno, sobre todo en baños de acidez elevada.

El electrodepósito a partir de soluciones acuosas está basado en la descarga de iones metálicos presentes en el electrólito sobre la superficie catódica (que puede ser el sustrato o el componente).

Los iones metálicos aceptan un electrón del material conductor en la interfase solido-electrolito y después se depositan como átomos metálicos en la superficie del mismo.

Los electrones necesarios para que esto ocurra son suministrados ya sea aplicando un potencial a través de una fuente externa o por un agente reductor presente en la solución conocida como reducción sin corriente o electroless.

Los iones metálicos provienen de la solución o por la disolución anódica de los llamados ánodos de sacrificio, hechos del mismo metal que se va depositar en el cátodo [Kanani, N., 2004].



Esquema 1. Esquema general de un sistema de electrodeposición [Kanani, N., 2004].

Las etapas más importantes de este proceso son las siguientes

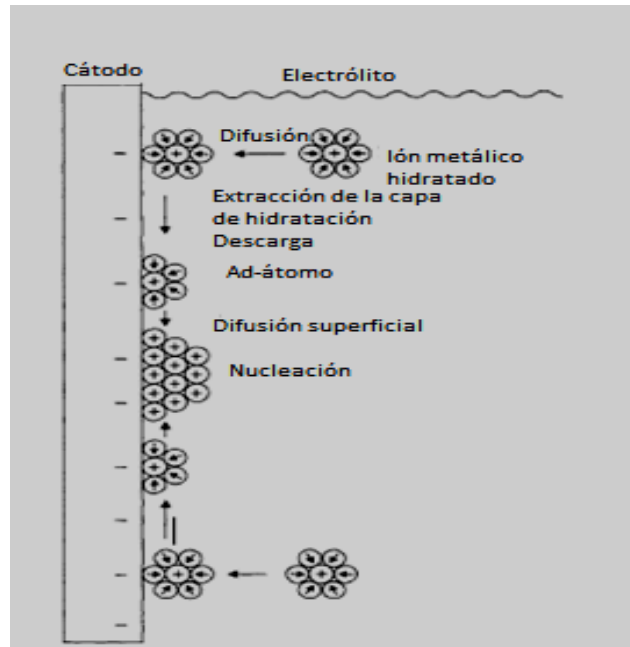
- Transporte de los iones metálicos hidratados o complejos hidratados en el seno de la solución al cátodo.
- Extracción de la capa hidratada del ion metálico en la interfase solución-metal
- Transferencia de carga con la formación de un átomo adsorbido (ad-átomo) en la superficie catódica
- Formación de núcleos cristalinos por difusión de los átomos adsorbidos en la superficie catódica.
- Fusión termodinámicamente estable de los núcleos cristalinos para formar la capa metálica.

El transporte de los iones metálicos desde el seno de la solución a la superficie del cátodo es debido principalmente por convección y difusión.

La descarga de los cationes para formar ad-átomos toma lugar dentro de la doble capa electrolítica, la cual se forma espontáneamente en la interfase metal-solución. A pesar de que los iones metálicos pierden la mayoría de su carga en el proceso, existe una carga residual, y por lo tanto también una parte de la capa hidratada.

En este estado, y después de pasar a través de la doble capa electrolítica, ellos son adsorbidos en la superficie del cátodo lugar donde se forman los ad-átomos. Para formar una capa metálica coherente es necesaria que exista la electrocristalización que está formada por 2 etapas, la nucleación y crecimiento de grano.

La nucleación resulta de la migración controlada de los ad-átomos en la superficie, y esta difusión lateral de ninguna manera debe de ser confundida con el proceso de difusión de la solución el cual fue previamente discutido. El proceso de crecimiento empieza una vez que el núcleo alcanza el tamaño crítico [Kanani, N., 2004].

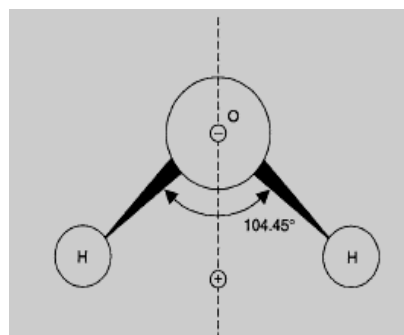


Esquema 2. Etapas principales en la electrodeposición [Kanani, N., 2004]

3.2.3.1.3.1 Estructura de los iones metálicos

Los iones que se depositan raramente se encuentran en forma simple; generalmente están rodeados por otros átomos, moléculas o iones, especialmente moléculas de agua.

En este último caso, la estructura geométrica de las moléculas de agua, juegan un papel determinante.

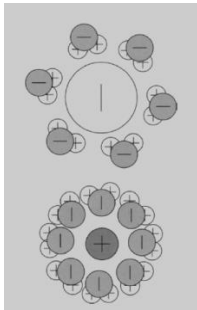


Esquema 3. Molécula de agua [Kanani, N., 2004]

El ángulo de 104.5, esquema 3, grados que se forma entre los enlaces de los 2 hidrógenos tiene como resultado una fuerza dipolar dentro de las moléculas de agua. La atracción electrostática entre los iones metálicos cargados positivamente y las moléculas de agua resultan en la formación de iones metálicos hidratados, también llamados iones solvatados los cuales están rodeados por una capa de moléculas de agua.

La estructura de los iones hidratados en ocasiones es denotada por la siguiente fórmula $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x]^{z+}$ donde Me^{z+} es el ion metálico con valencia z , mientras x denota el número de moléculas de agua.

Se tienen que tomar en consideración dos aspectos importantes, el primero de ellos, la mayoría de las sales metálicas en su estado sólido, están regularmente hidratadas, y segundo, el ion metálico está rodeado por varias capas de moléculas de agua y cada capa va a tener una menor interacción debido a la distancia existente con el catión [Kanani, N., 2004].



Esquema 4. Cation y anión hidratado [Kanani, N., 2004]

En el caso de los cationes, las moléculas de agua están orientadas con los átomos de oxígeno mirando hacia adentro, para los aniones, los átomos de hidrógeno miran hacia adentro.

De lo anterior resulta, que los cationes y aniones, en parte, debido a sus distintos diámetros, si no también debido a su estructura triangular y al carácter polar de las moléculas de agua alrededor, se comportan de manera muy diferente en términos de su comportamiento de hidratación.

En el caso de las cargas positivas de los cationes, los átomos de oxígeno están orientados con los átomos de oxígeno mirando hacia adentro, para los aniones que tienen carga negativa, son los átomos de hidrógeno los que lo hacen.

Los cationes, como resultado tienen una mayor cantidad de moléculas de agua que los aniones, debido al menor tamaño de los cationes.

El número de moléculas que forman la capa primaria puede estar entre 1 y 10 moléculas. La interacción del catión metálico con las moléculas de agua que lo rodean es principalmente eléctrica, debido a que se forma un campo eléctrico alrededor de los cationes.

Sin embargo, la capa primaria de hidratación no cubre totalmente al ion metálico y también existe una ordenación de las moléculas afuera de la capa interna, donde una capa de hidratación secundaria puede existir.

Esa capa más externa tiene un enlace más débil con el catión metálico, esto es por el acercamiento que tiene a la superficie catódica. Este enlace es lo que permite retener a la capa primaria y mientras se va haciendo más débil va perdiendo a las capas más externas [Kanani, N., 2004].

3.2.3.1.3.2 Estructura de la doble capa eléctrica

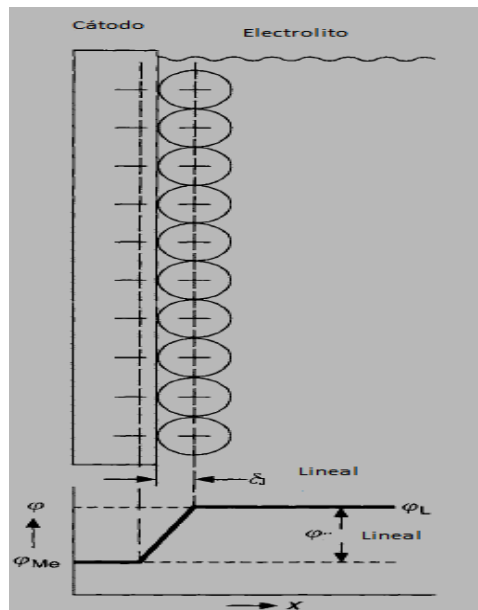
A pesar de que el cátodo y la capa electrolítica adyacente a él, puedan ser descritos como una masa condensada sus propiedades son completamente diferentes.

Tan pronto como el metal es sumergido en la solución, una doble capa cargada se forma en la interfase. La estructura de esta doble capa electroquímica, tiene una profunda influencia en la cinética en el proceso de deposición del metal,

3.2.3.1.3.2.1 Modelo de Helmholtz-Perrin

De acuerdo a este modelo, la estructura de la doble capa puede ser representada como una malla rígida de especies cargadas en la interfase metal-solución. El modelo implica que los electrones en el lado del cátodo y los iones metálico del lado del electrolito, coexisten en la misma medida. La separación entre ellos se encuentra en el orden de radios iónicos.

De acuerdo a este modelo, las propiedades de esta doble capa se parecen a aquellas de un condensador de placas paralela, por lo cual el valor de la capacitancia es constante.¹⁶



Esquema 5. Modelo de doble capa eléctrica de Helmholtz-Perrin [Kanani, N., 2004]

El gradiente de potencial dentro de la capa de Helmholtz, δ_H es lineal. El modelo de Helmholtz-Perrin es un modelo extremadamente simplificado. En consecuencia esto ignora la distribución espacial de iones metálicos enfrente de la superficie catódica, lo cual es debido al efecto de la atracción electrostática y el movimiento aleatorio debido al movimiento térmico.

Como resultado la distribución de la actual distribución espacial de carga en el electrolito diluido adyacente al cátodo, no está siendo tomado en cuenta en este modelo. Sin embargo, ofrece una representación satisfactoria para electrolitos con una alta concentración.

3.2.3.1.3.2.2 Modelo de Gouy-Chapman

Este modelo propone, a partir de la premisa de que, va a haber una pérdida de ordenamiento y de la distribución iónica en la capa cercana al cátodo, especialmente para electrolitos diluidos, como resultado de la convección en la solución.

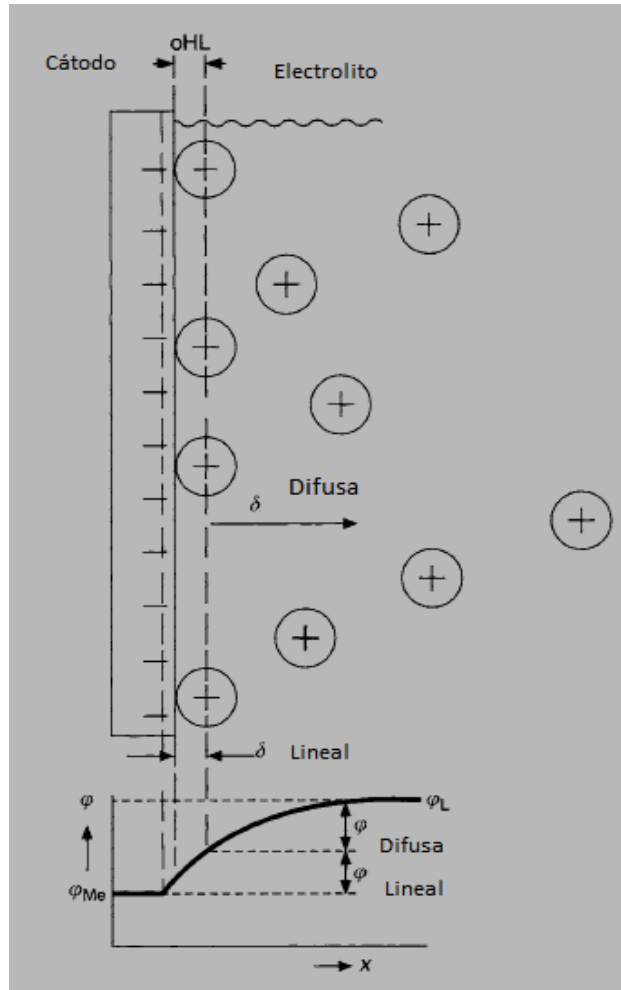
Como resultado de la pérdida de ordenamiento y de distribución iónica, la concentración de los iones metálicos cae de una manera exponencial, con un aumento en la concentración cuanto mayor sea la distancia del cátodo, cayendo a un valor cercano a cero en el seno de la solución.

Por esta razón, solo pocos de los iones metálicos son atraídos a la superficie del cátodo por fuerzas interfaciales, siendo el resto distribuido de manera aleatoria en la proximidad inmediata del cátodo.

En esta descripción de la doble capa, se distingue entre dos regiones de potencial. La primera de ellas rígida en la cual el potencial se incrementa abruptamente, de manera lineal. Fuera de esta, la capa difusa, hay un cambio exponencial en el potencial [Kanani, N., 2004].

Este modelo propone así una parte rígida, donde los iones metálicos son adsorbidos en la superficie del cátodo, y una parte exterior que es una capa de electrolito que se encuentra inmediatamente adyacente al cátodo, lo que representa una distribución de carga iónica.

En esta capa externa, el movimiento por convección debido a la temperatura de los iones resulta en un ordenamiento menor de los mismos., conforme la distancia de la superficie se incrementa. Dentro de la capa interna (capa de Helmholtz), existe un gradiente de potencial (no lineal) exagerado. En la capa externa, capa de Gouy Chapman, la cual se extiende hacia fuera del seno de la solución, hay un cambio exponencial en el potencial con respecto a la distancia [Kanani, N., 2004].



Esquema 6. Modelo de doble capa eléctrica de Helmholtz-Perrin.

3.2.3.1.3.2.3 Modelo de Stern-Graham

En la superficie del cátodo, toma lugar la formación espontánea de dipolos orientados de agua, comparable a la capa primaria de hidratación alrededor de los iones metálicos. Lo cual también puede suceder en ciertos tipos de moléculas orgánicas o en la superficie activa de los aniones que desplazaron a la capa primaria adsorbida de agua, convirtiéndose en cátodos cargados negativamente.

Esto es conocido como adsorción específica o adsorción de contacto. Los aniones en la doble capa, tienen un comportamiento ligeramente diferente a los cationes. Debido a su mayor radio iónico, están menos hidratados que los cationes.

Así, después de la pérdida parcial de las moléculas de aguas, se pueden aproximar a la superficie de cátodo e interactuar con ella. Igualmente la interacción química entre los aniones deshidratados y el cátodo puede ocurrir.

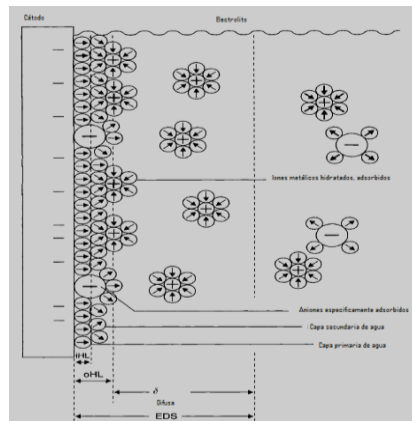
Específicamente la adsorción de los aniones es muy fuerte en el cátodo, y ellos pierden la capa de hidratación y se acercan más a la superficie que los cationes hidratados cuyas capas de hidratación previenen que se acerquen.

Mientras que los cationes que conservan sus capas de hidratación son adsorbidos por fuerzas coulombicas, y la magnitud de estas depende del potencial de cátodo. El plano de carga media se aniones adsorbidos específicamente se define como la capa de Helmholtz, y por lo tanto encierra una capa adsorbida de moléculas de agua, electrostáticamente atraídas a la superficie del cátodo y orientadas, así como especies activas en la superficie presentes en la solución [Kanani, N., 2004].

La extensión de esta región es conocida como la capa interna de Helmholtz. De la misma manera, la localización geométrica de los centros de carga debido a los iones metálicos adsorbidos en el cátodo es conocida como capa exterior de Helmholtz, y así define el límite de la capa exterior de Helmholtz.

Más allá se encuentra la llamada la capa difusa en la cual los iones metálicos son completamente móviles, y cuyo espaciamiento uno con respecto al otro es función de la concentración en el seno de la solución.

La concentración de los iones cargados positivamente en la capa está gobernada por la necesidad de mantener en general por mantener la neutralidad, incluyendo aquellas especies cargadas adsorbidas en la superficie del cátodo.



Esquema 7. Modelo de doble capa eléctrica de Stern-Graham [Kanani, N., 2004].

3.2.3.1.4 Etapas durante la electrodeposición

La trayectoria comienza con un ion metálico en el seno de la solución y termina con la incorporación del mismo en forma atómica en la red cristalina del metal de la superficie catódica. Para que se lleve a cabo este proceso existen numerosas etapas intermedias. En cualquier caso, bajo ciertas circunstancias, cada una de las etapas puede llegar a ser la etapa determinante.

La primera etapa es el transporte de los iones que se mueven del seno de la solución a la proximidad del cátodo. Esto es principalmente por medio de convección. La convección natural es el movimiento del líquido debido a las corrientes convectivas. Una manera para aumentar la convección es agitar la solución.

El transporte de masa por convección y el gradiente de potencial entre el ánodo y cátodo provoca la migración de los iones a través de la solución, este segundo teniendo un efecto menor que el primero.

Los iones luego al llegar a la parte exterior de la capa Nernst la cruzan por difusión, conducido por el gradiente de concentración. La convección finaliza dentro de la capa de Nernst y el gradiente de concentración es la diferencia entre la concentración de los iones metálicos en el seno de la solución y aquellos que están en la superficie catódica, donde puede llegar a cero.

La convección puede no operar dentro de la capa de Nernst, pero puede reducir el grosor de δ_N de este modo incrementa el gradiente de concentración.

Una vez que se encuentra adyacente al cátodo, los iones deben de cruzar la doble capa electrolítica, los cuales después se convierten en átomos adsorbidos.

Esto debido a una difusión lateral a través de la superficie, uniéndose para formar los átomos de metal. Solo en este punto los átomos metálicos se pueden incorporar a la red cristalina, para dar paso al proceso de nucleación y crecimiento del depósito.

Cada etapa está asociada a su propio sobrepotencial, así que el sobrepotencial total es la suma de sobrepotencial de cada uno de los componentes. En algunos casos, incrementando el sobrepotencial va a acelerar la reacción, aunque no cuando está limitada por el transporte de masa [Kanani, N., 2004].

3.2.3.1.5 Electrocrystalización

El proceso de electrocrystalización está compuesto por la nucleación y el crecimiento de los núcleos, similar a la cristalización de un metal fundido. En general el proceso de electrocrystalización tiene que tener las mismas condiciones para la formación de cristales que el proceso de cristalización de un metal fundido. Como, por ejemplo, alcanzar la energía de activación para formar un núcleo con un tamaño crítico y estable.

La principal diferencia es que, en el caso de la electrocrystalización, los átomos metálicos que son requeridos para la nucleación deben estar presentes en primer lugar.

Esto se deduce del hecho de que los iones metálicos complejos o hidratados que se transfieren a través de la interfase metal-solución, y luego son neutralizados en la superficie catódica, para la formación de núcleos cristalinos.

En contraste cuando se produce la cristalización a partir de un metal fundido, los átomos metálicos sin carga se congregan a partir de los núcleos cristalinos, los cuales crecen espontáneamente, tan pronto alcanzan el tamaño crítico.

El proceso de electrocristalización puede ser visto de manera análoga a la nucleación de una fundición. El mecanismo puede ser considerado en términos de una aglomeración de átomos adsorbidos, en la superficie catódica, los cuales, teniendo el tamaño crítico, pueden seguir creciendo tomando otros átomos adsorbidos.

La condición previa necesaria para que esto se lleve a cabo es que todos los iones metálicos involucrados, se transfieran a través de la doble capa para alcanzar hacia la zona catódica.

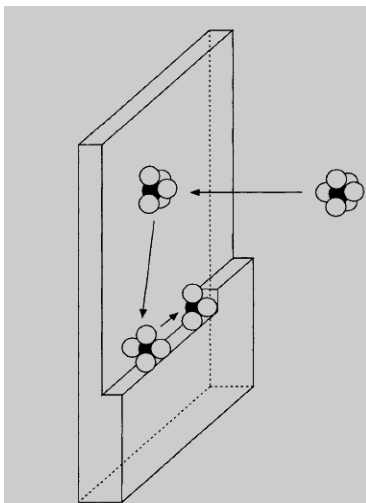
Después de la limitación inicial a medida que atraviesan la capa exterior de agua, pasan a través de la doble capa electrolítica y hacen contacto con la red cristalina del cátodo. Bajo efecto del potencial la capa de agua se rompe, resultando en una casi completa neutralización.

Durante este proceso, los iones metálicos entrantes chocan con ciertos iones adsorbidos, tratando de evitar esto, ya que la energía de activación para atravesar directamente sería extremadamente alta.

La descarga de los iones complejos está sujeta a restricciones similares, y sometido a un fuerte efecto de deformación debido al gradiente de potencial dentro de la doble capa electrolítica, que arrojan a la mayoría o si no a todos los complejos en la capa de Helmholtz.

Para que los núcleos al menos alcancen el tamaño crítico, existen 2 opciones:

- ✓ Los iones metálicos pasen directamente a la superficie catódica, en los sitios de nucleación, donde esta favorecido energéticamente y donde el núcleo al menos alcanzara el tamaño crítico para formarse o puede pasar a través de los sitios donde es energéticamente menos favorable.
- ✓ En el último caso, el movimiento lateral de los átomos adsorbidos a través de la superficie es necesario para formar un núcleo con tamaño crítico. La difusión lateral puede ser visualizada en la siguiente figura.



Esquema 8. Difusión lateral [Kanani, N., 2004]

La difusión lateral de los átomos adsorbidos en la superficie catódica hacia lugares de crecimiento energéticamente favorecidos. Cuando se acercan al cátodo, el ion metálico hidratado pierde parte de la capa de hidratación y por lo tanto retiene una carga parcial.

En este estado especialmente bajo de energía, se difunden a través de la superficie catódica al sitio de crecimiento más cercano. Dependiendo de la localización y estado de los núcleos resultantes, 4 tipos de sitios son reconocidos, esquinas, hueco, borde y escalón.

3.2.3.1.6 Crecimiento del núcleo

La transición de los átomos adsorbidos, formados por los iones metálicos descargados, a un estado cristalino y su subsecuente crecimiento a núcleos cristalinos, constituye la etapa final para formar una capa metálica en el proceso de electrodeposición.

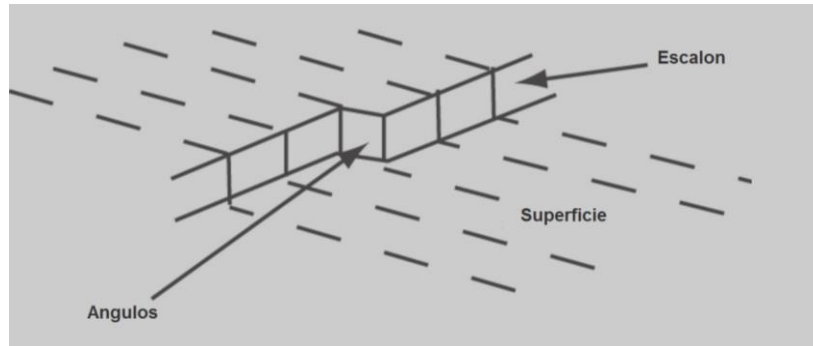
Visto a nivel microscópico, el proceso de crecimiento de grano es el resultado del crecimiento de los átomos metálicos en la localización de un núcleo cristalino estable el cual se ha formado en la superficie metálica.

Es importante notar que el crecimiento del cristal en el caso de la electrocristalización ocurre con efectos simultáneos debido a las fuerzas de red e interacciones electrostáticas. Reside una mayor diferencia en el hecho de que en el caso de la electrocristalización, los iones hidratados o complejos están rodeados por especies distintas como otros cationes en lugar del ambiente neutro de una fundición.

3.2.3.1.6.1 Modelo de Kossel-Stranski

De acuerdo a esta teoría, los átomos metálicos son preferentemente depositados en la superficie catódica donde la incorporación a la red libera más energía. Sobre esta premisa, se puede anticipar el crecimiento del núcleo en cuya localización el requerimiento energético sea mínimo.

Dichas localizaciones incluyen, bordes, esquinas, escalones y relieves. Las fuerzas interatómicas de atracción dentro de la red del cátodo metálico están satisfechas, gracias a la acción de los átomos vecinos en la red.



Esquema 9. Esquema del modelo de Kossel-Stranski [Kanani, N., 2004]

Los átomos metálicos en la superficie de la red en contraste tienen enlaces de valencia libres, los cuales ejercen un efecto en el entorno inmediato, este efecto es más pronunciado en las características topográficas mencionadas anteriormente, en donde se podría decir que los átomos individuales están más expuestos.

Es por esta razón que la deposición preferencial del metal ocurre en las localizaciones donde la energía libre requerida es mínima. Estas localizaciones también son conocidas como semicristalinas.

Debe de ser recordado que en esos defectos cristalinos es donde se encuentra la mayor densidad de corriente y esto puede acelerar el proceso de crecimiento cristalino.

Los cationes adsorbidos (adiones) entrantes se acumulan, lo pueden hacer inmediatamente o después de la difusión lateral, en los defectos cristalinos en la superficie del cátodo. La estabilidad de crecimiento de los núcleos formados en esas localizaciones está determinada por la energía de la red, y puede estar definida por la energía necesaria para incorporar a un átomo adicional en la red cristalina del cátodo.

Es necesario un sistema termodinámicamente estable para que los adiones puedan formar un núcleo y crecer. El depósito regularmente está constituido por policristales, los cuales son una acumulación de un número incontable de monocristales.

3.2.3.1.6.2 Tipos de crecimiento

Los depósitos policristalinos pueden ser caracterizados en términos de su tamaño, forma, distribución y orientación cristalina. De hecho, existe solo un grupo pequeño de tipos de crecimiento.

En ocasiones en el depósito se puede observar diferentes tipos de policristales, como consecuencia de un crecimiento diferente entre uno y otro.

3.2.3.1.6.2.1 Tipo aislado de campo orientado (Tipo FI)

Se producen con sobrepotenciales de entre 0 a 10 mV en el sentido catódico, en donde mayormente se presenta la nucleación puntual. El crecimiento del núcleo para formar cristales en su mayoría está orientado en el eje del campo de la corriente. El crecimiento ocurre lentamente en las caras laterales de estos cristales, resultando en formaciones con lados lisos.

3.2.3.1.6.2.2 Reproducción tipo orientada al sustrato (Tipo BR)

Se producen con sobrepotenciales de entre 10-100 mV en el sentido catódico, en donde una nucleación en 2 dimensiones toma lugar, permitiendo un crecimiento de caras planas. El eje de crecimiento es normal al plano del crecimiento y está determinado por la rapidez del paso más lento en la secuencia.

Los cristales en la capa depositada emulan la estructura del sustrato, un proceso descrito en otra parte como epitaxial. Estos cristales usualmente forman una estructura gruesa y compacta. Las propiedades técnicas de tales depósitos son ante todo de interés cuando se trata de emular las propiedades en el sustrato subyacente.

3.2.3.1.6.2.3 Textura tipo orientada al campo (Tipo FT)

En la región de 100-150 mV de sobrepotencial total en el sentido catódico, inicialmente se forma un monocristal. Como el sobrepotencial se incrementa, más y más cristales se empiezan a formar en todas direcciones.

Esto resulta en una estructura formada por cristales en forma de finas fibras, los cuales crecen en paralelo a líneas del campo eléctrico, y cuyos bordes son indistintos. En sus bordes, partículas externas pueden ser incorporadas, lo cual no es deseado en un depósito cuyas propiedades deben de ser homogéneas.

Además, ni el incremento en la tensión interna que esto provoca, ni la anisotropía pronunciada de los cristales, son buenas propiedades técnicas, y es por ello que su uso es restringido.

3.2.3.1.6.2.4 Tipo con orientación dispersa al azar (Tipo UD)

Con sobrepotenciales mayores a 200 mV en el sentido catódico, se tiene como resultado mayores tasas de electrocristalización, cristales pequeños se pueden formar, resultando en la formación de una microestructura muy fina, con una orientación al azar sin una estructura de grano visible. Usando un microscopio, no es posible distinguir a los cristales individuales.

Como consecuencia de sus excelentes propiedades, los depósitos de este tipo son ideales para aplicaciones técnicas.

3.2.3.1.6.2.5 Tipo de transición gemelo (Twinning transition type) [Tipo Z]

El tipo-Z designa la transición entre el FT y BR. Esta estructura se forma cuando el sobrepotencial de la cristalización es lo suficientemente grande para permitir la formación de un núcleo de dos dimensiones.

Bajo estas condiciones, se forman planos idénticos que actúan como planos de crecimiento en los cuales se pueden formar cristales iguales. Al observarlos en el microscopio se ven como líneas rectas.

Este tipo de crecimiento puede resultar en una reducción en la ductilidad del depósito.

Se ha encontrado que cualquier factor que aumenta la polarización catódica va a tener una tendencia a disminuir el tamaño de los cristales cambiando el arreglo cristalino, lo que puede generar problemas con la calidad del producto, como consecuencia de la falta de homogeneidad en las propiedades del material [Sakita, A. M., 2014].

Otro de los efectos en los recubrimientos, por ejemplo, el brillo, se pueden obtener por una formación sucesiva de granos es extraordinariamente pequeños.

3.2.3.1.7 Modelo de Frank

Los átomos adsorbidos se forman de manera preferencial en los sitios de la superficie catódica en donde la energía sea más favorable, para que se lleve a cabo la nucleación y crecimiento.

El crecimiento continúa hasta que los defectos cristalinos estén totalmente ocupados y para que siga creciendo, se requiere un plano perfecto que actúe como nuevos sitios de nucleación.

Este hecho implicaría que los granos deben de ser lo suficientemente grandes para ser termodinámicamente estables, para que el crecimiento del grano pueda tener lugar.

Teóricamente la energía de activación es tan alta que la probabilidad de que ocurra es baja, ya que requería densidades de corriente que no se encuentran en la práctica

Sin embargo el modelo de Frank explica que no es necesaria una nucleación previa, el crecimiento del cristal es continuo y se lleva a cabo en los defectos cristalinos en lugar de los bordes, esquinas y escalones.

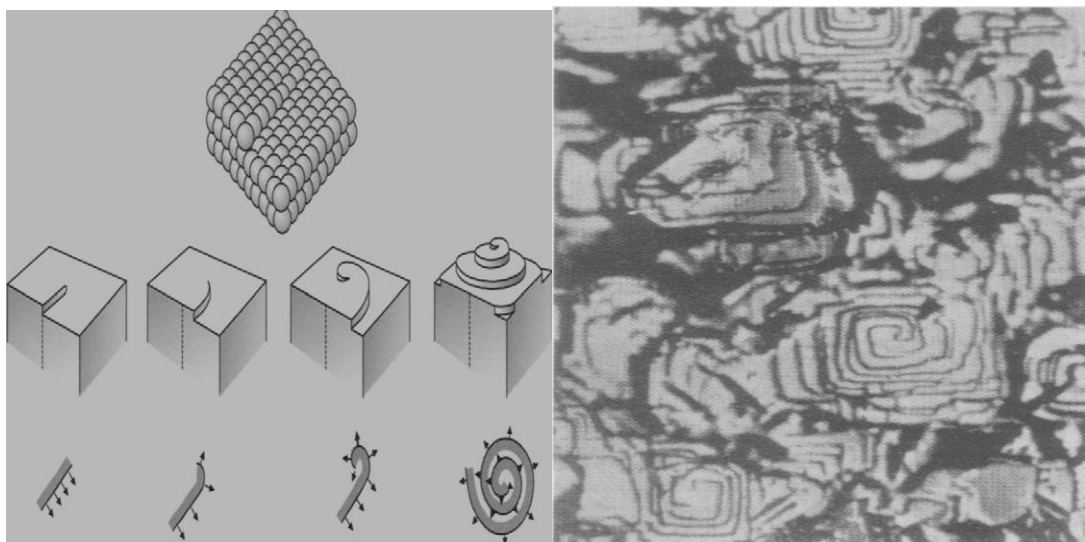
Tales defectos incluyen dislocaciones de tornillo, formadas por una rotación del plano a lo largo del eje de crecimiento, donde se lleva a cabo la nucleación y crecimiento del cristal, siguiendo la forma piramidal de la dislocación de tornillo

El crecimiento piramidal continúa y el crecimiento de la red continúa tan pronto como átomos metálicos son suministrados. De esta manera, un nuevo plano se puede formar, cubriendo totalmente la superficie catódica.

En este proceso, una dislocación de tornillo permanece como característica y por lo tanto hace innecesario, la formación de núcleos en dos dimensiones para la formación de un nuevo plano.

El proceso de crecimiento entonces ocurre en forma espiral, en el cual el espaciamiento entre los hilos individuales correspondiente s al radio de núcleo de dos dimensiones.

Debido a la que la superficie catódica es penetrada por numerosas dislocaciones de tornillo, existen numerosos centros de crecimiento para permitir un crecimiento acelerado [Kanani, N., 2004].



Esquema 10. Modelo de Frank y micrografía de un depósito que presenta el mismo tipo de crecimiento (derecha e izquierda respectivamente) [Kanani, N., 2004]

Las pronunciaciones de numerosas dislocaciones de tornillo de la superficie catódica tienen como resultado relieves en la superficie del depósito.

La explicación es sencilla, en las puntas de las dislocaciones de tornillo, la densidad de corriente es mayor y por lo tanto la cantidad de metal depositado se incrementa.

En el caso de electrolitos con una pobre conducción, el efecto de rugosidad se mejora aún más por el agotamiento de iones metálicos, que es más pronunciada en el plano basal que en la punta. En casos extremos, un crecimiento piramidal conduce a la formación de depósitos en forma de aguja, y estos son conocidos como dendritas.

3.2.3.1.8 Factores que influyen en la nucleación y crecimiento

La nucleación y crecimiento puede ser afectada por diversos parámetros, de los cuales los más importantes son

- La estructura cristalina y el tipo de material en el sustrato.
- La estructura cristalina del metal depositado
- La composición y pH del electrolito
- Las condiciones de depósito tales como densidad de corriente y temperatura.

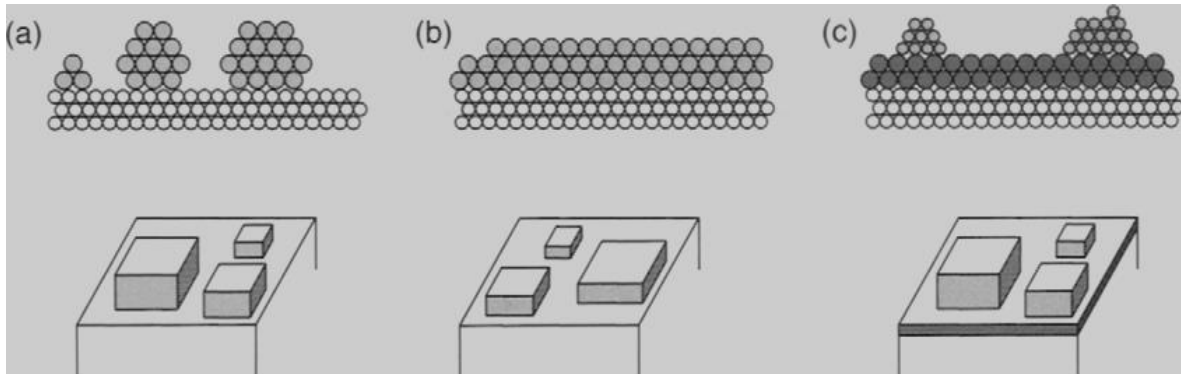
3.2.3.1.8.1 Efecto del sustrato

Tomando en cuenta factores como las fuerzas de enlace interatómicas y la interacción entre el sustrato y el depósito, la interfase sustrato/depósito puede ser modelada, usando un mecanismo originalmente desarrollado para fases gaseosas y fundidas.

El modelo de Volmer-Weber predice la formación de cristales individuales, los cuales crecen en tres dimensiones sobre el sustrato, teniendo como premisa que las energías de adsorción de los átomos son menores que las de enlace.

El modelo de Frank ver-der Merwe predice de la formación de un crecimiento epitaxial, cuando la energía de adsorción de los átomos es mayor que la de enlace.

El modelo de Stranski-Krastanov predice, que inicialmente crecerá de forma epitaxial en la superficie del sustrato, para luego existir una distorsión en forma de escalón, cuando la energía de adsorción de los átomos es igual a la de enlace, incluso si son diferentes los radios atómicos, en el caso de una aleación [Kanani, N., 2004].



Esquema 11. Tipos de crecimiento en la electrodeposición, (a) Volmer-Weber, (b) Frank ver-der Merwe y (c) Stranski-Krastanov [Kanani, N., 2004]

En las descripciones anteriores el proceso de crecimiento en la interfase deposito/sustrato, la presencia de átomos ajenos en la superficie ha sido ignorada. En la práctica, existen numerosas maneras en las cuales dichos átomos pueden estar presentes. Pueden haber estado presentes en primer lugar o quizás difundirse desde la solución durante el proceso de electrodeposición. Cualquiera que sea la causa ellos pueden estar presentes y afectar de manera significativa el proceso de nucleación.

Así estos átomos externos pueden bloquear los centros de crecimiento en la superficie del sustrato, o pueden ocupar sitios de crecimiento.

En cualquiera de los 2 casos, los átomos que van llegando son forzados a buscar sitios energéticamente menos favorables.

Esto puede resultar en la formación de nuevos sitios de nucleación, los cuales implican un incremento en el número de núcleos en la superficie. Esto puede afectar sustancialmente los dos procesos competitivos de nucleación y crecimiento.

Esto efecto ofrece un medio útil el control o la supresión de los procesos de nucleación que determinan la microestructura, es decir, el tamaño, la distribución y orientación de los cristales en la capa depositada, los cuales a su vez determinan las propiedades del depósito.

El crecimiento del cristal, resultado de una formación continua de nuevos planos en la red, también puede afectar la estructura y la morfología de la superficie del sustrato y este efecto es especialmente notable en el caso de depósitos delgados.

Los cristales individuales en películas delgadas regularmente pueden adoptar una orientación determinada en la capa en el sustrato subyacente.

De manera similar, el tamaño de los cristales en el depósito puede ser influenciado por los cristales en el sustrato, siendo de fino grano los cristales en la capa depositada donde aquellos en el sustrato son los mismos y viceversa.

Solo por encima de un cierto espesor de la película depositada, tendrá que asumir una estructura apropiada y en este punto, el llamado efecto sustrato desaparece.

3.2.3.1.8.2 Superficie

Por lo general, cuando una pieza va a ser galvanizada, esta se encuentra recubierta por grasa u otras impurezas, como el polvo, partículas y óxidos metálicos. Previamente a todo tratamiento electroquímico es necesario realizar una preparación de la superficie, que eliminará toda presencia física o química sobre esta.

Para este fin se utilizan desengrasantes, que en general son jabones industriales básicos, que son utilizados para eliminar grasas y otras partículas extrañas y ácidos que se utilizan para eliminar óxidos metálicos de la superficie.

Además de tener una superficie libre de grasas e impurezas la superficie debe de tener una rugosidad adecuada.

El perfil de anclaje o grado de rugosidad que posee una superficie es importante ya que al momento de limpiar y desbastar una superficie esta tiene relieves o crestas que son los lugares en donde se va a adherir el recubrimiento. La rugosidad mejora la adherencia, teniendo que ser uniforme y se recomienda usar un perfil de rugosidad de 38 a 75 micrómetros cuando la superficie se vaya a recubrir. [Sika, 2015].

3.2.3.1.8.3 Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente es uno de los principales factores que afectan la estructura y la morfología de la película, determinando no solamente la velocidad de depósito, sino también el tamaño y distribución de los cristales.

El efecto de la densidad de corriente es aún más significativo cuando se considera el uso de corriente pulsada. Con uso de pulsos de muy corta duración, capas de difusión extremadamente delgadas son formadas, ya que no hay tiempo suficiente para que estas capas crezcan con un grosor aún mayor. En este caso las interrupciones de la corriente permiten un equilibrio de la concentración del ion metálico [Kanani, N., 2004].

Uno de los resultados es que es necesario un pico más alto en la corriente pulsada para depositar una cantidad dada de metal en el tiempo establecido, que lo que se utilizaría en corriente directa, en orden para compensar el tiempo en off cuando la deposición no está ocurriendo.

Una consecuencia de utilizar una mayor densidad de corriente, en el caso de corriente pulsada, son sobrepotenciales más grandes en el depósito, lo que promueve el proceso de nucleación. En consecuencia, uno esperaría un depósito con un grano más fino.

El espesor nunca va ser completamente uniforme debido a la distribución de corriente, que será mayor en las áreas más cercanas al ánodo debido a la menor resistencia al flujo de corriente relacionada con la menor distancia de cátodo y ánodo, lo que se mide realmente el espesor local.

Otro punto importante para ser notado en el caso de corriente pulsado es el hecho de los que los productos de reducción tales como carbono, hidrógeno y oxígeno son capaces, en gran medida, a difundirse de regreso en la solución durante el tiempo en el cual no se está aplicando una corriente y de este modo incorporarse en menor cantidad en el depósito.

Con la densidad de corriente, las reacciones pueden ser promovidas y usando una adsorción y desorción específica, la incorporación de ciertas especies puede ser controlada. En resumen, la corriente pulsada no solo permite mayores densidades de corriente, también composiciones que no podrían ser posibles usando corriente directa.

3.2.3.1.8.4 Frecuencia de pulsación

La frecuencia de pulsación se refiere a cuántas veces por segundo se aplica y se suprime la corriente, esta variable permite mejorar el acabado superficial del depósito.

En 2007, Hoyos, B. propone que, un valor óptimo para que los depósitos tengan la mejor adherencia, se encuentra en valores de frecuencia de entre 10-60 Hz. Por otra parte, Caballero, L. X. (1993) recomienda utilizar valores de frecuencia de 1000 Hz para obtener un buen depósito. Por lo anterior, se realizaron una serie de experiencias entre 1 y 1000 Hz, para encontrar la frecuencia de pulsación óptima para este trabajo.

3.2.3.1.8.5 Relación on/off de la pulsación de corriente directa

La relación on/off se refiere al tiempo en el cual se aplica una corriente para inmediatamente después suprimirla y es una variable en la electrodeposición con corriente pulsada que se complementa con la frecuencia para modificar el acabado superficial, así como las propiedades del depósito.

Debido a que se pueden utilizar mayores densidades de corriente durante la electrodeposición, esto permite que los iones se depositen en menor tiempo y aumentando la dureza del depósito [Hoyos, B., 2007].

3.2.3.1.8.6 Efecto de la convección forzada

Entre los métodos de convección forzada se incluyen, desde la agitación del electrolito haciendo burbujear una corriente de gas inerte en su interior, como nitrógeno de alta pureza o argón, a un agitador magnético, o, de forma más eficiente, mover a un electrodo en el seno de la disolución [González, J., 2012].

Los electrodos que suelen utilizarse en este tipo de experimentos pueden ser discos rotatorios, hilos rotatorios, electrodos de chorro de mercurio, electrodos rotatorios de mercurio, o electrodos vibratorios. En otros casos el incremento en la velocidad de transporte de materia se logra forzando a que un flujo de disolución pase junto a un electrodo estacionario. A los métodos experimentales de estudio de sistemas electroquímicos que hacen uso del transporte de materia convectivo se les suele denominar métodos hidrodinámicos [González, J., 2012].

El electrodo de disco rotatorio es el método más comúnmente utilizado, no solo porque la configuración del dispositivo es relativamente simple a la hora de planear los experimentos, sino también porque la descripción del proceso hidrodinámico da lugar a modelos matemáticos más sencillos de resolver [González, J., 2012].

3.2.3.1.8.7 Electrodo de disco rotatorio

Una cuestión importante a la hora de conseguir un funcionamiento adecuado del sistema es evitar que la disolución penetre en el interior del cilindro a través de ranuras en las zonas de contacto entre el material electrodico y el cilindro de material aislante [Groover, M., 1997].

En el caso de que no se logre, el electrolito puede ponerse en contacto con elementos metálicos diferentes al electrodo, lo que puede dar lugar a la producción de corrientes que superponen a la generada por el electrodo de disco rotatorio y, además puede provocar problemas de corrosión que deterioren el sistema experimental utilizado [Groover, M., 1997].

El electrodo de disco rotatorio es el dispositivo más utilizado, debido a que es posible llegar a una solución exacta de las ecuaciones hidrodinámicas y su construcción es relativamente sencilla [Groover, M., 1997].

3.2.4 Aleación NiCoB

Es una aleación ternaria, que está compuesta por níquel, cobalto y boro. Los análisis químicos y físicos revelan que posee una estructura cristalina homogénea compuesta por boruros de níquel y cobalto en una matriz de níquel y cobalto, presentando un comportamiento anómalo de acuerdo a Sankara Narayanam, T., (2004), debido a que el níquel se puede depositar primero siendo este el metal menos noble.

De acuerdo a Sakita, A. M., (2014) se puede afirmar que las fases que componen a la se encuentran en la aleación NiCoB son: NiO, CoO, Ni, Ni₃(BO₃)₂, Co₃(BO₃)₂, B₂O₃, Ni(OH)₂, NiOOH, Ni₃O₄, y óxidos estequiométricos de níquel.

La formación de complejos entre los iones de níquel y el ácido bórico ya han sido previamente reportadas, aunque su mecanismo no ha sido totalmente elucidado, Sakita, A. M., (2014)

3.2.5 Aplicaciones

La aleación de NiCoB tiene múltiples aplicaciones, tales como:

- Recubrimiento en componentes electrónicos y en medios de almacenamiento debido a sus propiedades magnéticas [Bhardwaj, M., 2010]
- Recubrimiento anti-corrosivo en piezas de unión de equipos que están sometidos a altas temperaturas y presiones debido a sus propiedades anticorrosivas del níquel y cobalto [Bhardwaj, M., 2010].
- Catalizadores en la producción electrolítica de gases como hidrogeno y halógenos, debido a la actividad electrocatalítica y anticorrosiva de la aleación [Wang, L. G., 2005].

3.2.6 Producción

La aleación ternaria de níquel, cobalto y boro se puede obtener a través de la técnica de galvanoplastia o de depósitos sin corriente también conocido como electroless.

Por su aplicación en diversas áreas la formación y la caracterización del depósito NiCoB es de gran importancia. Además, ha sido analizado que la variación en la composición del baño (composición metálica) influencia significativamente en las características de los recubrimientos.

Debido a lo anterior, es necesario entender como las condiciones de proceso influyen en los depósitos Ni-Co-B, para que sea posible manipular las condiciones de operación para llegar a las características deseadas con el depósito resultante.

El depósito de varios metales sin uso de corriente ha sido estudiado desde que está técnica produce recubrimientos en sustratos no conductivos con buena adición y uniformidad [Saito, T., 1998]. En un depósito sin corriente (electroless), se usa un agente reductor fuerte, base boro para obtener aleaciones que contengan este elemento, como por ejemplo, borohidruros, como dimetilamina borano y trimetilamina borano. El costo relativamente alto que tienen esos agentes, así como las condiciones de experimentación, uso de pH de entre 13-14, elevadas temperaturas del baño (70-90°C) restringen mucho su aplicación [Sakita, A. M., 2014].

Es por ello que la técnica de electrodeposición aparece como una alternativa para la producción de aleaciones que contengan boro. Como lo han reportado varios investigadores la técnica electroquímica ofrece un mayor número de ventajas cuando se compara con la técnica de electroless [Sakita, A. M., 2014].

La aleación se produce en un baño electrolítico el cual contiene iones de níquel, iones de cobalto, agentes complejantes y un compuesto de amina borano, pH moderadamente bajo y una temperatura moderada.

El depósito es brillante y por eso no necesita ser pulido. Su dureza es comparable a la del cromo y del rodio; y cuando la aleación es calentada, su dureza ultrapasa la de esos dos metales. También es dúctil, lo que hace que sea altamente útil para usos que requieren la aleación en este formato. El recubrimiento puede ser expuesto a altas temperaturas y condiciones altamente corrosivas, también pudiendo ser expuesta a contactos desgastantes con otras superficies y además a altas presiones.

Los electrodeposiciones de las aleaciones que contienen boro se consiguen únicamente con baños que contengan los compuestos de boro antes mencionados [Sakita, A. M., 2014].

Por su aplicación en diversas áreas la formación y la caracterización del depósito Ni-Co-B es de gran importancia. Además, ha sido analizado que la variación en la composición del baño (composición metálica) influye significativamente en las características de los recubrimientos. Así, es necesario entender como las condiciones de proceso influyen en los depósitos Ni-Co-B, para que sea posible manipular las condiciones de operación para llegar a las características deseadas con el depósito resultante [Sankara Narayanam, T., 2004].

3.2.6.1 Función de las sales

3.2.6.1.1 Sulfato de níquel heptahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Es la principal fuente de iones níquel y generalmente se mantiene en concentraciones comprendidas entre 150 y 300 g/L. Es la sal de níquel más económica y su contra-ion no presenta grandes interferencias en las propiedades del depósito. Se suele mantener en concentraciones cercanas al límite superior, ya que de esta manera se favorece la formación de depósitos muy brillantes en los casos que la uniformidad del depósito no tenga relevancia.

Cuando es necesario mantener unos niveles de throwing power aceptables, se emplean baños con concentraciones en el rango de valores inferiores (barrel plating) [Hernández, J., 2015].

3.2.6.1.2 Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Su principal función es la de acelerar la corrosión de ánodo y aumentar la conductividad del baño. El intervalo de concentraciones en el que se suele operar, está comprendido entre 30 y 150 g/L. Con menos de 30g/L la corrosión no será efectiva y se necesitaran ánodos de material especial que contengan sulfuro u óxido de níquel empleados como especies electroactivas en el baño.

Se pueden usar bajas concentraciones cuando el throwing no es un factor determinante o cuando se deseen depósitos con poco estrés [Hernández, J., 2015].

El baño que usa el sulfato de níquel como fuente de níquel con pequeñas cantidades de cloruro de níquel presenta ventajas con respecto a otros baños; como por ejemplo, un menor costo, es un baño que es fácil de usar y mantener, presentando una menor cantidad de esfuerzos en los depósitos, en comparación de baños como $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ con pequeñas cantidades de NiCl_2 , que también presenta bajos esfuerzos internos en los depósitos, sin embargo presenta una alta sensibilidad hacia a las impurezas y un elevado costo en los reactivos [Dennis, J., 1993].

El baño que tiene como fuente de níquel al cloruro de níquel tiene una mayor conductividad; sin embargo, tiene un costo más elevado y presenta una mayor cantidad de esfuerzos internos en los depósitos [Dennis, J., 1993].

3.2.6.1.3 Sulfato de cobalto heptahidratado ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Es la principal fuente de iones cobalto.

La morfología superficial de las aleaciones de Ni-Co depende en gran medida del contenido de cobalto. Esta cambia de largos cristales de 6 lados a pequeños cristales esféricos en cuanto el contenido de cobalto se incrementa.

También cambia de una estructura cristalina fcc a hcp con el incremento del contenido de cobalto en un intervalo de 72-78 % en peso [Wang, L. G., 2005].

3.2.6.1.4 Ácido bórico (H_3BO_3)

Su principal función es desempeñar la función de solución buffer y fuente de boro, debido a que si el pH se incrementase produciría hidróxido de níquel, Este hidróxido puede precipitar en la disolución o co-depositándose un depósito con una superficie quemada o nódulos verdes.

Un indicador de baja concentración de ácido bórico es la aparición de grietas o rugosidades en las regiones de alta densidad.

3.2.6.1.5 Dimetilamina borano ((CH₃)₂NH·BH₃)

En los procesos de depósito sin corriente, los borohidruros han sido usados principalmente como agentes reductores y fuente de boro. El níquel y cobalto tienen naturaleza electro catalítica para la oxidación del dimetilamina borano.

La cinética y la composición son influenciadas por la interacción entre el metal depositado y el agente reductor. El uso de borohidruros ha recibido mucha atención en el acabado superficial para servicios eléctricos [Sankara Narayanam, T., 2004].

De acuerdo a lo investigado por Sakita, A. M., 2014, se puede asumir que la aleación contiene boro derivado de las condiciones de experimentación, como es la concentración de H₃BO₃, (CH₃)₂NH·BH₃, pH, y tiempo de depósito, siendo la deposición del boro inducida por el níquel y cobalto de acuerdo a Sakita, A. M., (2014), la cual nombró como deposición inducida.

El ácido bórico y el dimetilamina borano al ser la fuente boro tienen un impacto en la dureza de la aleación ya que la aleación NiCoB está formada por boruros de níquel y cobalto y se ha reportado que las aleaciones con capas superficiales ricas en compuestos de boro tienen valores elevados de micro-dureza, con un valor de entre 1400-1800 en dureza Vickers. [Ordoñez Hernández, U., & Parada de la Puenta, S., 2015].

3.2.6.2 Función de los aditivos

La información proporcionada por el proveedor los aditivos usados tienen las siguientes funciones:

- Aditivo Nisol Wetter®. Funciona como agente humectante lo que ayuda a que el depósito tenga una mejor adherencia, disminución de defectos en la superficie, retrasando la rapidez con la cual llegan los iones de níquel, cobalto y boro al sustrato. Es por lo tanto que proporcionan una deposición más uniforme de la aleación. Su principal función es evitar la aparición de poros o agujeros.
- Aditivo Ultralight Carrier®. Funciona como nivelador y permite mantener el nivel de los agentes primarios (Ni, Co y B) e incrementar la tolerancia de la solución a altos niveles de agente de brillo ayudando a disminuir que las burbujas queden atrapadas en la superficie

Los agentes humectantes o surfactantes modifican la tensión superficial, haciendo mojable una superficie y previenen que las burbujas formadas por la liberación de algún gas como, por ejemplo, el hidrógeno se adhieran [Caballero, L. X., 1993].

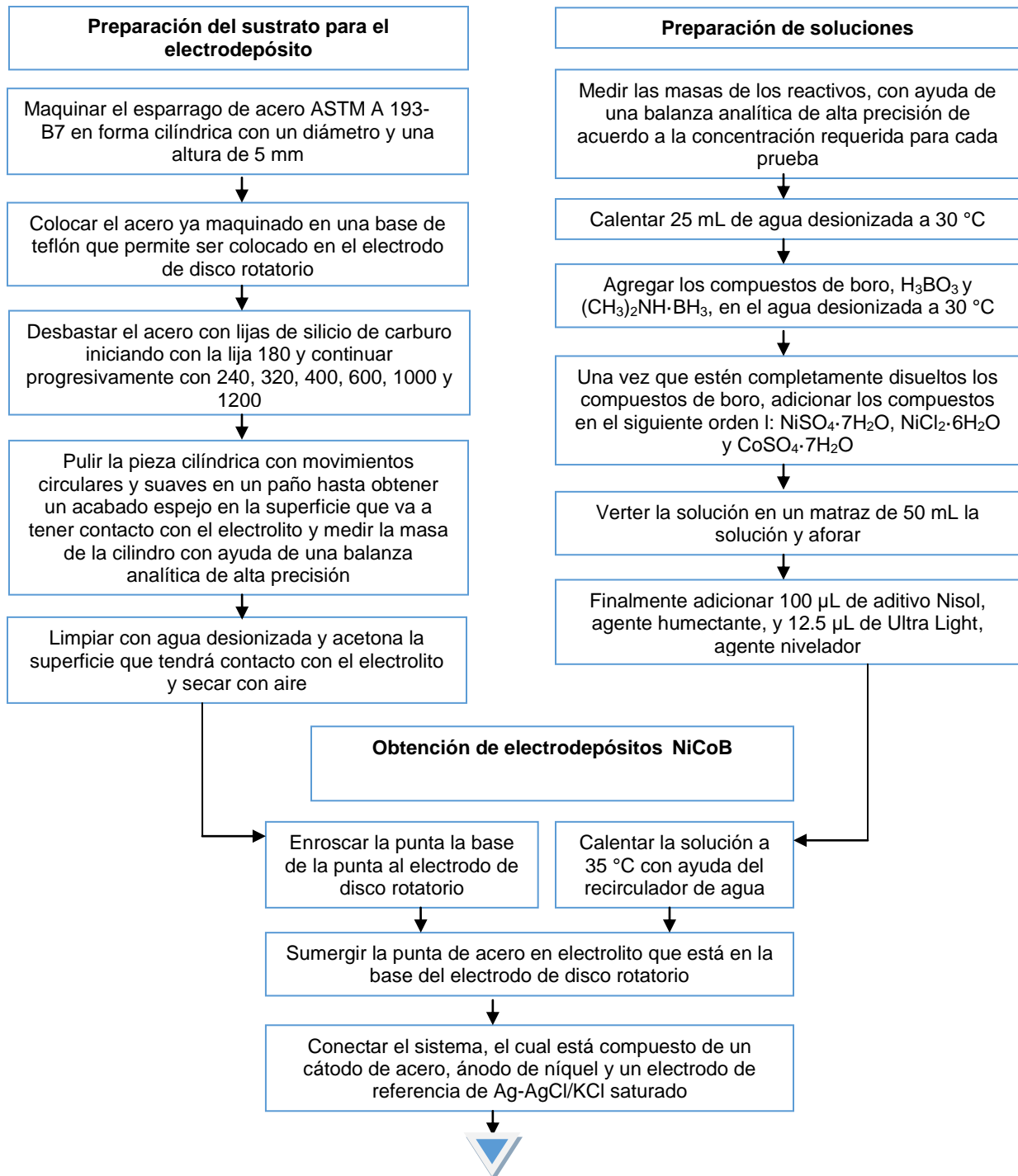
El agente humectante, puede ser un sulfonato o un alcohol, reduce efectivamente la velocidad en que el níquel, el cobalto y el boro alcanzan el sustrato, promoviendo un depósito más uniforme de la aleación en la superficie. El liberador de esfuerzos previene que el hidrógeno se pegue a la aleación o entre la aleación y el sustrato, ayudando a producir una aleación dúctil y no quebradiza [Loncarek, I., 2013].

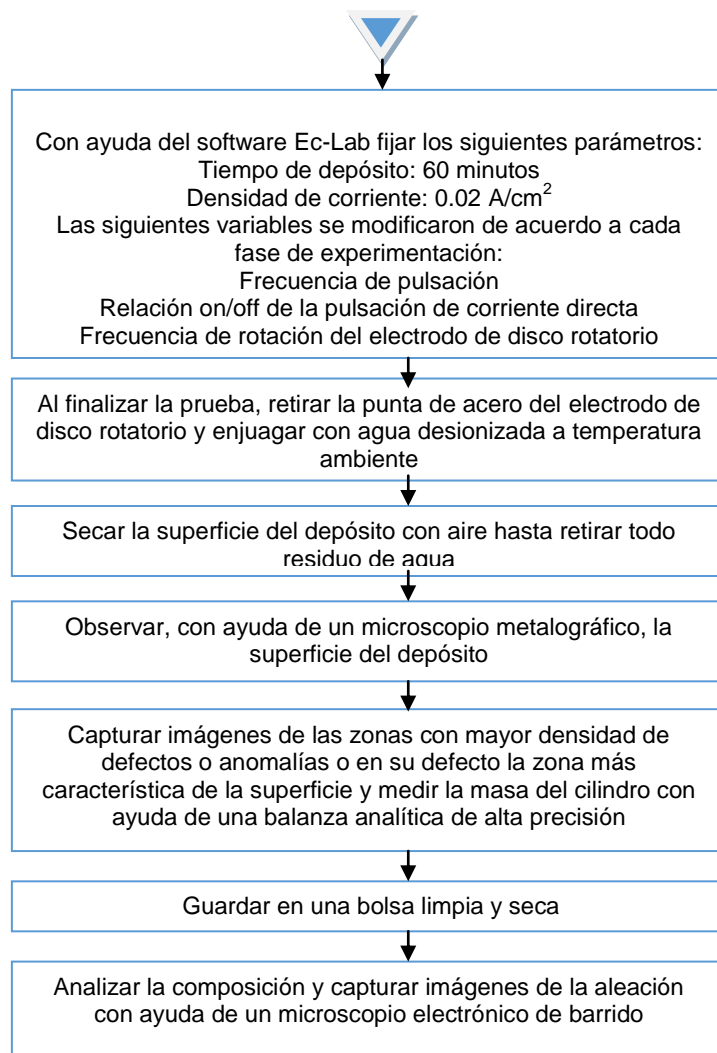
Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Diagrama de flujo para la obtención de la aleación NiCoB

A continuación se muestra el diagrama de flujo para la obtención de los electrodepositos NiCoB.

Diagrama 1. Diagrama de flujo para la obtención de la aleación NiCoB





4.2 Recomendaciones para obtener la aleación NiCoB

Al iniciar la experimentación los resultados no eran reproducibles, al estudiar el sistema a profundidad se localizaron las causas.

La preparación de los baños electrolíticos era incorrecta, ya que se colocaban todos los reactivos en el matraz para su disolución, causando la degradación del baño, presentando un color negro y con un precipitado; el baño tiene que tener un color verde traslucido sin ningún tipo de precipitación, Es importante seguir el diagrama de flujo para poder obtener una solución traslucida y sin precipitado,

El sistema de contacto entre el sustrato electrolito tiene que estar totalmente sellado, solo tiene que existir contacto entre el electrolito y la superficie a recubrir, La filtración del electrolito en el sistema hace que el depósito de la aleación no se lleve a cabo de manera adecuada, ya que se presento superficies quebradizas sin ningún tipo de adherencia o en algunos casos no existía ningún tipo de depósito.

La superficie del sustrato tiene que estar libre de grasas o cualquier tipo de impurezas que puedan contaminar el baño para que se pueda llevar a cabo de manera adecuada.

4.3 Condiciones de experimentación

A continuación se presentan los parámetros que se usaron para llegar a variar la concentración del baño electrolítico, empezando por frecuencia de pulsación, relación on/off, y finalmente frecuencia de pulsación de corriente directa.

Los parámetros experimentales que fueron constantes en toda la experimentación fueron los siguientes:

- La densidad de corriente: 0.02 A/cm^2
- El tiempo de deposición: 60 minutos
- La cantidad de aditivos: 100 μL humectante y 12.5 μL de liberador de esfuerzos
- Temperatura: $35 \text{ }^\circ\text{C}$
- pH: 3.8

A continuación, se muestran las condiciones en las que se llevaron a cabo los experimentos, cuando se modifica uno solo de los parámetros.

4.3.1 Frecuencia de pulsación

En la tabla 1 se muestran las condiciones experimentales para las pruebas en donde se varió la frecuencia de pulsación.

Tabla 1. Condiciones de experimentación para las pruebas de frecuencia de pulsación

Parámetro experimental	Valores del intervalo
Frecuencia de pulsación	0, 1, 10, 100 y 1000 Hz
Concentración del baño electrolítico	NiSO ₄ ·7H ₂ O 0.75 M
	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.25 M
	CoSO ₄ ·7H ₂ O 0.06 M
	H ₃ BO ₃ 0.50 M
Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ 0.013 M
	Sin agitación
Relación on/off %	30/70
Densidad de corriente	0.02 A/ cm ²
Tiempo de deposición	60 minutos
Aditivos	100 µL humectante
	12.5 µL de liberador de esfuerzos
Temperatura	35 °C

4.3.2 Relación on/off de la pulsación de corriente

En la tabla 2 se muestran las condiciones experimentales para las pruebas en donde se varió la relación on/off de la pulsación de corriente.

Tabla 2. Condiciones de experimentación para las pruebas de la relación on/off de la pulsación de corriente

Parámetro experimental	Valores del intervalo
Frecuencia de pulsación	10 Hz
Concentración del baño electrolítico	NiSO ₄ ·7H ₂ O 0.75 M
	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.25 M
	CoSO ₄ ·7H ₂ O 0.06 M
	H ₃ BO ₃ 0.50 M
	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ 0.013 M
Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio	Sin agitación
Relación on/off %	30/70, 50/50 y 70/30
Densidad de corriente	0.02 A/ cm ²
Tiempo de deposición	60 minutos
Aditivos	100 µL humectante
	12.5 µL de liberador de esfuerzos
Temperatura	35 °C

4.3.3 Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio

En la tabla 3 se muestran las condiciones experimentales para las pruebas en donde se varió la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio.

Tabla 3. Condiciones de experimentación para las pruebas de la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio.

Parámetro experimental	Valores del intervalo
Frecuencia de pulsación	10 Hz
Concentración del baño electrolítico	NiSO ₄ ·7H ₂ O 0.75 M
	NiCl ₂ ·6H ₂ O 0.25 M
	CoSO ₄ ·7H ₂ O 0.06 M
	H ₃ BO ₃ 0.50 M
	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ 0.013 M
Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio	0, 50, 100, 200, 300, 400, 600 y 900 rpm
Relación on/off %	30/70
Densidad de corriente	0.02 A/ cm ²
Tiempo de deposición	60 minutos
Aditivos	100 µL humectante
	12.5 µL de liberador de esfuerzos
Temperatura	35 °C

4.3.4 Concentración del baño electrolítico

En la tabla 4 se muestran las condiciones experimentales para las pruebas en donde se varió la concentración del baño electrolítico.

Tabla 4. Condiciones de experimentación para las pruebas a diferentes valores de concentración

Parámetro experimental	Valores del intervalo
Frecuencia de pulsación	10 Hz
Concentración del baño electrolítico	Solución 1 a la 11
Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio	50 rpm
Relación on/off %	30/70
Densidad de corriente	0.02 A/ cm ²
Tiempo de deposición	60 minutos
Aditivos	100 µL humectante 12.5 µL de liberador de esfuerzos
Temperatura	35 °C

4.4 Equipo, reactivos y material

A continuación, se muestra una tabla con los equipos y materiales utilizados en este trabajo experimental.

Tabla 5. Equipo y material usado en la experimentación

Equipo y material	Marca
Recirculador	Haake NK22
Micropipetas	Eppendorf Reference regulable de 200 μ L y 20 μ L
Puntas de acero	Acero A193-B7
Balanza analítica	Ohaus Pioneer PA224C con InCal con una sensibilidad de 0.0001 ± 0.00005 g
Electrodo de dicto rotario	PINE
Barra de Níquel	-
Microscopio Metalúrgico	AMScope 50X-1000X Microscopio Metalúrgico Trinocular con cámara de 1.3MP modelo ME1200TB-M
Potenciostato-galvanostato	Biologic VSP Modular con 5 canales con software EC-Lab
Parrilla con agitador magnético	ThermoScientific
Medidor de pH, conductividad y temperatura	Orion Versa Star
Lijas de carburo de silicio 180,240,320,400,600 y 1200	Truper-Fandell
Material de laboratorio en general (vasos de precipitados, matraces aforados, pipetas, vidrios de reloj, frascos, espátulas, etc.)	Kimax y Pyrex

Tabla 6. Reactivos usados en la experimentación

Reactivos	Marca
Ultra Light	Sigma Aldrich
Nisol Wetter	Sigma Aldrich
Ácido bórico	Sigma Aldrich
Ácido sulfúrico	J.T. Baker
Agua desionizada	Desionizador Thermo Scientific marca Barnstead E-Pure modelo 7119 (resistividad del agua 18 μ S cm)
Hidróxido de sodio	Sigma Aldrich \geq 98 %, pellets (anhídrido)
Dimetilamina borano	Sigma Aldrich 97 %
Cloruro de níquel hexahidratado	Sigma Aldrich 98 %
Sulfato de níquel heptahidratado	Sigma Aldrich 99 %
Sulfato de cobalto heptahidratado	Sigma Aldrich 95 %

4.4.1 Descripción del equipo de experimentación

En las siguientes páginas se describe cada uno de los equipos utilizados en la experimentación.

4.4.1.1 Recirculador de agua

En la fotografía 1, se muestra un equipo de calentamiento y recirculación de agua con termostato, cuya finalidad es mantener la temperatura constante. La celda electrolítica tiene doble pared de vidrio por donde fluye el agua caliente transfiriendo el calor por contacto entre la pared que contiene el flujo de agua caliente y el electrolito en la celda electrolítica.

En todas las pruebas la temperatura se fijó en 35 °C para asegurar que todos los reactivos se mantuvieran disueltos y favorecer el transporte de masa.



Fotografía 1. Recirculador de agua marca Haake, modelo NK22, usado en la experimentación.

4.4.1.2 Balanza analítica

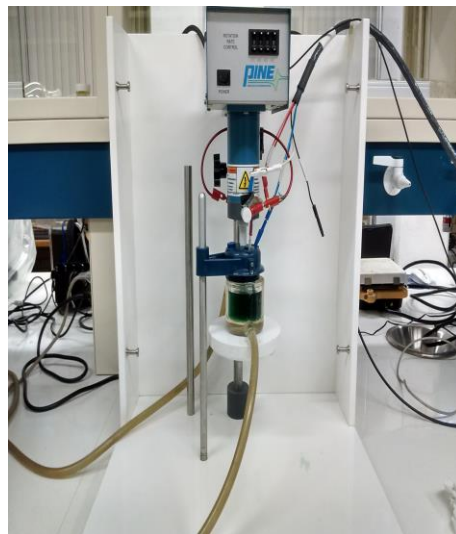
La balanza analítica es un instrumento que permite medir masas, el modelo usado en la experimentación, fotografía 2, Ohaus Pioneer PA224C, tiene una sensibilidad de 0.0001 \pm 0.00005 g se utilizó para medir las masas de las sales que se utilizan en el electrolito



Fotografía 2. Balanza analítica marca Ohaus Pioneer PA224C, usada en la experimentación

4.4.1.3 Electrodo de disco rotatorio

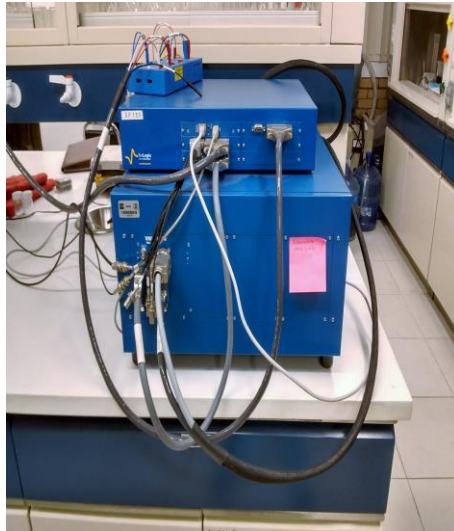
El electrodo de disco rotatorio de la fotografía 3, es un dispositivo que permite generar una convección forzada. A través de la rotación del electrodo de trabajo, sumergido en el electrolito, la cual se controla con un software o por el controlador análogo que tiene el dispositivo. La convección forzada tiene la finalidad de promover el transporte de masa.



Fotografía 3. Electrodo de disco rotatorio marca PINE, usado en la experimentación.

4.4.1.4 Potenciostato/galvanostato

Este equipo es un instrumento que tiene varias aplicaciones en electroquímica general, analítica, y recubrimientos. Para este trabajo, se utilizó para imponer una intensidad de corriente y promover el transporte y deposición de los iones hacia el sustrato de acero. El modelo usado se puede observar en la fotografía 4.



Fotografía 4. Potenciostato/galvanostato BioLogic VSP Modular, usado en la experimentación.

4.4.1.5 Medidor de temperatura, pH y conductividad

El equipo de la figura, es un dispositivo que permite registrar la conductividad, la temperatura y el pH de la solución, en este trabajo el medidor se utilizó nada medir el pH, fotografía 5.

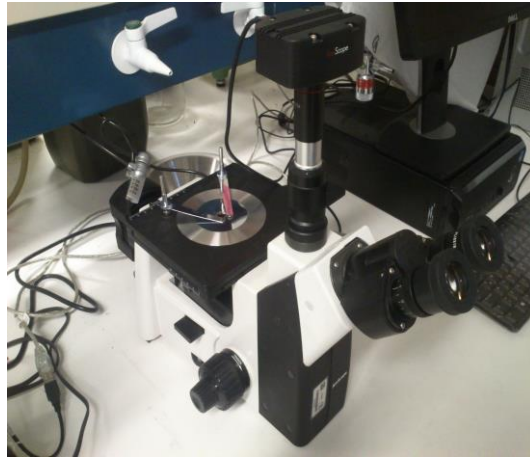


Fotografía 5. Medidor de temperatura, pH y conductividad modelo Orion™ modelo Versa Star™, usado en la experimentación

4.4.1.6 Microscopio óptico metalúrgico

El microscopio metalúrgico, fotografía 6, es un instrumento de uso común para el control de calidad y producción, el funcionamiento está basado en la reflexión de un haz de luz horizontal que proviene de la fuente. Dicha reflexión se produce por medio de un reflector de vidrio plano, hacia abajo, a través del objetivo del microscopio sobre la superficie de la muestra.

Una parte de esta luz incidente, reflejada desde la superficie de la muestra se amplificará al pasar a través del sistema inferior de lentes, llegará al objetivo y continuará hacia arriba a través reflector de vidrio plano; después, de nuevo se amplificará en el sistema superior de lentes (ocular).



Fotografía 6. Microscopio óptico metalúrgico AMScope 50X-1000X, usado en la experimentación

4.5 Composición del sustrato para el electrodeposición

El material utilizado como sustrato para los electrodepositos fue un acero aleado usado para aplicaciones con altas temperaturas y presiones, fabricado de acuerdo a la norma ASTM A193 B7.

Éste electrodo se montó en puntas de teflón, cuya composición del cátodo se puede observar y comparar en la tabla 7, con la composición según la norma antes mencionada.

El análisis químico de la composición de las varillas usadas para este trabajo fue realizado por la empresa Mam Tecnologías Anticorrosivas S.A.P.I. de C.V.

Tabla 7. Composición del acero según la norma ASTM A193 B7 y el usado en la experimentación

Composición	C %	Si %	Mn %	< P %	< S %	Cr %	Mo %
Norma ASTM A193-B7	0.37-0.49	0.15-0.35	0.65-1.1	0.035	0.04	0.75-1.20	0.15-0.25
Usado en la experimentación	0.41	0.18	0.78	0.01	0.005	0.93	0.17

4.6 Masa de los reactivos usados para la preparación de las soluciones

La medición de la masa de los reactivos se realizó mediante la balanza analítica Ohaus Pioneer PA224C, de acuerdo a los siguientes valores indicados en la tabla 8.

Tabla 8. Cantidad de masa de los reactivos en gramos

Número de solución	NiSO ₄ ·7H ₂ O (g)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (g)	CoSO ₄ ·7H ₂ O (g)	H ₃ BO ₃ (g)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ (g)
1	7.765	2.600	0.439	1.159	0.028
2	10.533	2.971	0.878	1.546	0.037
3	10.533	2.971	1.318	1.546	0.037
4	10.533	2.971	1.757	1.546	0.037
5	13.301	3.343	0.878	1.546	0.037
6	13.301	3.343	1.318	1.546	0.037
7	13.301	3.343	1.757	1.546	0.037
8	16.069	3.714	0.878	1.546	0.037
9	16.069	3.714	1.318	1.546	0.037
10	16.069	3.714	1.757	1.546	0.037
11	18.837	4.086	2.196	1.932	0.046

4.7 Concentración de las sales en el baño electrolítico

En la tabla 9 se muestra la composición de cada una de las soluciones preparadas en concentración molar (M).

Tabla 9. Concentración molar de las 11 soluciones utilizadas en la experimentación

Número de solución	NiSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	CoSO ₄ ·7H ₂ O (M)	H ₃ BO ₃ (M)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ (M)
1	0.55	0.22	0.03	0.38	0.009
2	0.75	0.25	0.06	0.50	0.013
3	0.75	0.25	0.09	0.50	0.013
4	0.75	0.25	0.125	0.50	0.013
5	0.95	0.28	0.06	0.50	0.013
6	0.95	0.28	0.09	0.50	0.013
7	0.95	0.28	0.125	0.50	0.013
8	1.14	0.31	0.06	0.50	0.013
9	1.14	0.31	0.09	0.50	0.013
10	1.14	0.31	0.125	0.50	0.013
11	1.34	0.34	0.16	0.63	0.016

Capítulo 5. Resultados y discusión de resultados

5.1 Frecuencia de pulsación

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la frecuencia de pulsación en el intervalo de 1 a 1000 Hz. En la tabla 10 se muestra el valor de concentración del baño electrolítico utilizado en esta fase de la experimentación, en la tabla 11 se presentan los valores de la masa de la aleación depositada, como resultado de la variación de este parámetro y en las fotografías 7 y 8, se muestra la superficie de los depósitos obtenidos variando la frecuencia de pulsación.

Tabla 10. Concentración de sales del baño electrolítico

Número de solución	CoSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	H ₃ BO ₃ (M)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ (M)
2	0.06	0.75	0.25	0.50	0.01

Tabla 11. Cantidad de aleación depositada respecto a la frecuencia de pulsación

Frecuencia (Hz)	Cantidad de aleación depositada (mg)
0	3.99
1	2.87
10	4.80
100	1.10
1000	0.53

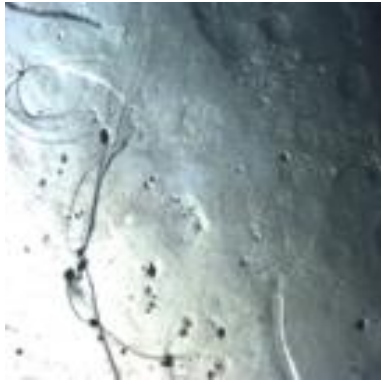


(a)

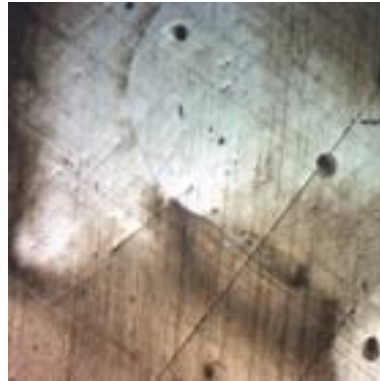
(b)

(c)

Fotografía 7. Depósitos obtenidos a diferentes frecuencias de pulsación de corriente continua: (a) 0 Hz, (b) 1 Hz y (c) 10 Hz; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



(a)



(b)

Fotografía 8. Depósitos obtenidos a diferentes frecuencias de pulsación de corriente continua: (a) 100 Hz, (b) 1000 Hz; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.

5.2 Discusión de resultados de frecuencia de pulsación

Se realizaron depósitos con distintas frecuencias de pulsación con el objetivo de encontrar la que proporcionara el depósito con las siguientes características:

- La superficie con la menor cantidad de defectos (poros y relieves).
- La mayor cantidad de masa depositada en el cátodo.

Se usaron frecuencias de pulsación de 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz y 1000 Hz.

En la fotografía 7(a), para 0 Hz de frecuencia de pulsación de corriente, se observa que el depósito presenta una superficie con brillo, relieves y poros, y alrededor de estos una superficie lisa. Este depósito sirve como referencia para poder comparar el acabado superficial de los otros depósitos obtenidos a diferentes frecuencias, así como la cantidad de aleación depositada.

En la fotografía 7(b), para 1 Hz de frecuencia de pulsación de corriente, se observa que la superficie del depósito presenta zonas opacas, poros, relieves y una menor cantidad de aleación depositada con respecto al depósito a 1Hz (ver tabla 11).

Los depósitos obtenidos con frecuencias de pulsación de 10 y 100 Hz (fotografía 7(c) y fotografía 8(a)), presentan un aspecto liso con presencia de poros debido a la producción de hidrógeno, siendo estos poros más grandes en el depósito para una frecuencia de 10 Hz con respecto a los del que se observan en el depósito obtenido con una frecuencia de 100 Hz.

Sin embargo, la cantidad de aleación depositada es menor en el depósito obtenido a 100 Hz con respecto al obtenido con 10 Hz, según se muestra en la tabla 10.

El depósito obtenido con una frecuencia de 1000 Hz (fotografía 8(b)), es un caso especial en este trabajo debido al hecho de que el Potenciostato equipo usado no alcanza frecuencias de pulsación tan altas, lo cual se consulto con el proveedor del equipo, por lo cual solo se menciona y se recomienda no utilizarlas en el Potenciostato BioLogic VSP Modular, o adaptarlo para que pueda ser utilizado con esas frecuencias.

El depósito presenta una superficie manchada y sin poros debido a la cantidad de aleación depositada, con una masa depositada menor a las frecuencias anteriores.

Los poros fueron causados debido a la adherencia que tuvieron las burbujas de hidrógeno, en la superficie que del cátodo.

Debido a que las burbujas de hidrógeno pueden adherirse a la superficie del cátodo aún con la presencia de aditivos cuya función es la disminuir este efecto.

Con los resultados obtenidos, se eligió la frecuencia de 10 Hz, debido a la calidad del acabado superficial y la cantidad de aleación depositada.

5.3 Relación on/off de la pulsación de corriente directa

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la relación on/off en el intervalo de 30/70, 50/50 y 70/30.

En la tabla 12 se encuentra el valor de concentración del baño electrolítico utilizado en esta fase de la experimentación, en la tabla 13 se presentan los valores de la masa de la aleación depositada, como resultado de la variación de este parámetro y en la fotografía 9 se muestra la superficie de los depósitos obtenidos variando la relación on/off.

Tabla 12. Concentración de sales del baño electrolítico

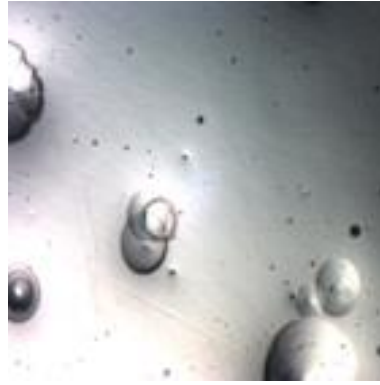
Número de solución	CoSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	H ₃ BO ₃ (M)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ (M)
2	0.06	0.75	0.25	0.50	0.01

Tabla 13. Cantidad de aleación depositada respecto a la relación on/off

Relación-on/off	Cantidad de aleación depositada (mg)
100/0	3.99
30/70	4.73
50/50	4.00
70/30	2.80



(a)



(b)



(c)



(d)

Fotografía 9. Depósitos obtenidos a diferentes relaciones de trabajo: (a) corriente constante, (b) 30/70 % on/off y (c) 50/50 % on/off y (d) 70/30 % on/off; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.

5.4 Discusión de resultados de relación on/off de la pulsación de corriente directa

Se usaron las siguientes relaciones para el depósito de la aleación Ni-Co-B: 30/70, 50/50 y 70/30.

El depósito obtenido con corriente continua, fotografía 9 (a), presenta una superficie con brillo, relieves y poros, y alrededor de ellos una superficie lisa, este depósito sirve como una referencia para comparar los otros depósitos depositados.

El depósito obtenido con corriente continua y el obtenido con una relación de trabajo 30/70, fotografía 9 (a) y (b); respectivamente, presentan poros debido al hidrógeno y la superficie que está alrededor de ellos presenta un acabado liso y brillante.

Existe un incremento en la cantidad de aleación depositada al usar una relación de on/off en la corriente, como se puede observar en la tabla 13, debido a que se incrementó la intensidad de corriente, con lo que se favorece el transporte de iones a la superficie del cátodo,

El depósito obtenido con la relación 50/50 el depósito, fotografía 9 (c), presenta líneas diagonales debido al tipo de crecimiento, con presencia de poros debido a la presencia de hidrógeno y teniendo la misma cantidad de aleación depositada que la obtenida con corriente continua.

Sin embargo, hubo una disminución en la cantidad de aleación depositada debido a que la intensidad de corriente es menor con respecto a la de 30/70.

La relación 70/30 presenta una densidad de poros mayor con respecto a las anteriores, fotografía 9 (d), y una disminución del 30% con respecto a la cantidad de aleación obtenida con corriente continua, debido a que es en donde se utiliza el valor más pequeño de intensidad de corriente

La disminución en el contenido de aleación cuando se acerca a valores de 100 en on, se debe a que la intensidad de corriente disminuye con lo que no se favorece el transporte de los iones metálicos.

De acuerdo a los resultados obtenidos y los parámetros fijados, la relación on/off que cumple con las siguientes características, acabado superficial con la menor cantidad de poros, brillante y homogénea y la mayor cantidad de aleación depositada es la aleación obtenida con una relación 30% on y 70% off.

5.5 Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio en el intervalo de 0 a 900 rpm.

En la tabla 14 se muestra el valor de concentración del baño electrolítico utilizado en esta fase de la experimentación, en la tabla 15 se presentan los valores de la masa de la aleación depositada, como resultado de la variación de este parámetro y en las fotografías 10 y 11, se muestra la superficie de los depósitos obtenidos variando la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio.

Tabla 14. Concentración de sales del baño electrolítico

Número de solución	CoSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiSO ₄ ·7H ₂ O (M)	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	H ₃ BO ₃ (M)	(CH ₃) ₂ NH·BH ₃ (M)
2	0.06	0.75	0.25	0.50	0.01

Tabla 15. Cantidad de aleación depositada respecto a la velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio

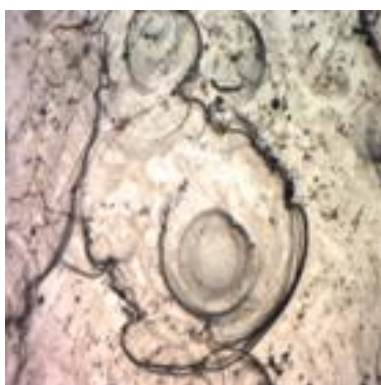
Velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio (rpm)	Masa depositada (mg)
0	4.73
50	4.40
100	4.27
200	4.34
300	4.53
400	4.52
600	4.63
900	4.32



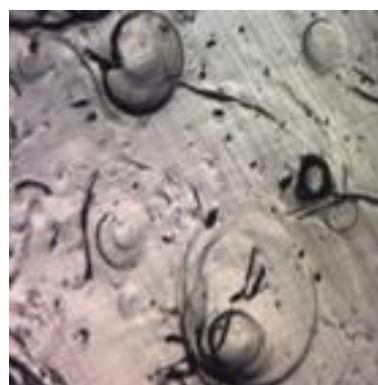
(a)



(b)



(c)



(d)

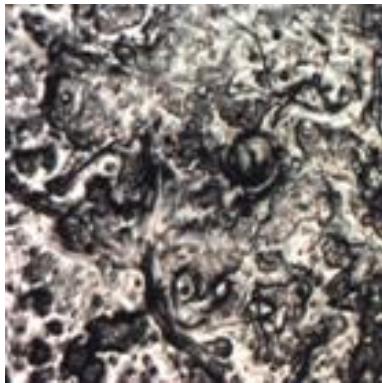
Fotografía 10. Depósitos obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio: (a) sin agitación, (b) 50 rpm, (c) 100 rpm y (d) 200 rpm; capturadas con microscopio metalográfico, 50x



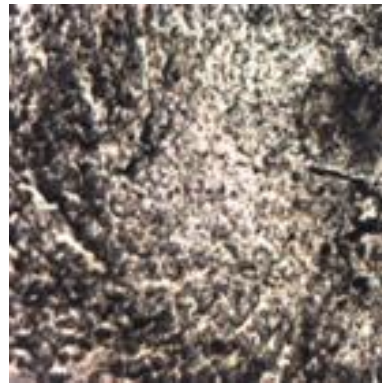
(a)



(b)



(c)



(d)

Fotografía 11. Depósitos obtenidos a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio: (a) 300 rpm, (b) 400 rpm, (c) 600 rpm y (d) 900 rpm; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.

5.6 Discusión de resultados velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio

La velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio fue modificada en una serie de experiencias, manteniendo la frecuencia y relación on/off constantes, las cuales fueron determinadas en las pruebas anteriores.

El electrodo de disco rotatorio mantiene constante la concentración del baño y permite que cada punto del cátodo este a la misma distancia del ánodo, con el objetivo de disminuir la heterogeneidad en el espesor del depósito alcanzando rápidamente el estado estacionario, en el que no interfiere en la medida la corriente de carga de la doble capa o evitar la caída óhmica.

Por otra parte, cuando se diseña el experimento de tal manera que el circuito equivalente solo está formado por una resistencia faradéica en serie con una resistencia al transporte de materia, la contribución de esta última puede minimizarse incrementando la velocidad de transporte por medio de la convección forzada y, de este modo, conseguir que prácticamente toda la sobretensión sea faradéica o de transferencia de carga.

El objetivo de usar convección forzada son varios, el primero es incrementar la velocidad del transporte de materia en el seno del electrolito para alcanzar el estado estacionario más rápidamente con respecto a un flujo estático y remover las burbujas de hidrógeno o de aire de la superficie del cátodo, las cuales de otro modo podrían causar picaduras.

El flujo del electrolito se puede considerar laminar en todos los casos, debido a que cuando se considera un electrodo de disco rotatorio, debido a que la velocidad característica es la velocidad lineal de un punto situado en el perímetro circular del mismo, la cual viene dada por la siguiente expresión, $v_c = \omega r$, donde $\omega = 2\pi v_r$

Donde:

- v_r = frecuencia o velocidad de rotación en revoluciones por segundo
- ω = velocidad angular expresada en radianes s^{-1}

Para el caso del electrodo de disco rotatorio la longitud característica es el radio del disco.

La condición que tiene que cumplir para que exista flujo laminar de líquido hacia el disco es la siguiente de acuerdo a González, J., (2012).

$$Re = \frac{v_c l}{\nu} = \frac{(\omega r)r}{\nu} = \frac{\omega r^2}{\nu} < 1 \times 10^5 \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

- ν es la viscosidad cinemática, suponiendo que la viscosidad del electrolito es la del agua a esa temperatura (35 °C) = $7.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$
- v_c es la velocidad característica
- l es la longitud, característica expresada en cm
- r es el radio del electrodo de disco rotatorio, expresado en cm y cuyo valor en este caso es de 0.65 cm

Como se puede observar en la tabla 16, el flujo es laminar; los cálculos se llevaron a cabo con la velocidad angular usando la ecuación (1) en revoluciones por segundo (rps), pero se presentan en rpm para una mejor comprensión.

Tabla 16. Valores del Número de Reynolds experimentales

Velocidad angular (rpm)	Reynolds
0	0
50	304
100	609
200	1217
300	1826
400	2434
600	3652
900	5477

En el depósito obtenido sin agitación, fotografía 10 (a), se observan poros debido a la formación de hidrógeno, depósito con el cual se van a comparar los demás.

En los depósitos que comprenden entre 0 y 900 rpm, fotografía 10 y 11 (a) a (d), se aprecia claramente el efecto que tiene el incrementar la agitación, en donde existe una mejora en el acabado superficial en un cierto intervalo, 0 a 100 rpm, para posteriormente formarse relieves debidos a la deformación de las burbujas de hidrógeno remanentes, como se pueden observar en los depósitos con una agitación mayor a 100 rpm.

En el depósito a 50 rpm, fotografía 10 (b), el acabado del depósito se vuelve más homogéneo, con respecto al depósito obtenido sin agitación, desapareciendo casi por completo los poros debido a la producción de hidrógeno, con lo cual se demuestra que aplicando una agitación se favorece la eliminación de las burbujas de hidrógeno.

Al usar una velocidad de agitación entre 100 rpm y 200 rpm, fotografía 10 (c) y (d), las burbujas de hidrógeno remanentes atrapadas en la superficie se empiezan a deformar causando una rugosidad visible en el depósito, lo cual no se desea en un recubrimiento debido a que este debe de tener una superficie homogénea.

Al usar una velocidades entre 300 a 900 rpm, fotografía 11 (a) hasta fotografía 11 (d), los depósitos presentan rugosidad en la superficie, el brillo disminuye y la densidad de poros aumenta.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la experimentación, la velocidad angular no tiene efecto en la cantidad de aleación depositada, manteniéndose en un valor promedio de 4.5 mg, según se muestra en la tabla 15, debido a que la agitación promueve el transporte de los iones y compensa el hecho de que la densidad de poros aumente y el crecimiento del depósito no sea ordenado.

La velocidad angular elegida, debido a la menor cantidad de poros en la superficie, fue la de 50 rpm, debido a que presenta la menor cantidad de defectos en la superficie y es la más brillante.

5.7 Variación de la composición del baño electrolítico

Se realizaron 11 experiencias a diferentes valores de concentración molar de iones níquel y de iones cobalto (ver la tabla 8). Para el caso particular de los iones níquel, se agregaron dos sales de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con diferente valor de concentración molar cada uno. Se nombraron tres grupos diferentes de experiencias según los valores de concentración molar constante de dichas sales. Las concentraciones constantes de cada grupo son:

- ✓ Primer Grupo (0.75 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.25 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Segundo Grupo (0.95 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.28 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Tercer Grupo (1.14 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.31 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Estos valores se definieron dentro de un intervalo de concentración conocido como adecuado para este tipo de depósito.

Cada grupo se varió la concentración de iones cobalto agregándolo como la sal de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Los valores de concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fueron 0.06, 0.09 y 0.12 M. Las 11 experiencias se hicieron por triplicado para un total de 33 experimentos, con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de los experimentos.

Para alcanzar el dominio de la técnica, eliminar fugas, controlar correctamente la temperatura, asegurar el contacto de corriente entre el cátodo y la fuente de alimentación y la programación correcta del programa de medición (software), se realizaron al principio alrededor de otras 50 experiencias que no se mencionan en este trabajo, pero que permitieron mejorar la precisión experimental.

5.7.1 Variación de la concentración de cobalto en el primer grupo

A continuación, se presentan los resultados del depósito obtenido variando la concentración de cobalto en el baño, a lo que nombraremos primer grupo, en donde $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 0.75 M y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0.25 M en todas las pruebas.

En la tabla 17, se muestra los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación y en la tabla 18, se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de variar este parámetro, y en la tabla 19, se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En las gráficas 1 y 2 se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto, (gráfica 1) y níquel (gráfica 2) en la aleación depositada. En la fotografía 12, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico.

En la fotografía 13, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último, en la fotografía 14, se muestra las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 17. Concentración de las sales del baño electrolítico y la relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

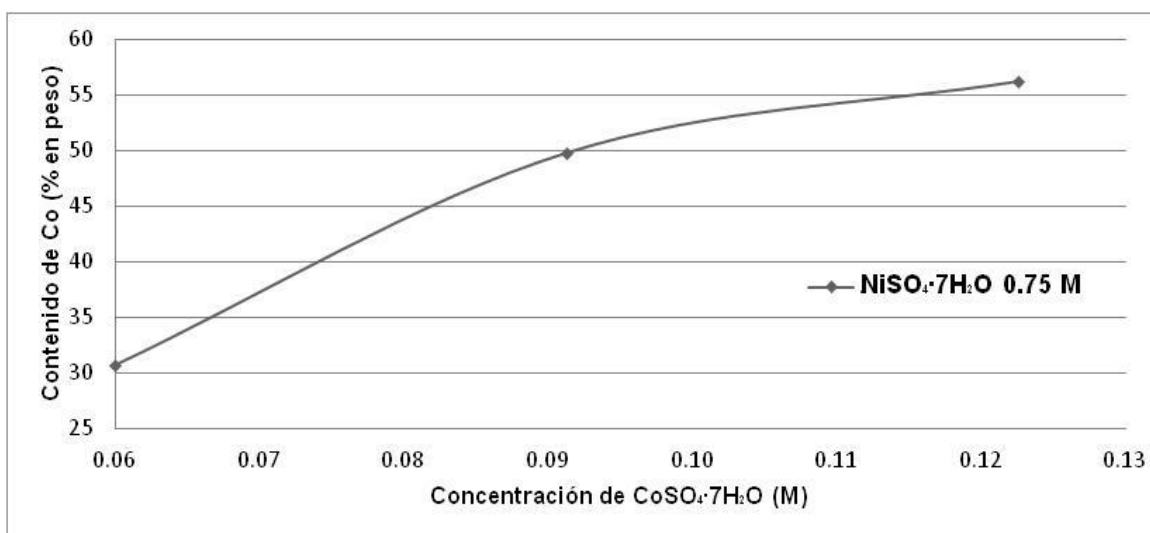
Número de solución	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
2	0.06	0.75	0.25	0.50	0.01	1:12
3	0.09	0.75	0.25	0.50	0.01	1:8
4	0.125	0.75	0.25	0.50	0.01	1:6

Tabla 18. Composición en por ciento en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

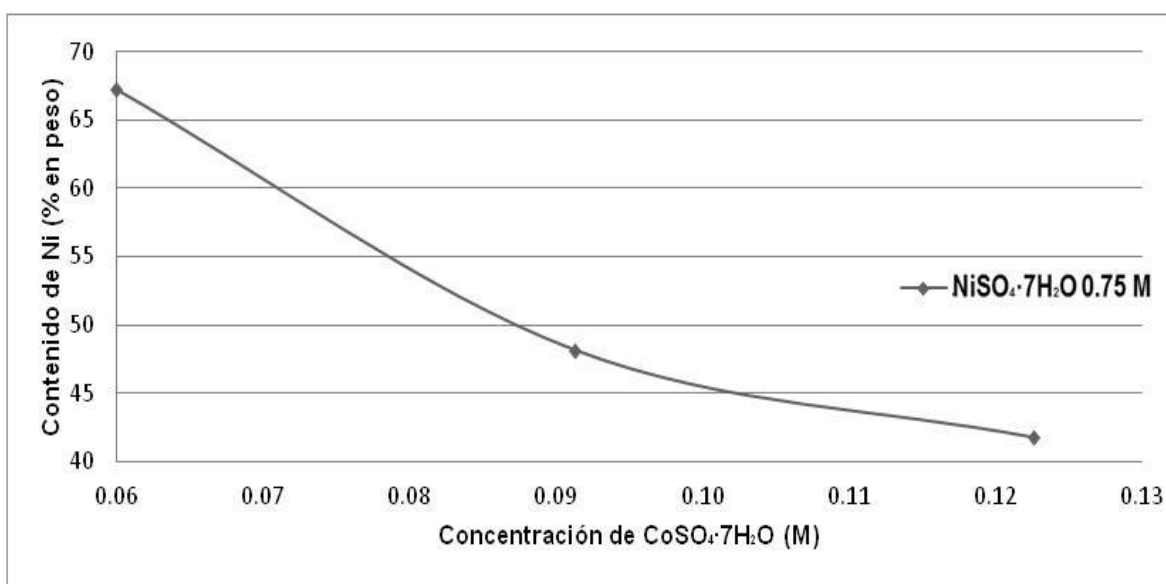
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
2	30.73	67.27	2	100	1:2
3	49.83	48.17	2	100	1:1
4	56.26	41.74	2	100	1:1

Tabla 19. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

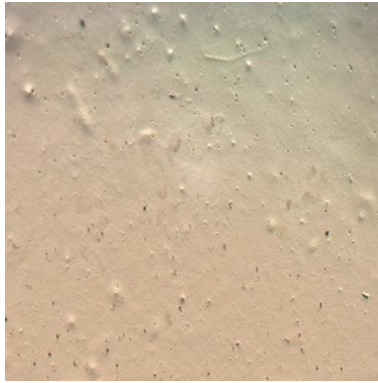
Número de solución	Cantidad de aleación depositada (mg)	Espesor de la película NiCoB (μm)
2	4.00	37.33
3	3.57	17.73
4	4.22	15.87



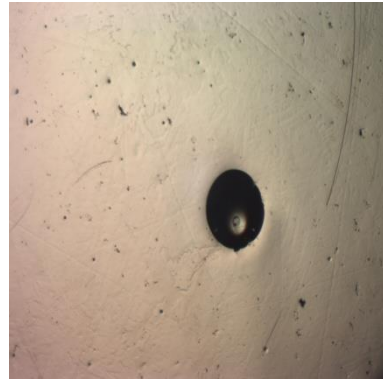
Gráfica 1. Contenido de cobalto en la aleación en función de la concentración de los iones cobalto en el baño electrolítico



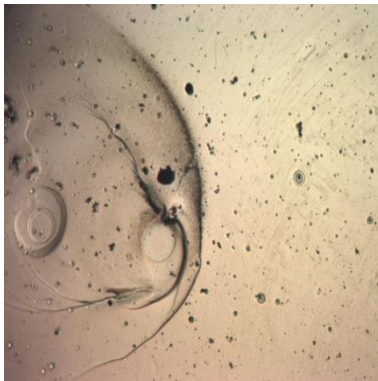
Gráfica 2. Contenido de níquel en la aleación en función de la concentración del ion cobalto en el baño electrolítico



(a)



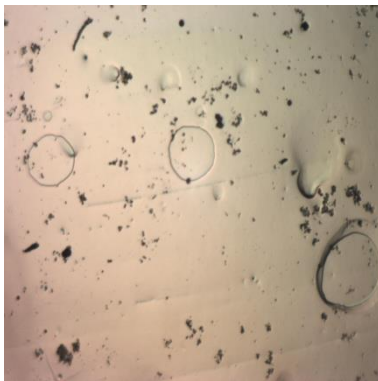
(b)



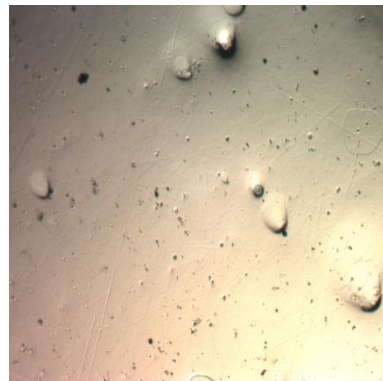
(c)



(d)

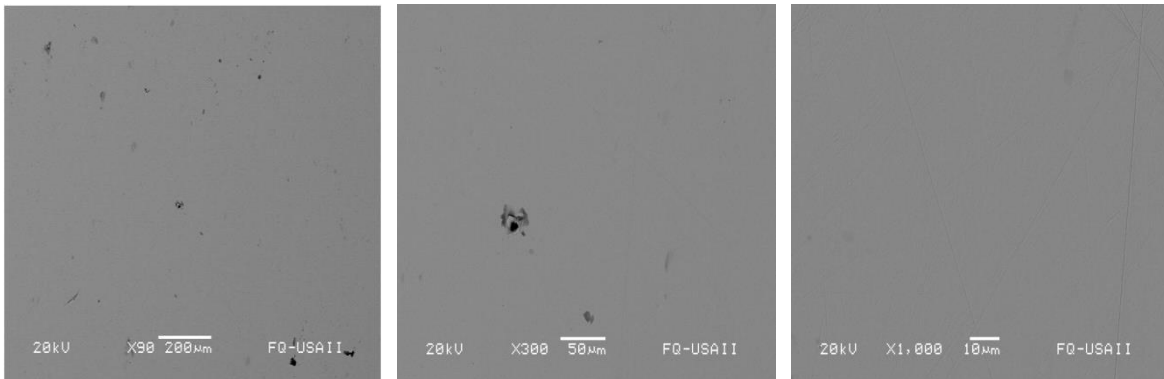


(e)



(f)

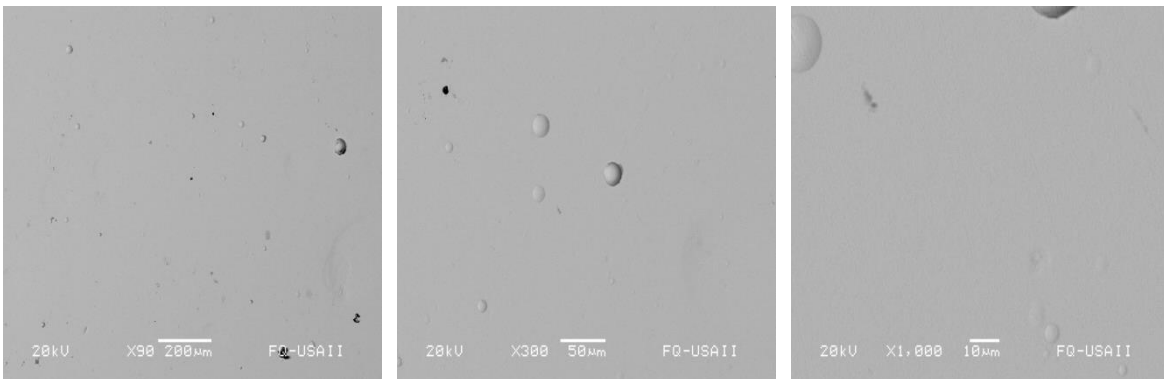
Fotografía 12. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 2; (c) y (d) solución 3; (e) y (f) solución 4; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



(a)

(b)

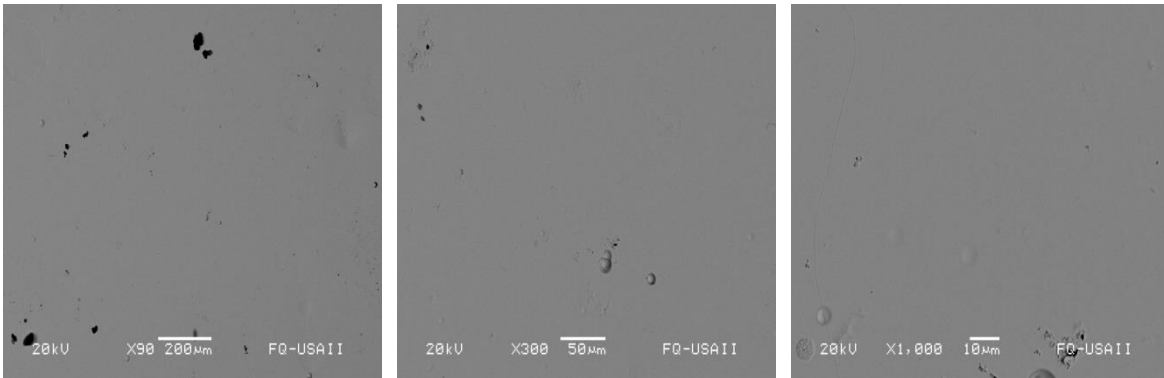
(c)



(d)

(e)

(f)

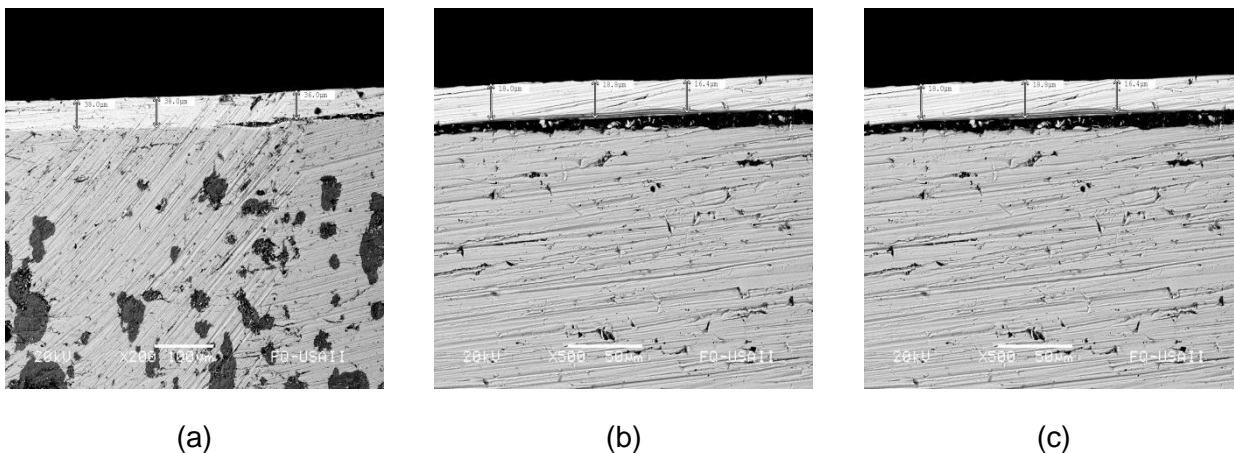


(g)

(h)

(i)

Fotografía 13. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 2; (d), (e) y (f) solución 3; (g), (h) y (i) solución 4.



Fotografía 14. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 2; (b) solución 3; (c) solución 4.

5.7.1.1 Discusión de los resultados del primer grupo con la variación de la concentración de cobalto en el baño

Al observar la tabla 17, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a la de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, fuente principal de níquel, tiene una relación de concentración para la solución 1, 2 y 3, de 1:12, 1:8 y 1:6, respectivamente. Sin embargo, la relación es diferente cuando la aleación se deposita, como se observa en la tabla 18, donde el cobalto tiene un porcentaje mayor al 30 % en la composición de la aleación.

En la aleación obtenida de la solución 2, la relación de cobalto y níquel es 1:2, para el caso de la aleación obtenida de la solución 3, la relación es 1:1 y finalmente para la aleación obtenida de la solución 4, la relación también es 1:1, relaciones que se muestran en la tabla 18. Esto se explica debido a la codepositación inducida por el cobalto y níquel sobre el boro.

Al observar la tabla 18 y la gráfica 1, se aprecia un incremento en el contenido de cobalto en la aleación como consecuencia del incremento en la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico. Lo anterior se explica debido a que, al existir una mayor cantidad de iones de Co, estos inducen el depósito del B para formar boruros de cobalto.

La cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 3.9 mg, con una variación entre 2.6 % y 8.4% respecto al valor promedio. Los valores están registrados en la tabla 19, teniendo para las soluciones 2, 3 y 4 los valores de, 4.00, 3.57 y 4.33 mg, respectivamente.

Sin embargo, el espesor de la película NiCoB obtenida de la solución 2, tiene un espesor de 37.33 μm y para los obtenidos a partir de la solución 3 y 4, el espesor fue de 17.73 μm y 15.87 μm , respectivamente. Estos valores se muestran en la tabla 19 y las micrografías se muestran en la fotografía 13 (a), (b) y (c).

La diferencia en el espesor del depósito obtenido de la aleación 2 se puede explicar debido a que los valores de intensidad de corriente pueden variar de un punto otro en una misma superficie dando espesores locales diferentes en el mismo depósito y, es probable, que se haya capturado una micrografía del espesor en un punto donde la densidad de corriente fue mayor y en consecuencia el crecimiento del depósito fue más grande.

En la fotografía 14 (a), (b) y (c), se observan las micrografías de la cara lateral del cilindro de acero. Las zonas negras son el acero mientras que las zonas grises son de la aleación NiCoB. Esta cantidad de aleación que se depositó en las caras laterales, fue debido a que estuvo en contacto con el electrolito que se filtró entre el acero y el teflón de las puntas de electrodo (cátodo). El problema se corrigió colocando cinta de teflón entre el acero y el teflón.

En la fotografía 14 (b) y (c), se puede observar con mayor claridad la interfase entre el acero y la aleación NiCoB.

Las imágenes capturadas con microscopio metalográfico de la aleación obtenida de la solución 2, fotografía 12 (a) y (b), presentan poros e imperfecciones debido a la presencia de burbujas producidas por el hidrógeno.

Las imágenes capturadas con microscopio metalográfico de la aleación obtenida de la solución 3, fotografía 12 (c) y (d), presentan poros y relieves en forma de remolino, como consecuencia de las rugosidades y las burbujas de hidrógeno.

Las imágenes capturadas con microscopio metalográfico de la aleación obtenida de la solución 4, fotografía 12 (e) y (f), presentan poros e imperfecciones a igual como en los casos anteriores debido a la presencia de hidrógeno naciente.

En todos los casos, se presenta una superficie sin relieves al tacto y de un color amarillo brillante a simple vista, además de no presentar superficie quemadas, las cuales se pueden presentar debido a una concentración en la intensidad de corriente en un punto o zona, según se muestra en la fotografía 12 (a) a la (f).

Este grupo de depósitos presenta una aparente adherencia, pero hace falta realizar las pruebas mecánicas pertinentes para cuantificarlo.

En las imágenes capturadas con MEB se llega a apreciar los poros con una mayor nitidez, llegando a presentar una geometría circular, como se observa en la fotografía 13 (e) con lo cual se confirma que es un poro debido a una burbuja de hidrógeno.

La serie de imágenes capturadas con el MEB muestra únicamente poros en el relieve con un diámetro promedio de 15 μm .

Debido a los resultados obtenidos, los depósitos pueden pasar a una posible fase de estudio con pruebas mecánicas como adherencia y dureza en un trabajo futuro.

5.7.2 Variación de la concentración de cobalto en el segundo grupo

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la concentración de cobalto en el baño del segundo grupo, donde el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 0.95 M y el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0.28 M en todas las pruebas.

En la tabla 20, se muestran los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación. En la tabla 21, se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de la variación de este parámetro, la concentración de cobalto, y en la tabla 22, se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del cobalto en el baño electrolítico.

En las gráficas 3 y 4 se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto (gráfica 3) y níquel (gráfica 4) en la aleación depositada. En la fotografía 15, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico. En la fotografía 16, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último, en la fotografía 17, se muestran las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 20. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

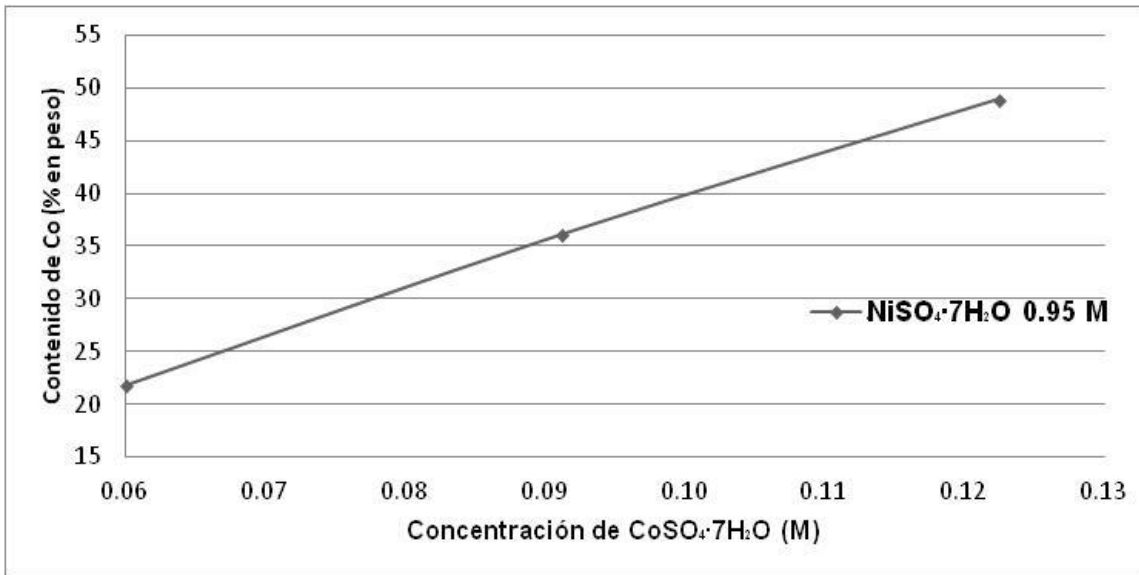
Número de solución	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
5	0.06	0.95	0.28	0.50	0.01	1:16
6	0.09	0.95	0.28	0.50	0.01	1:10
7	0.125	0.95	0.28	0.50	0.01	1:7

Tabla 21. Composición en por ciento en peso de la aleación respecto a la composición del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

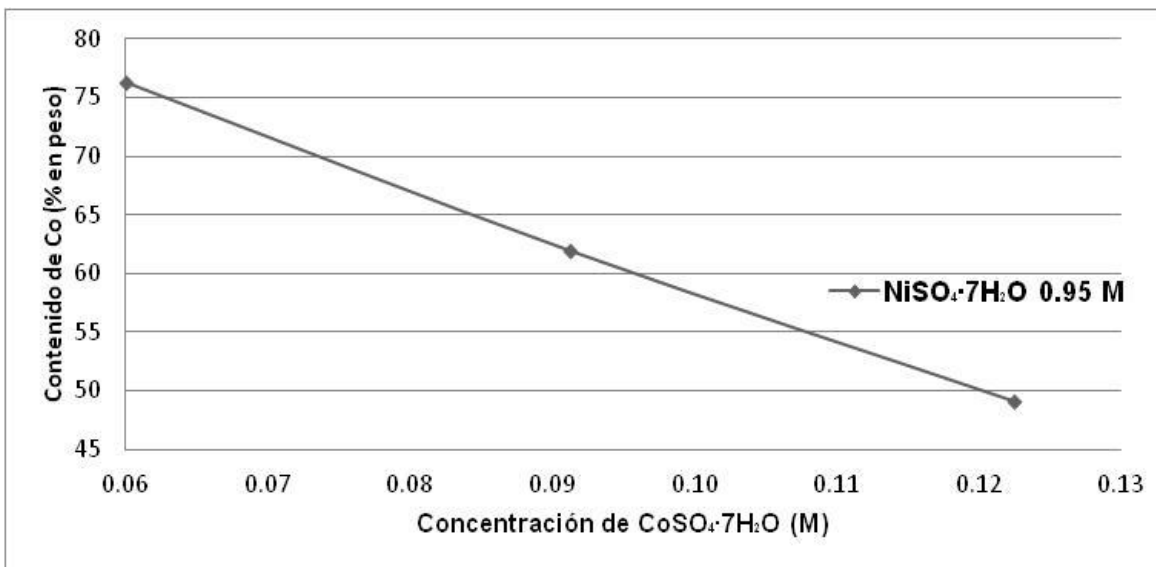
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
5	21.75	76.25	2	100	1:3
6	36.09	61.91	2	100	1:2
7	48.92	49.08	2	100	1:1

Tabla 22. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

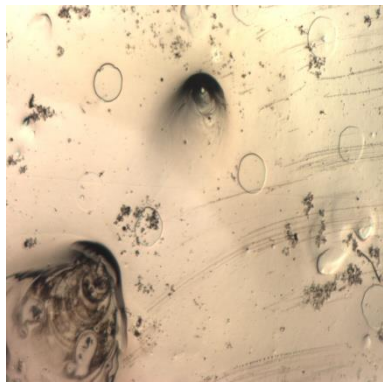
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
5	4.17	35.60
6	4.40	81.85
7	4.30	38.53



Gráfica 3. Contenido de cobalto en la aleación en función de la composición del baño electrolítico.



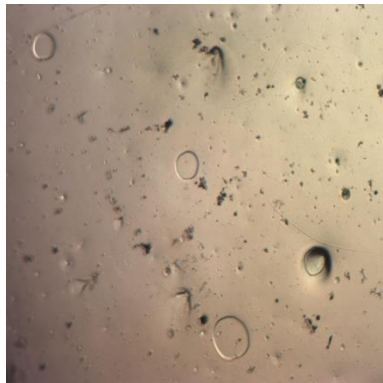
Gráfica 4. Contenido de níquel en la aleación en función de la composición del baño electrolítico



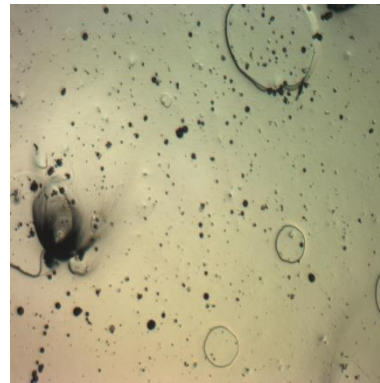
(a)



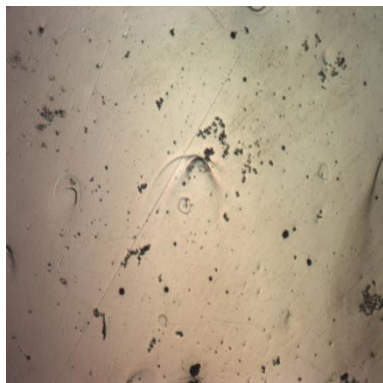
(b)



(c)



(d)

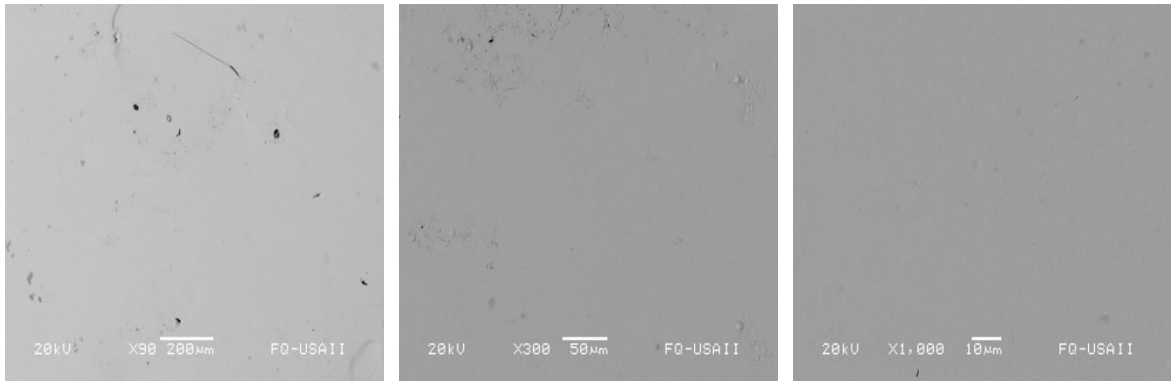


(e)



(f)

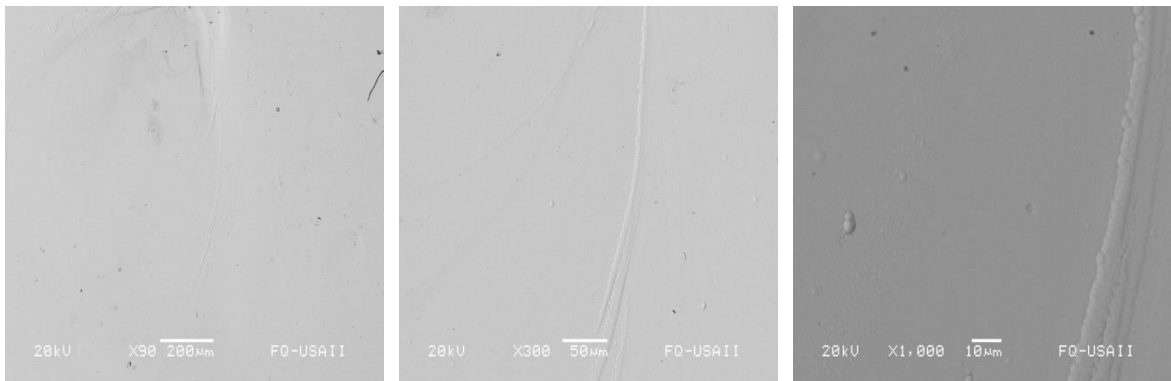
Fotografía 15. Fotografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 5; (c) y (d) solución 6; (e) y (f) solución 7; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



(a)

(b)

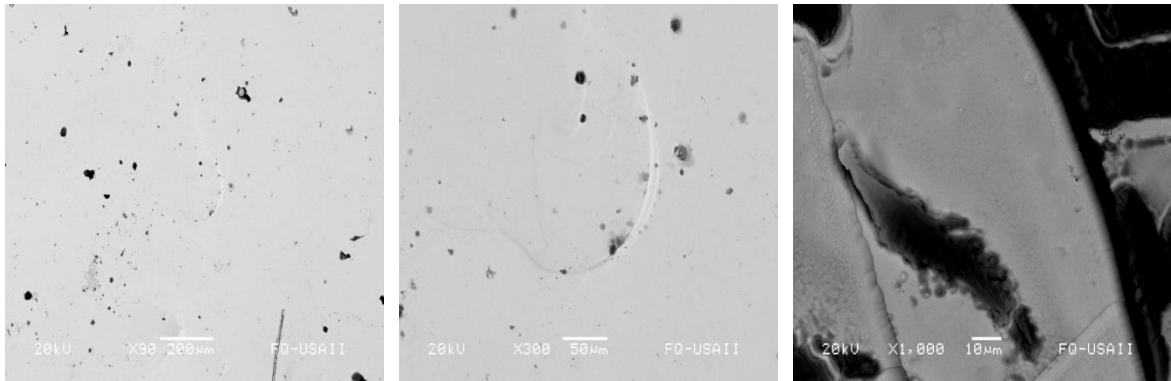
(c)



(d)

(e)

(f)

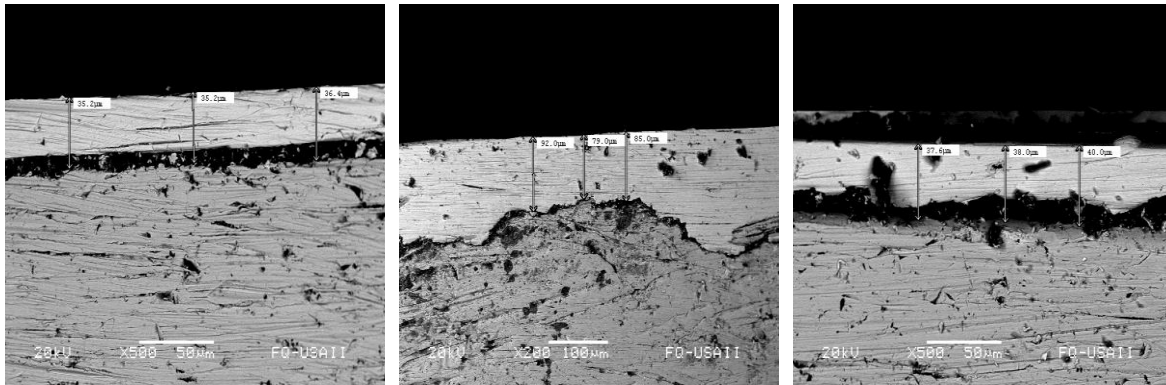


(g)

(h)

(i)

Fotografía 16. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 5; (d), (e) y (f) solución 6; (g), (h) y (i) solución 7.



(a)

(b)

(c)

Fotografía 17. Espesor de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 5; (b) solución 6; (c) solución 7.

5.7.2.1 Discusión de resultados de la variación de la concentración de cobalto en el segundo grupo

Al observar la tabla 20, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a la de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación de concentración para las soluciones 5, 6 y 7, de 1:16, 1:10 y 1:7 respectivamente. Sin embargo, la relación es diferente cuando la aleación se deposita como se muestra en la tabla 21, donde el cobalto tiene un porcentaje mayor al 21 % en la composición de la aleación.

En la aleación obtenida de la solución 5, la relación de cobalto y níquel es 1:3, para el caso de la aleación obtenida de la solución 6, la relación es 1:2 y finalmente para la aleación obtenida de la solución 7, la relación es 1:1, como se presenta en la tabla 21, y esto al igual que en el caso anterior se explica debido a la codepositación inducida por el cobalto y el níquel sobre el boro.

Al observar la tabla 3 y la gráfica 3, se aprecia un incremento en el contenido de cobalto en la aleación como consecuencia de un incremento en la sal de Co en el baño electrolítico, exactamente como pasó en el primer grupo del punto 8.7.1.

La cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 4.3 mg, con una variación entre 2.3 % y 3% respecto al valor promedio. Los valores están registrados en la tabla 22, teniendo para las soluciones 5, 6 y 7 los valores de 4.17, 4.4 y 4.3 mg, respectivamente.

Sin embargo, el espesor de la película NiCoB obtenido de la solución 6 tiene un espesor de 81.85 μm y para las soluciones 5 y 7 fueron de 35.60 μm y 38.53 μm respectivamente. Estos valores se muestran en la tabla 22.

La diferencia que existe en el espesor de la aleación obtenida de la solución 6 con respecto a los otros espesores de los otros depósitos de este grupo, se explica debido a que existió un valor de intensidad de corriente dado en una menor área de depósito que hizo que tuviera un mayor crecimiento el depósito otorgando un espesor cuyo valor fue mayor.

Las imágenes capturadas para la aleación obtenida de la solución 5, fotografía 15 (a) y (b) presentan pequeños poros debido a las imperfecciones de la superficie, impurezas del electrolito y poros debido al hidrógeno formado.

La imagen capturada para la aleación obtenida de la solución 6, fotografía 15 (c) presenta poros debido al hidrógeno, los cuales tienen la característica de ser circulares. Sin embargo, existen otros defectos que presentan una forma irregular, visiblemente más grandes que los formados por las burbujas de hidrógeno, según se muestra en la fotografía 15 (d).

Las imágenes capturadas con microscopio metalográfico de la aleación obtenida de la solución 7, en la fotografía 15(e) y 15(f), presentan poros e imperfecciones, los cuales tienen un origen en el hidrógeno atrapado en la superficie del cátodo.

En todos los casos se presenta una superficie sin relieves al tacto y de un color amarillo brillante, además de no presentar superficie quemada, según se observa en las fotografías 15 (a) a 15 (f).

Este grupo de depósitos presenta una aparente buena adherencia, pero hace falta realizar las pruebas mecánicas pertinentes para cuantificarlo.

En las imágenes que fueron analizadas con MEB, como se muestra en las fotografías 16(a) a 16(i), se llega a apreciar los relieves que tienen los depósitos así como las líneas de crecimiento y las huellas dejadas por las burbujas de hidrogeno (huecos circulares).

Debido a los resultados obtenidos, los depósitos pueden pasar a una posible fase de estudio con pruebas mecánicas como adherencia y dureza en un trabajo futuro.

5.7.3 Variación de la concentración de cobalto en el tercer grupo

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la concentración en el baño, 3^{er} grupo, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 1.14 M y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de 0.31 M en todas las pruebas.

En la tabla 23 se muestra los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación, en la tabla 24 se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de varia este parámetro y en la tabla 25 se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En las gráficas 5 y 6 se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto (gráfica 5) y níquel (gráfica 6) en la aleación depositada, en la fotografía 18, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico, en la fotografía 19, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último en la fotografía 20, se muestra las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 23. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

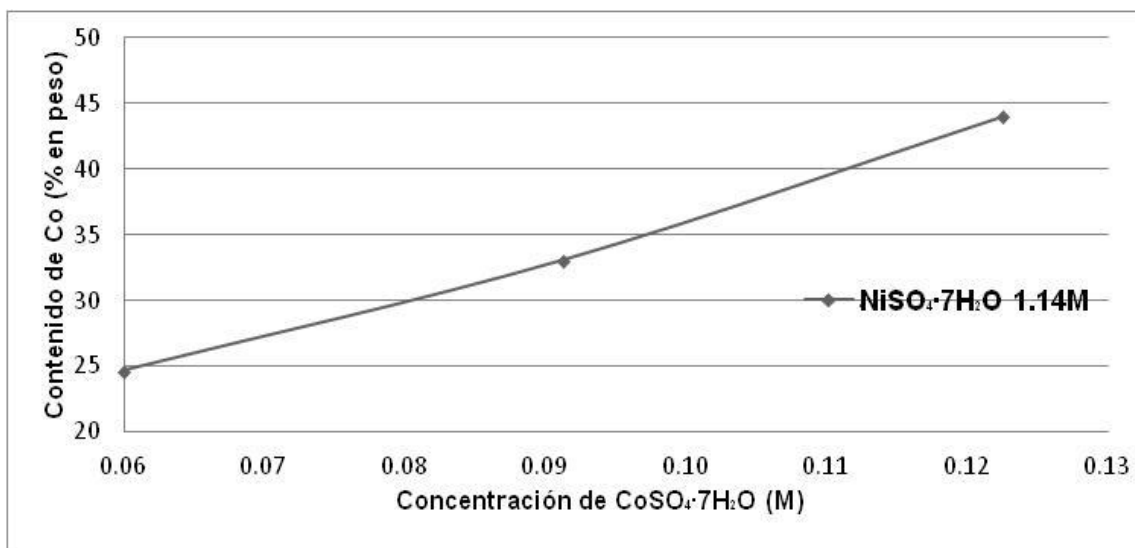
Número de solución	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
8	0.06	1.14	0.31	0.50	0.01	1:19
9	0.09	1.14	0.31	0.50	0.01	1:13
10	0.125	1.14	0.31	0.50	0.01	1:9

Tabla 24. Composición en porcentaje en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

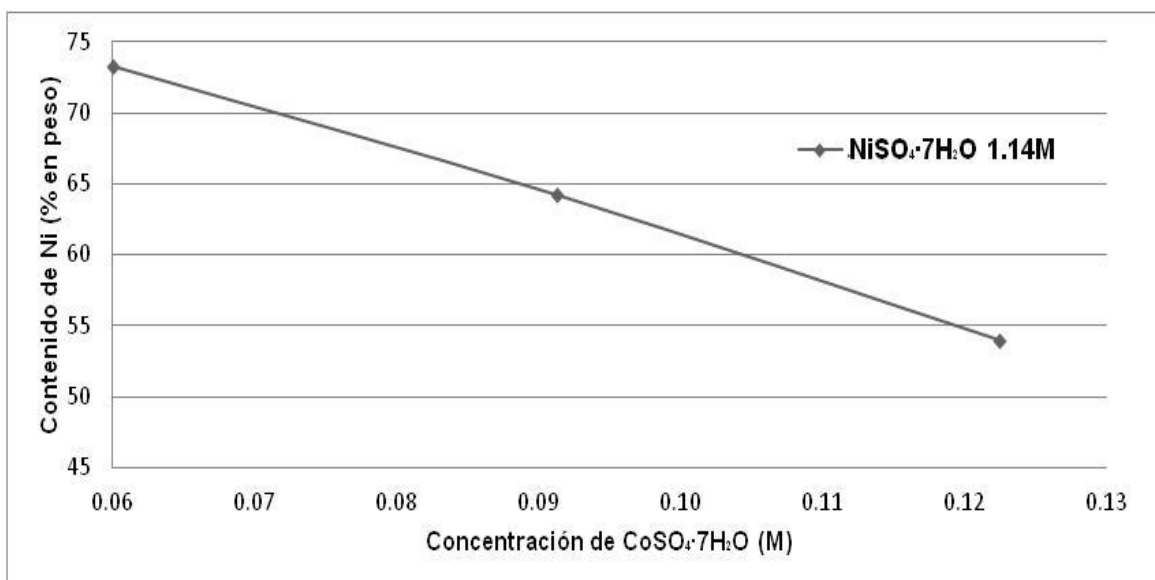
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
8	24.70	73.30	2	100	1:3
9	33.12	64.23	2	99	1:2
10	44.05	53.95	2	100	1:1

Tabla 25. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

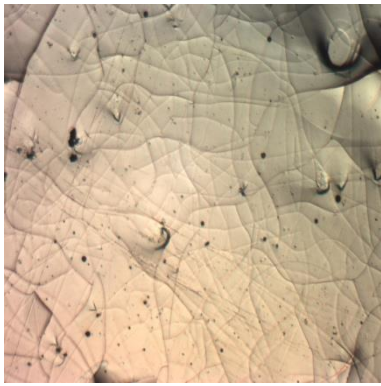
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
8	4.17	29.00
9	4.45	26.17
10	4.73	17.67



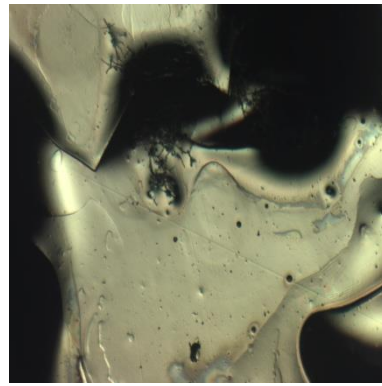
Gráfica 5. Contenido de cobalto en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



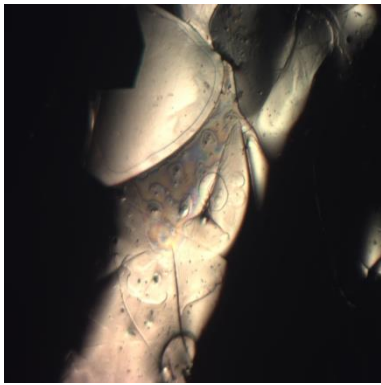
Gráfica 6. Contenido de níquel en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



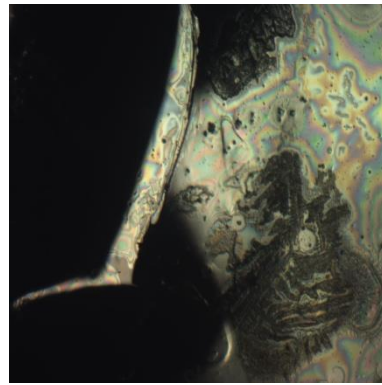
(a)



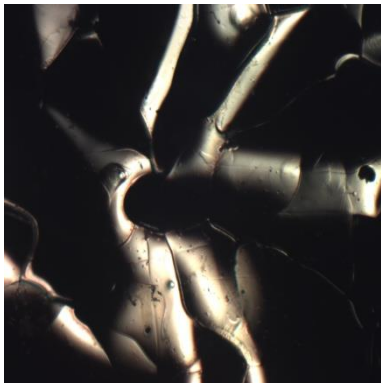
(b)



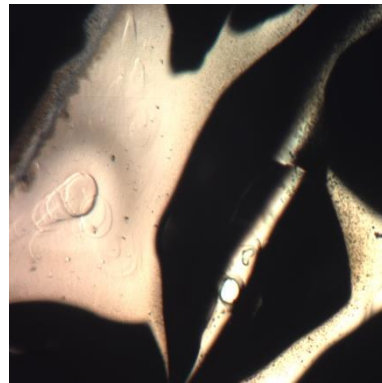
(c)



(d)



(e)

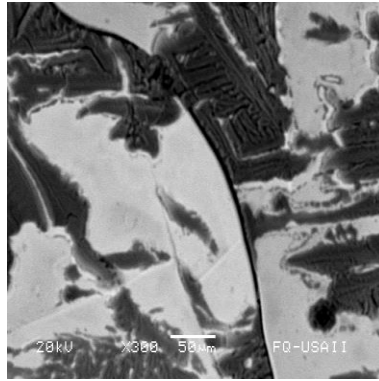


(f)

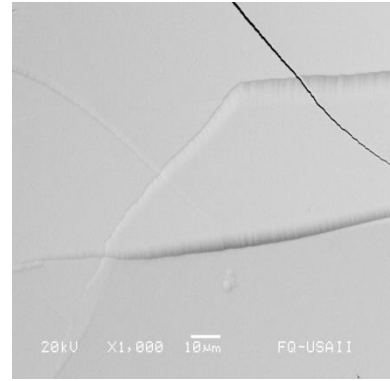
Fotografía 18 Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 8; (c) y (d) solución 9; (e) y (f) solución 10; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



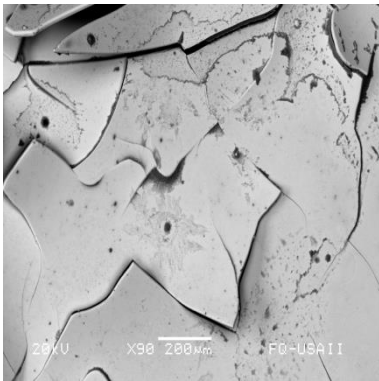
(a)



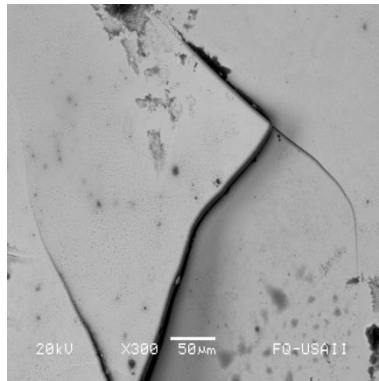
(b)



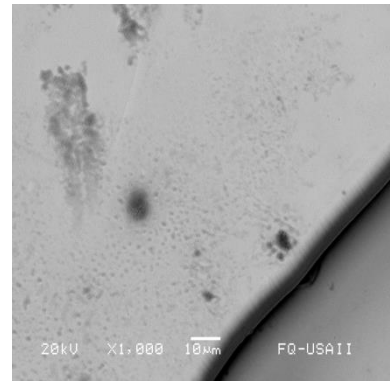
(c)



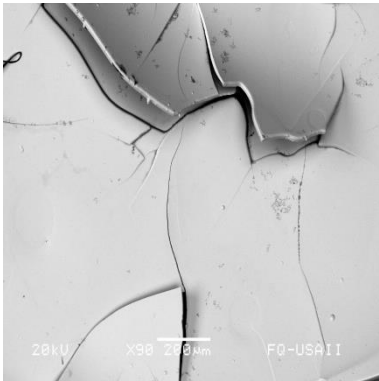
(d)



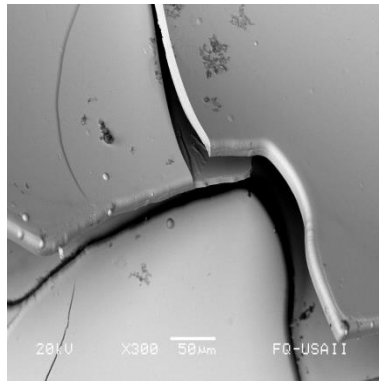
(e)



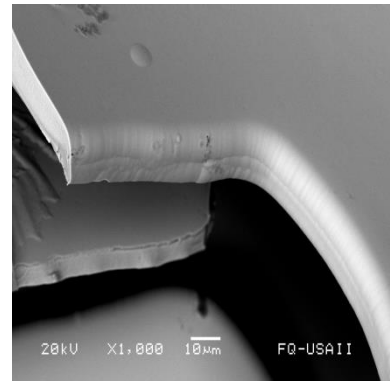
(f)



(g)

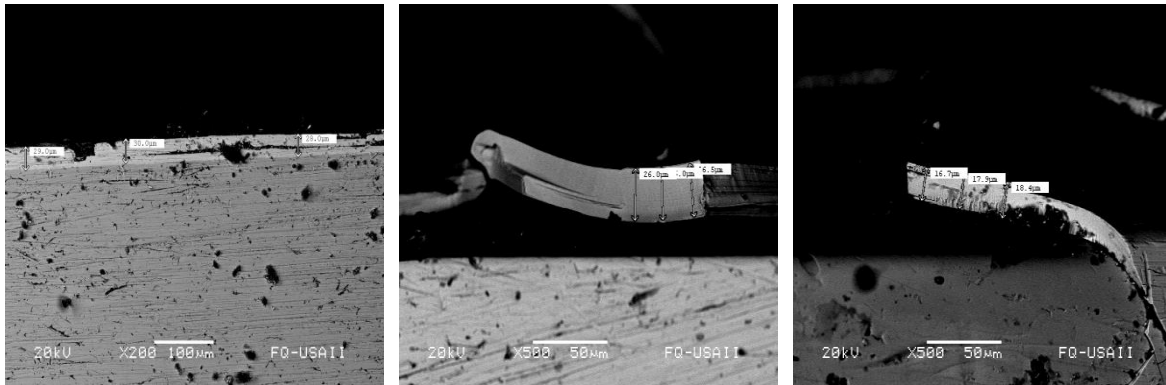


(h)



(i)

Fotografía 19. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 8; (d), (e) y (f) solución 9; (g), (h) y (i) solución 10.



(a)

(b)

(c)

Fotografía 20. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 8; (b) solución 9; (c) solución 10.

5.7.3.1 Discusión de resultados variación de la concentración de cobalto en el baño en el tercer grupo

Al observar la tabla 23, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a la de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación de concentración para la solución 8,9 y 10, de 1:19, 1:13 y 1:9 respectivamente, Sin embargo como en el primer y segundo grupo, la relación de Co/Ni es diferente cuando los iones de deposita, como se observa en la tabla 25, donde el cobalto tiene un porcentaje mayor al 24 % en la composición de la aleación.

En la aleación obtenida en la solución 8, la relación de cobalto y níquel es 1:3, para el caso de la aleación obtenida de la la solución 9, la relación es 1:2 y finalmente para la para la aleación obtenida de la solución 10, la relación es 1:1, valores que se muestran en la tabla 24.

Al apreciar la tabla 24 y la gráfica 5, se observa un incremento en el contenido de cobalto en la aleación como consecuencia del incremento en la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico, se explica debido a que al existir una mayor cantidad de iones de Co estos inducen el depósito del B para formar boruros de cobalto.

La cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 4.4 mg con una variación entre 1.1 y 7.5 % respecto al valor promedio. Los valores están registrados en la tabla 25, teniendo para las soluciones 8, 9 y 10 los valores de, 4.17, 4.45 y 4.73 mg respectivamente.

Sin embargo, el espesor de la película NiCoB obtenido de la solución 10, tiene un espesor de 17.67 μm y para los obtenidos a partir de la solución 8 y 9 fueron de 29.00,

26.17 μm respectivamente. Estos valores se muestran en la tabla 25 y las micrografías se muestran en la fotografía 10 (a), (b) y (c).

La variación en los espesores se puede explicar debido a que la medición se realizó sobre depósitos los cuales sufrieron fracturas como consecuencia de una alta concentración de esfuerzos, en consecuencia la medición no es sobre una superficie homogénea, fotografía 20 (a), (b) y (c).

En las imágenes obtenidas con microscopio metalográfico se observan depósitos fracturados 18 (a) a la (f), como consecuencia de los esfuerzos internos que tiene la aleación, haciéndola quebradiza, característica que no se desea en un recubrimiento, el cual tiene como finalidad proteger una superficie cubriéndola de manera homogénea.

En la aleación obtenida de la solución 8 se observa un depósito con superficie quebradiza, fotografía 18 (a) y con pliegues pronunciados, fotografía 18 (b), lo que indica que en esta concentración se encuentra el límite en el cual el depósito pasa ser homogéneo a ser quebradizo.

En la fotografía 18 (a) y 18 (b) las zonas amarillas son la aleación depositada sobre el acero, y las zonas negras son el recubrimiento desprendido de la superficie y como consecuencia no pueden ser capturadas por el microscopio metalográfico.

Las aleaciones obtenidas de las soluciones 9 y 10, fotografías 18 (c) a 18 (f), presentan poca adherencia y mostrando una superficie con aspecto quebradizo como consecuencia de los altos niveles de esfuerzo interno debido a la concentración de níquel que esta fase de experimentación se encuentra en el límite superior de concentración recomendado en la literatura.

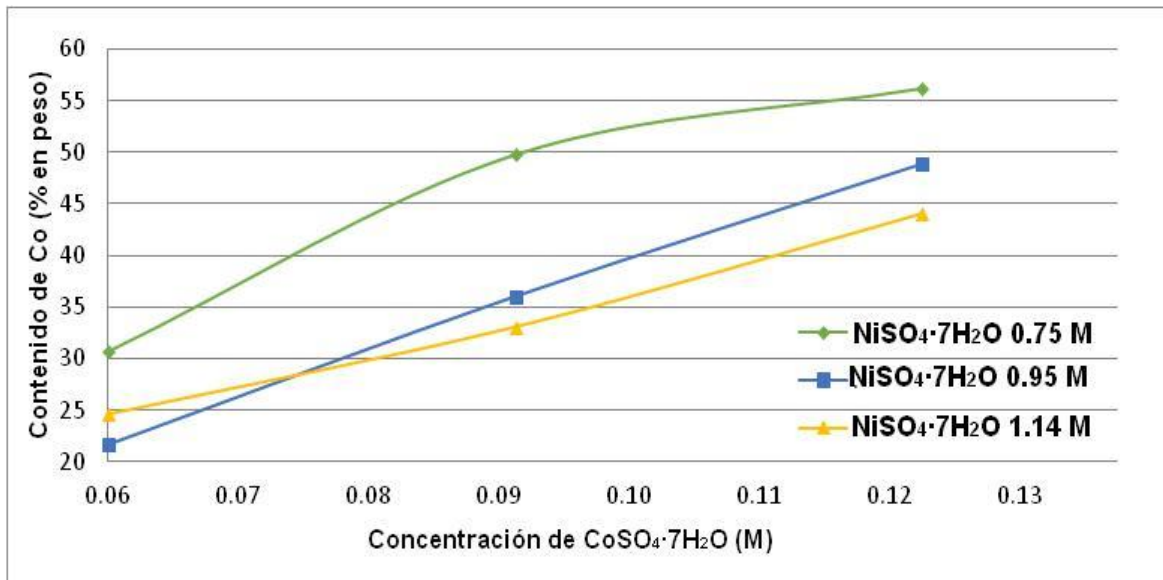
En las microfotografías capturadas con MEB de la aleación 8, fotografías 19 (a) a 19 (c), se aprecia la falta de adherencia de los depósitos, a diferencia de los depósitos con las soluciones del 1^{er} y 2^{do} grupo.

En la aleación obtenida de la solución 10, fotografía 19 (g), se aprecia como el depósito se fracturó y posteriormente se desprendió, este depósito crece de manera ordenada y en capas, esto se puede inferir debido a que la fractura propaga a la mitad del depósito, partiéndolo a la mitad.

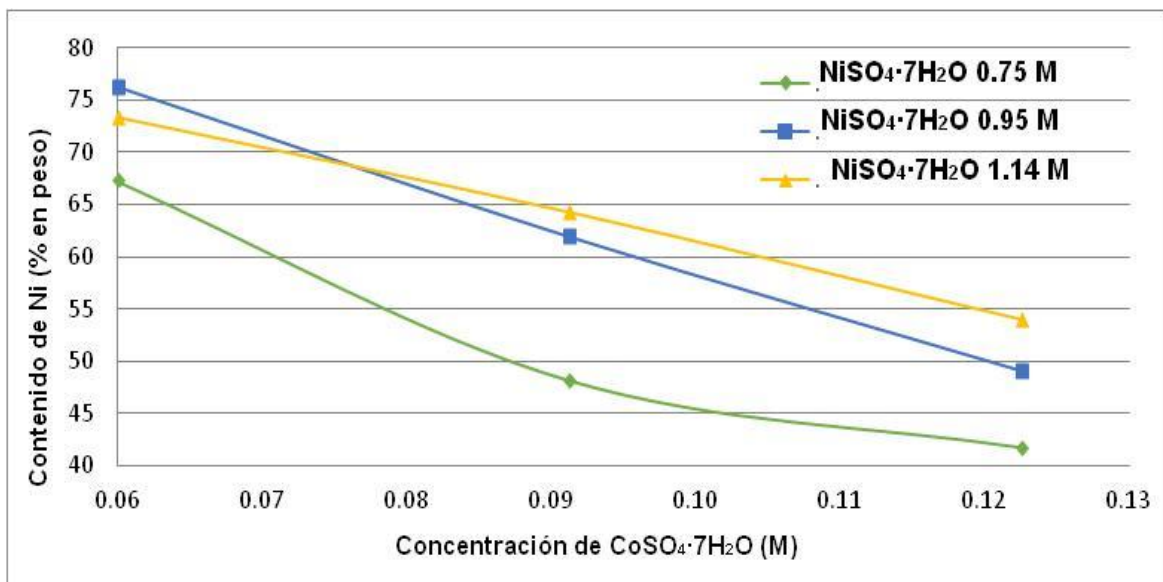
Con estos valores de concentración, la nivelación del baño no es aceptable.

Debido a que los depósitos se fracturaron y se desprendieron parcialmente de la superficie, los depósitos obtenidos con concentraciones con un valor mayor 1.14 no pueden pasar a una posible fase de estudio con pruebas mecánicas como adherencia y dureza en un trabajo futuro

5.7.4 Comparación de los tres grupos con concentración de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ constante



Gráfica 7. Comparación de la variación de contenido de cobalto en la aleación usando diferentes concentraciones de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico



Gráfica 8. Comparación de la variación de contenido de níquel usando diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico

En las gráficas 7 y 8 se comparan el contenido de níquel y cobalto en los tres grupos, como se puede observar al usar concentraciones de entre 0.75 y 0.95 M de $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ existe una diferencia considerable en contenido de níquel en la aleación. Sin embargo, al usar un valor de 1.14 M el incremento del contenido de níquel se incrementa en menor proporción y volviendo quebradizo al depósito.

5.7.5 Variación de la concentración de níquel en el baño

Se realizaron 11 experiencias a diferentes valores de concentración molar de iones níquel y de iones cobalto (ver la tabla 5). Para el caso particular de los iones cobalto, se agregó la sal de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con diferente valor de concentración molar. Se nombraron tres grupos diferentes de experiencias según los valores de concentración molar constante de dicha sal. Las concentraciones constantes de cada grupo son:

- ✓ Primer Grupo (0.06 M de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Segundo Grupo (0.09 M de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ Tercer Grupo (0.125 M de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

Estos valores se definieron dentro de un intervalo de concentración conocido como adecuado este tipo de depósito.

En cada grupo se varió la concentración de iones níquel agregándolo como la sales de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Los valores de concentración de fueron para el $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.75, 0.95 y 1.14 M y para el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fueron 0.25, 0.28 y 0.31 M.

Las 11 experiencias se hicieron por triplicado para un total de 33 experimentos, con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de los experimentos.

Para alcanzar el dominio de la técnica, eliminar fugas, controlar correctamente la temperatura, asegurar el contacto de corriente entre el cátodo y la fuente de alimentación y la programación correcta del programa de medición (software), se realizaron al principio alrededor de otras 50 experiencias que no se mencionan en este trabajo.

5.7.6 Variación de la concentración de níquel en el baño en el primer grupo

A continuación, se presentan los resultados de depósito obtenidos variando la concentración de níquel en el baño el primer grupo en donde $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 0.06 M

En la tabla 26, se muestra los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación, en la tabla 27, se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de varia este parámetro y en la tabla 28, se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En las gráficas 7 y 8 se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto (gráfica 7) y níquel (gráfica 8) en la aleación depositada, en la fotografía 21, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico.

En la fotografía 22, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB. Por último, en la fotografía 23, se muestran las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 26. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

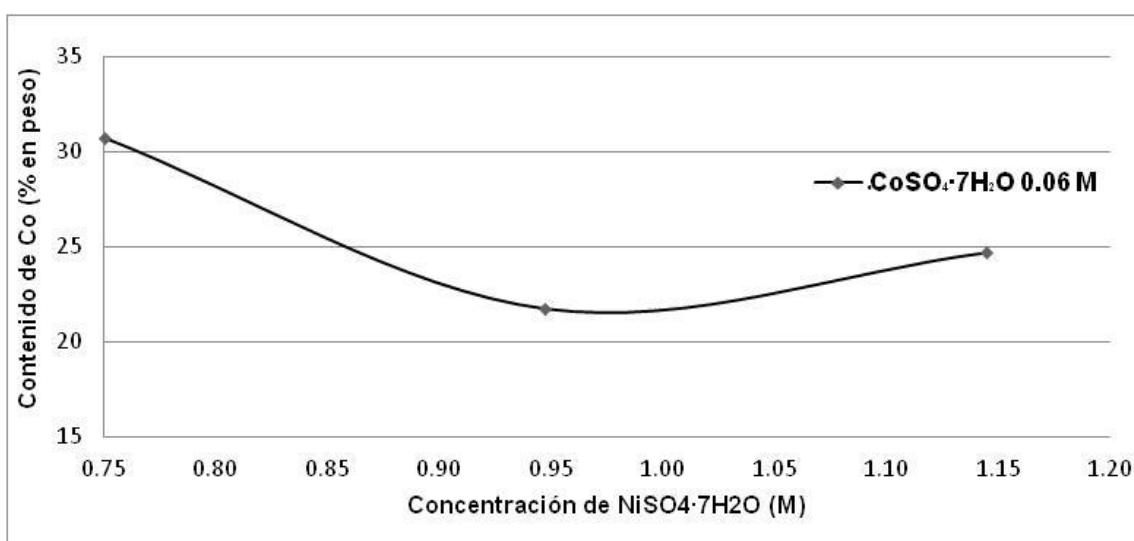
Número de solución	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
2	0.75	0.25	0.06	0.50	0.01	1:12
5	0.95	0.28	0.06	0.50	0.01	1:16
8	1.14	0.31	0.06	0.50	0.01	1:19

Tabla 27. Composición en porcentaje en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

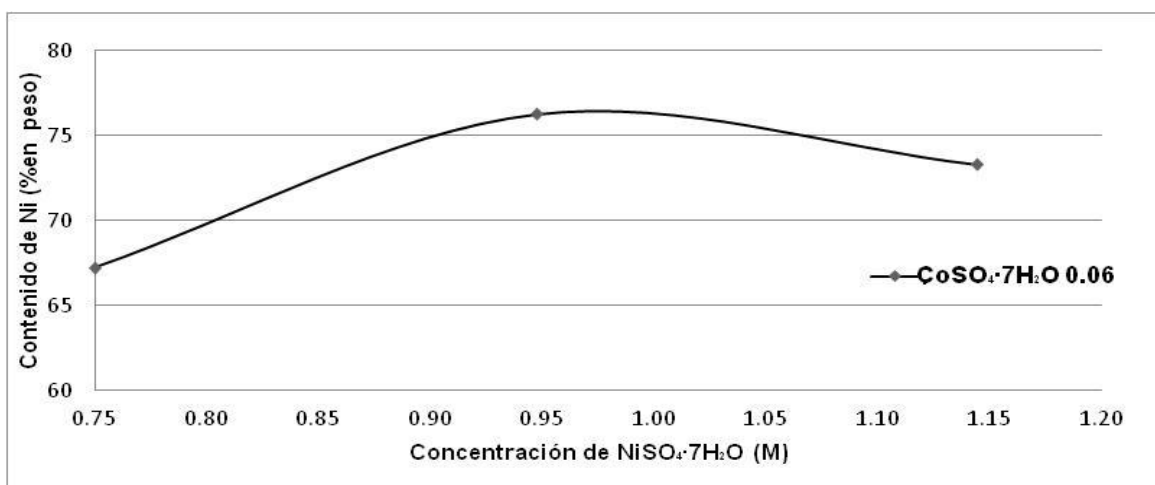
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
2	30.73	67.27	2	100	1:2
5	21.75	76.25	2	100	1:3
8	24.70	73.30	2	100	1:3

Tabla 28. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

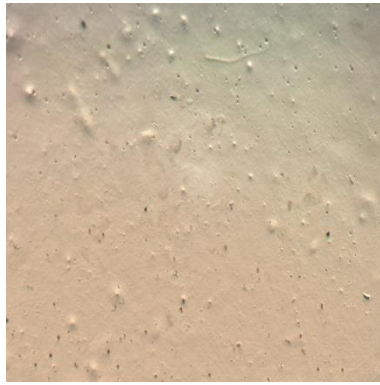
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
2	4.00	37.33
5	4.17	35.60
8	4.17	29.00



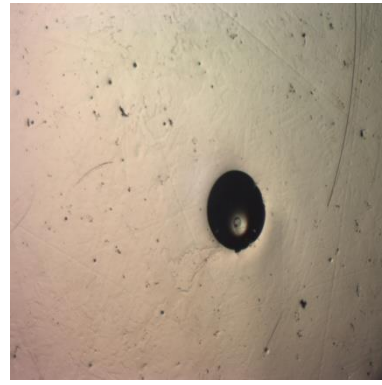
Gráfica 9. Contenido de cobalto en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico



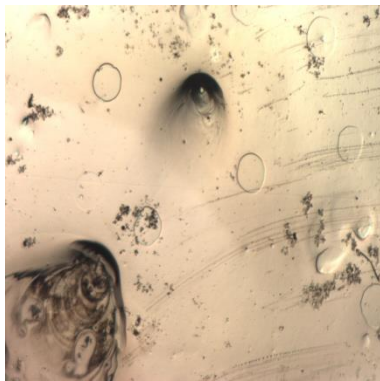
Gráfica 10. Contenido de níquel en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



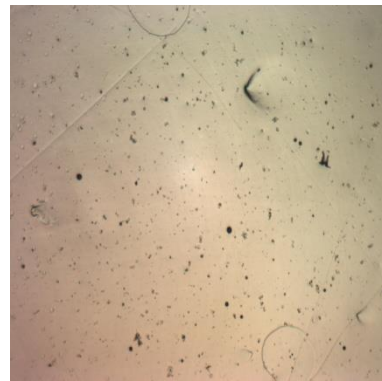
(a)



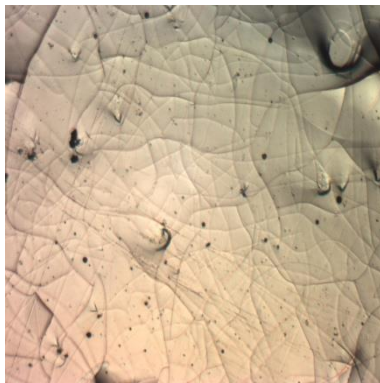
(b)



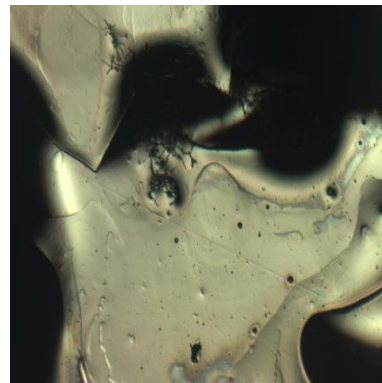
(c)



(d)

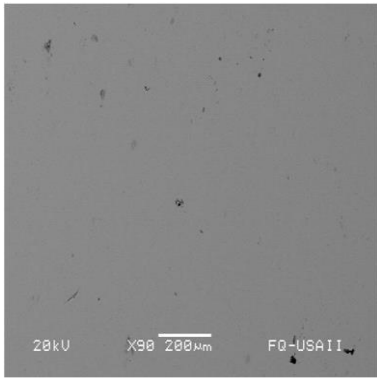


(e)

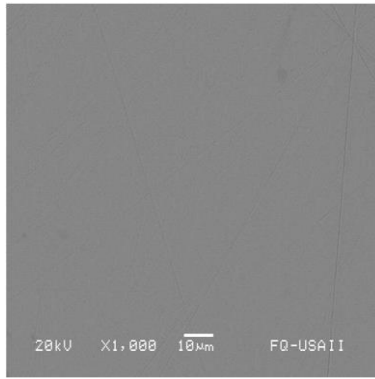


(f)

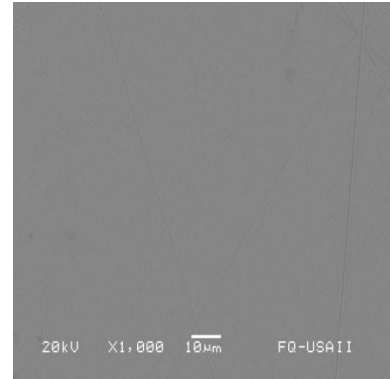
Fotografía 21. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 2; (c) y (d) solución 5; (e) y (f) solución 8; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



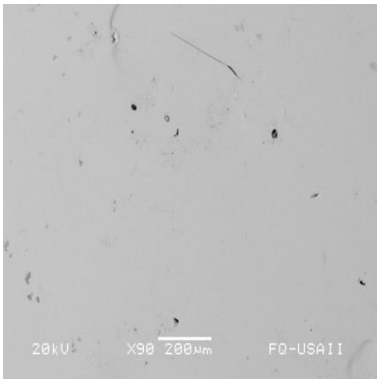
(a)



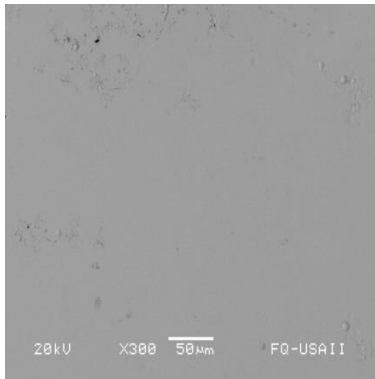
(b)



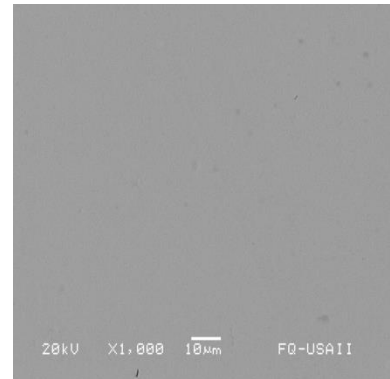
(c)



(d)



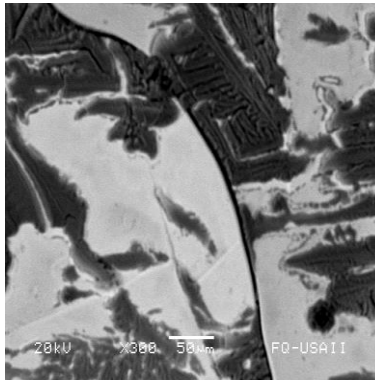
(e)



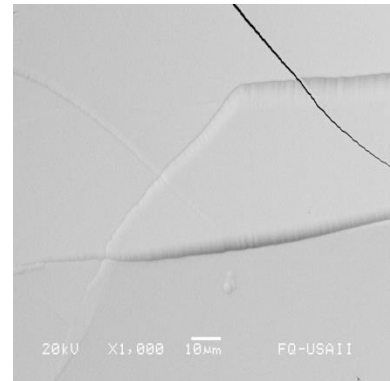
(f)



(g)

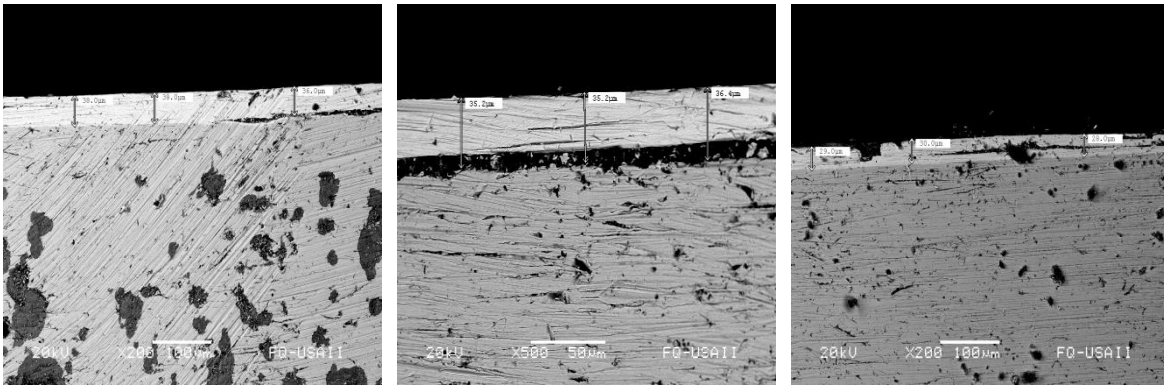


(h)



(i)

Fotografía 22. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 2; (d), (e) y (f) solución 5; (g), (h) y (i) solución 8.



(a)

(b)

(c)

Fotografía 23. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 2; (b) solución 5; (c) solución 8.

5.7.6.1 Discusión de los resultados de la variación de la concentración de níquel en el baño en el primer grupo

Al observar la tabla 26, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación para la solución 2, 5 y 8, de 1:12, 1:16 y 1:19 respectivamente, mientras que cuando se depositan tienen una relación de 1:2, 1:3, y 1:3, como se observa en la tabla 27, para las aleaciones obtenidas con las soluciones 5, 8 y 9 respectivamente.

El contenido de cobalto en la aleación se mantiene en un intervalo de entre 30 y 21 % en peso, tabla 27; aún cuando la concentración de níquel es hasta 19 veces mayor, con lo que se puede inferir que la deposición se lleva de manera conjunta entre los 2 metales y la concentración de Ni es necesaria para que el baño este saturado y favorezca el depósito.

El comportamiento del contenido de níquel se observa en la gráfica 10, alcanzando un máximo usando la concentración de la solución 5, para volver a decaer aumentando el contenido de níquel, concentración solución 8.

Con respecto a la cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 4.1 mg con una variación entre 1.7 y 2.3 % con respecto al valor promedio, los valores están registrados en la tabla 28, teniendo para las soluciones 5,6 y 7 los siguientes valores, 4, 4.17 y 4.17 mg respectivamente.

Los espesores de los depósitos tienen espesores diferentes, cuyos valores son 37.33 μm , 38.6 μm y 29 μm para la solución 2, 5 y 8 respectivamente, registrados en la tabla 28, la diferencia se puede explicar debido a la diferencia en la distribución de corriente en la superficie del cátodo.

La aleación obtenida de la solución 8 no presenta una adherencia adecuada como se puede observar en la fotografía 22 (g) y (h), donde el depósito está fracturado debido a la concentración de esfuerzos de la aleación, como consecuencia de la alta concentración de iones de níquel.

5.7.7 Variación de la concentración de níquel en el baño en el segundo grupo

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la concentración en el baño del segundo grupo, en donde $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 0.09 M

En la tabla 29, se muestran los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación, en la tabla 30 se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de variar este parámetro y en la tabla 31 se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En las gráficas 9 y 10, se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto (gráfica 9) y níquel (gráfica 10) en la aleación depositada, en la fotografía 24, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico. En la fotografía 25, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último en la fotografía 26, igualmente se muestra las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 29. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

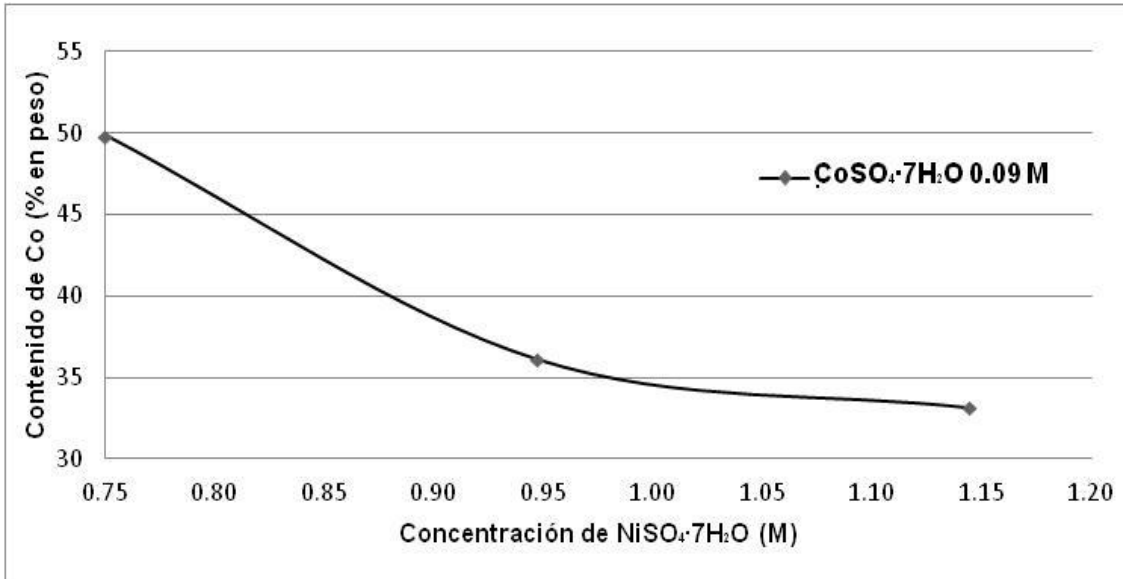
Número de solución	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
3	0.75	0.25	0.09	0.50	0.01	1:8
6	0.95	0.28	0.09	0.50	0.01	1:10
9	1.14	0.31	0.09	0.50	0.01	1:13

Tabla 30. Composición en por ciento en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

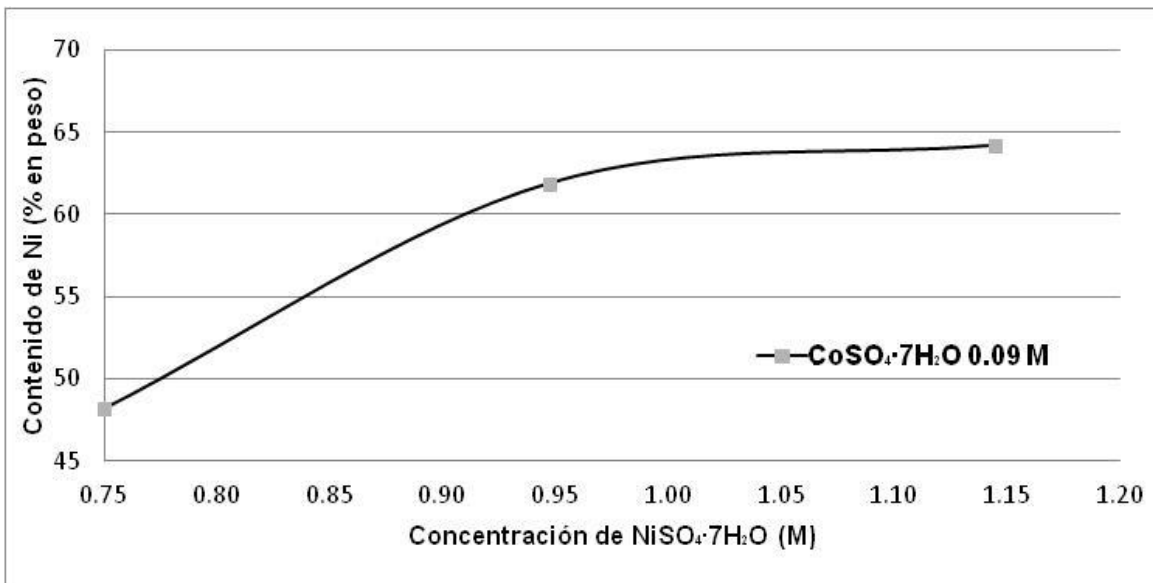
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
3	49.83	48.17	2	100	1:1
6	36.09	61.91	2	100	1:2
9	33.12	64.23	2	99	1:2

Tabla 31 Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

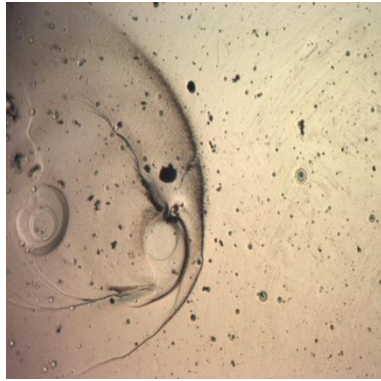
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
3	3.57	17.73
6	4.40	81.85
9	4.45	26.17



Gráfica 11. Contenido de cobalto en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



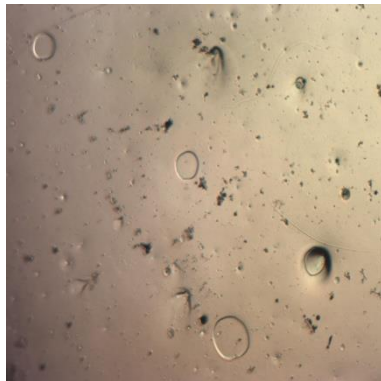
Gráfica 12. Contenido de níquel en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



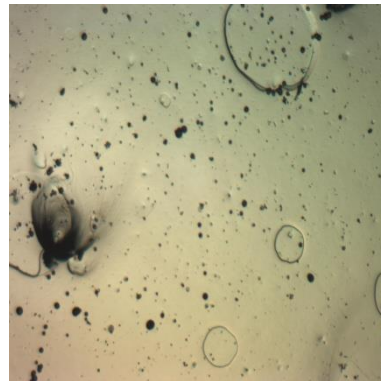
(a)



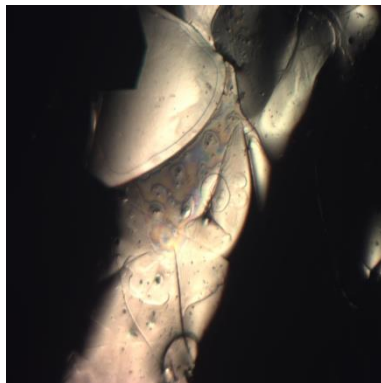
(b)



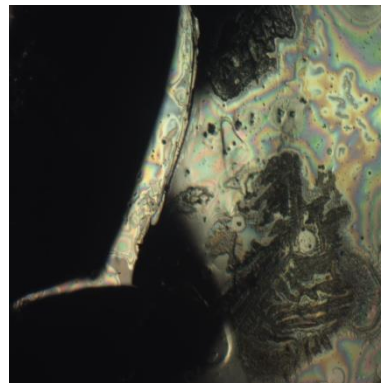
(c)



(d)

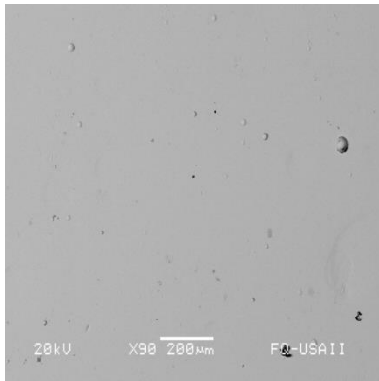


(e)

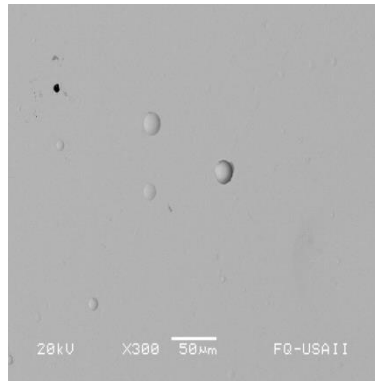


(f)

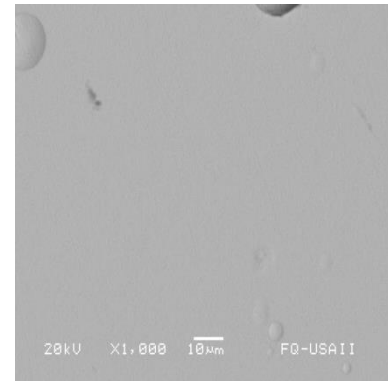
Fotografía 24. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 3; (c) y (d) solución 6; (e) y (f) solución 9; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



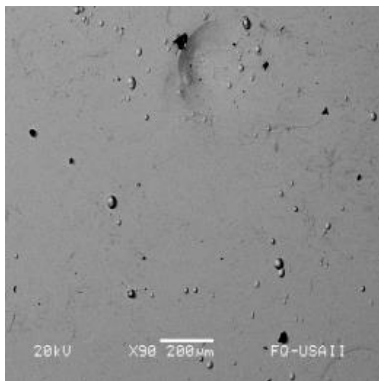
(a)



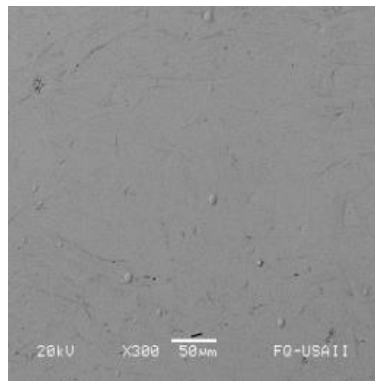
(b)



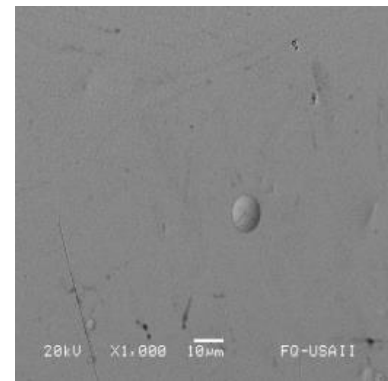
(c)



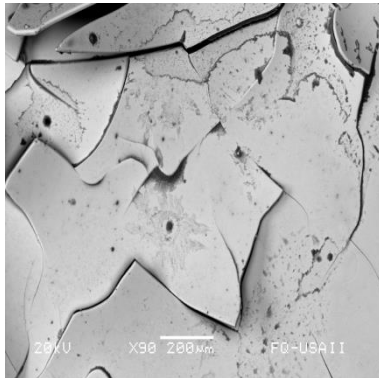
(d)



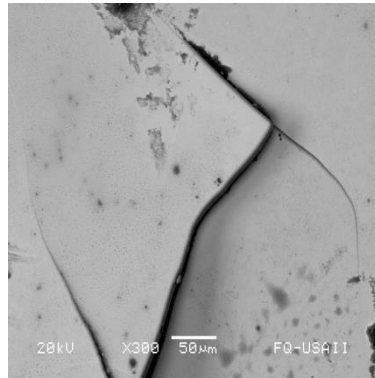
(e)



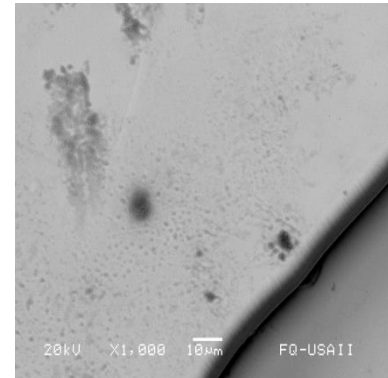
(f)



(g)

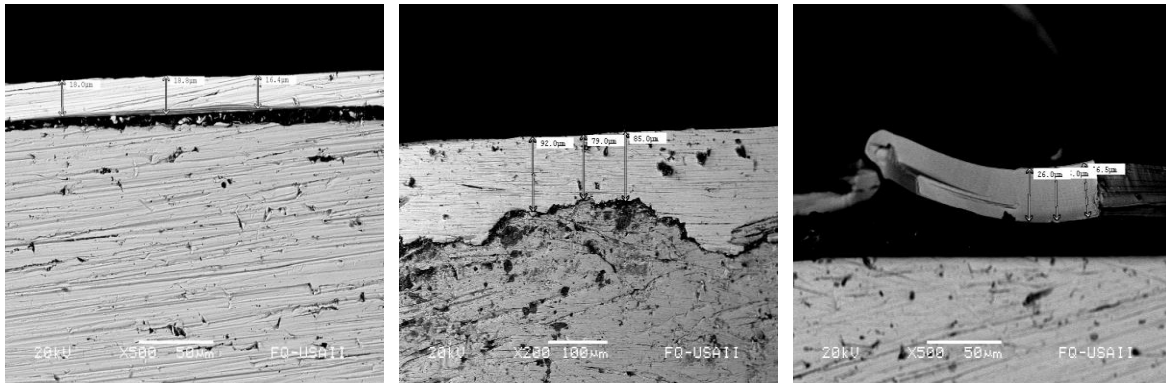


(h)



(i)

Fotografía 25. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferentes concentraciones de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 3; (d), (e) y (f) solución 6; (g), (h) y (i) solución 9.



(a)

(b)

(c)

Fotografía 26. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferentes concentraciones de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 3; (b) solución 6; (c) solución 9.

5.7.7.1 Discusión de resultados de variación de la concentración de níquel en el baño en el segundo grupo

Al observar la tabla 29, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación para la solución 3, 6 y 9, de 1:8, 1:10 y 1:13 respectivamente, mientras que cuando se depositan tienen una relación de 1:1, 1:2, y 1:2, como se observa en la tabla 30, para las aleaciones obtenidas con las soluciones 3, 6 y 9, respectivamente.

El contenido de níquel en la aleación se mantiene en un intervalo de entre 48 y 64 % en peso, tabla 30, aun cuando la concentración es hasta 13 veces mayor,

El comportamiento del contenido de níquel se observa en la gráfica 12, la cual tiene un valor máximo con la concentración de la solución 9, cuya concentración es la más alta de las tres. Es importante notar que a concentraciones por encima de 0,95 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ el contenido de níquel se mantiene en un intervalo de 60 a 64 % en peso, el cual es un intervalo con valores cercanos entre sí.

Con respecto a la cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 4.1 mg con una variación entre 7 y 19 % con respecto al valor promedio, los valores están registrados en la tabla 31, teniendo para las soluciones 3, 6 y 9 los valores de, 3.57, 4.4 y 4.45 mg respectivamente.

Los espesores de los depósitos tienen valores diferentes, cuyos valores son 17.73 μm , 81.85 μm y 26.17 μm para los depósitos obtenidos de las soluciones 3, 6 y 9 respectivamente, los cuales están registrados en la tabla 31, la captura de las micrografías de los espesores fue compleja debido a la adherencia que tuvo el depósito sobre la cara lateral del acero, fotografía 26 (b), lo cual influyó en la diferencia de la medición de los espesores.

5.7.8 Variación de la concentración de níquel en el baño en el tercer grupo

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la concentración en el baño del tercer grupo, en donde $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tiene una concentración de 0.125 M

En la tabla 32, se muestra los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación, en la tabla 33, se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de varia este parámetro y en la tabla 34, se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En las gráficas 13 y 14 se presenta la relación de la concentración del baño electrolítico y el contenido de cobalto (gráfica 13) y níquel (gráfica 14) en la aleación depositada, en la fotografía 27, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico, en la fotografía 28, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último en la fotografía 29, se muestra las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 32. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

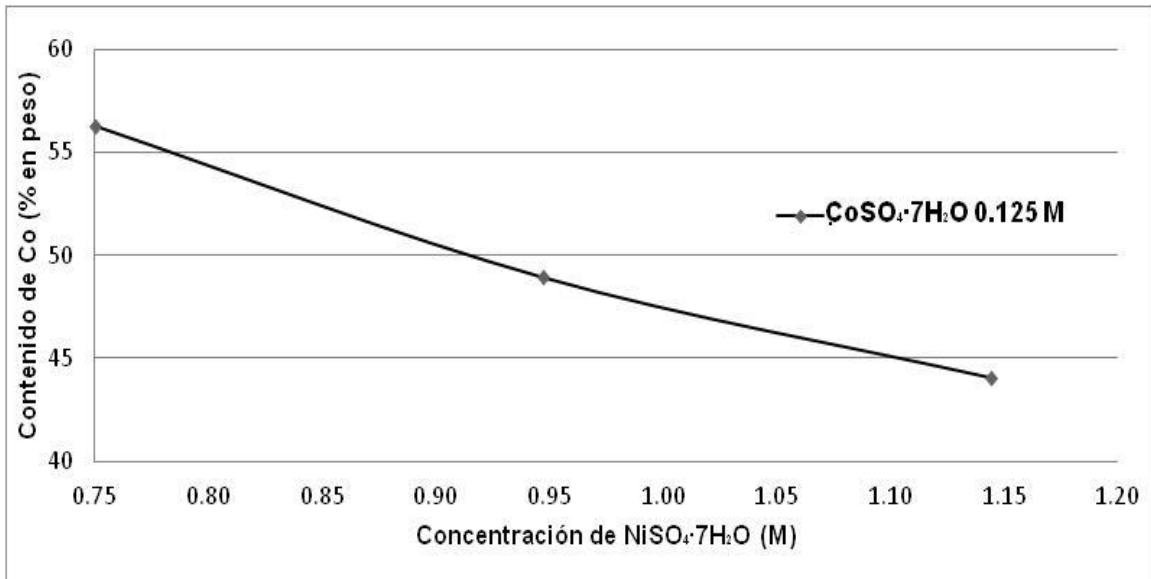
Número de solución	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
4	0,75	0,25	0,125	0,50	0,01	1:6
7	0,95	0,28	0,125	0,50	0,01	1:7
10	1,14	0,31	0,125	0,50	0,01	1:9

Tabla 33. Composición en por ciento en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

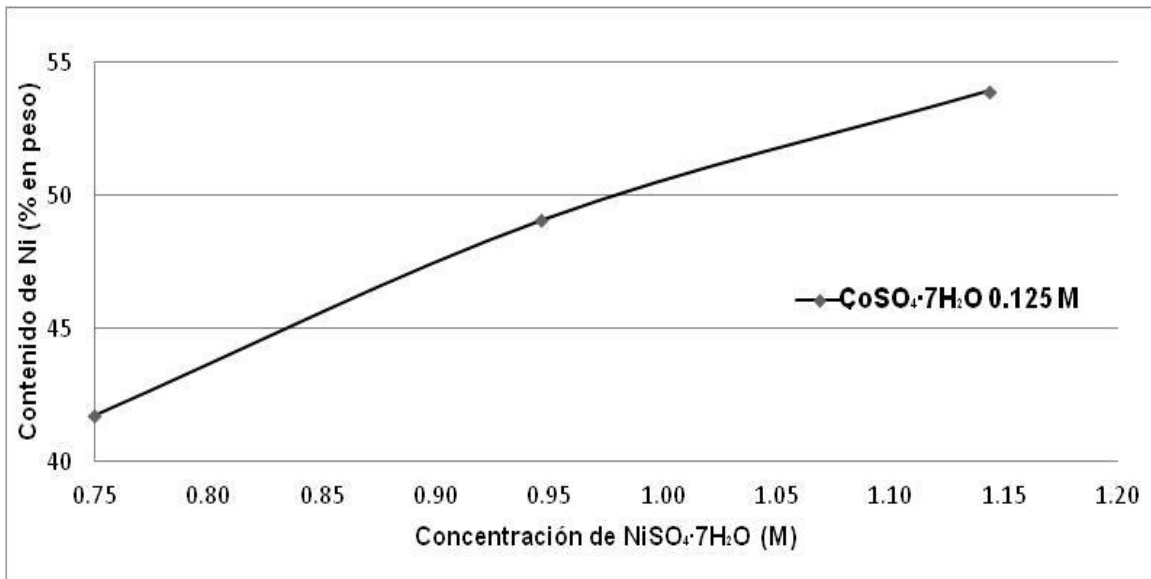
Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
4	56,3	41,7	2	100	1:1
7	48,9	49,1	2	100	1:2
10	44,1	53,9	2	100	1:2

Tabla 34. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

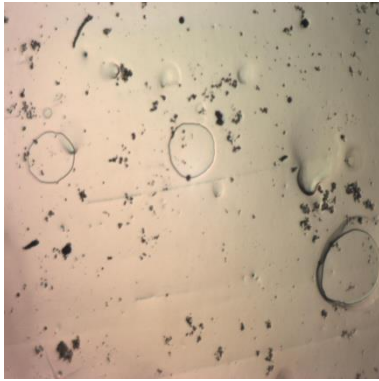
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
4	4.22	15.87
7	4.30	38.53
10	4.73	17.67



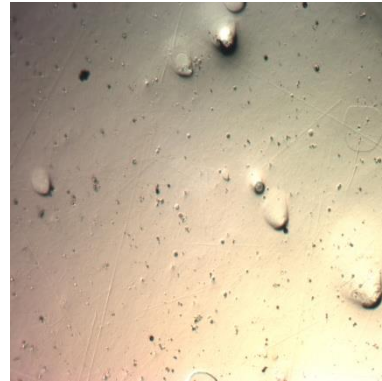
Gráfica 13. Contenido de cobalto en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



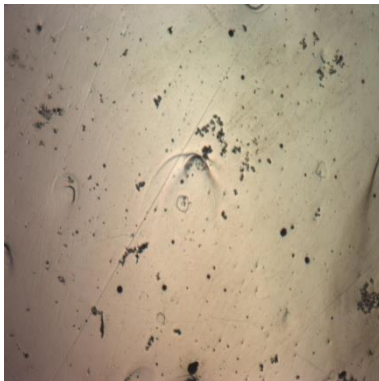
Gráfica 14. Contenido de níquel en la aleación en función de la concentración del baño electrolítico.



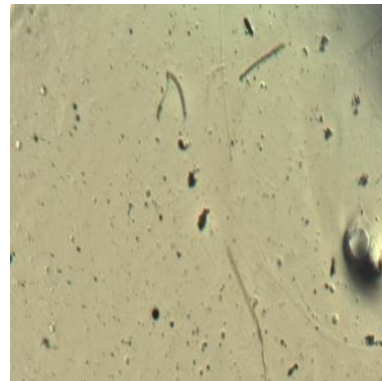
(a)



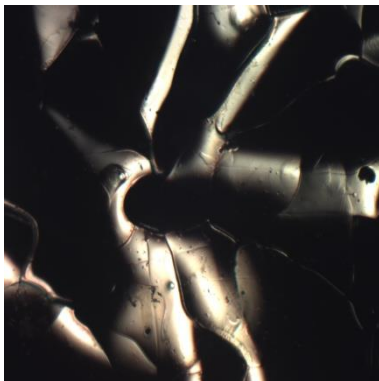
(b)



(c)



(d)

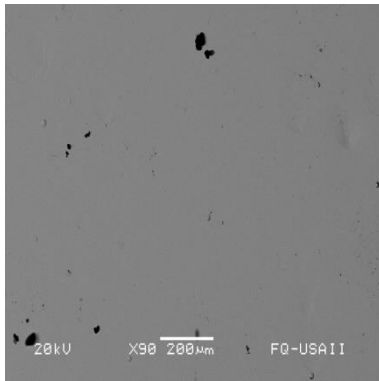


(e)

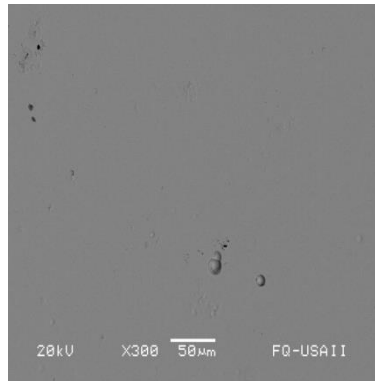


(f)

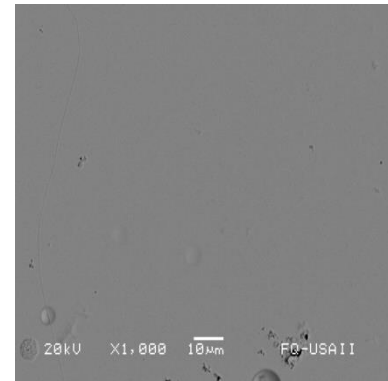
Fotografía 27. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 4; (c) y (d) solución 7; (e) y (f) solución 10; capturadas con microscopio metalográfico, 50x.



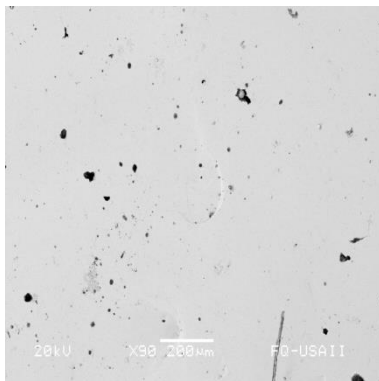
(a)



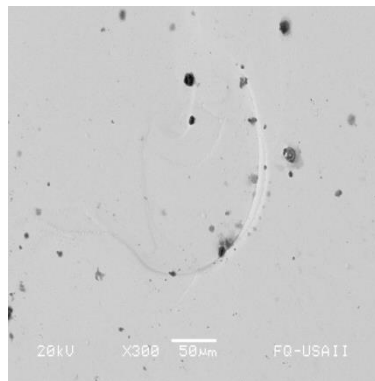
(b)



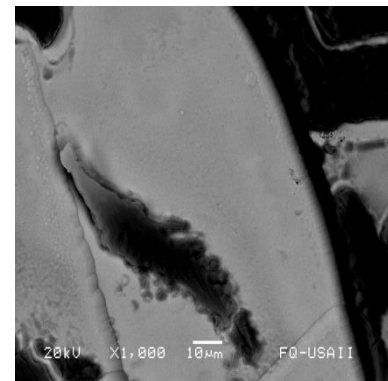
(c)



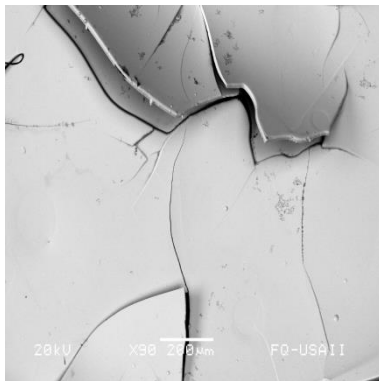
(d)



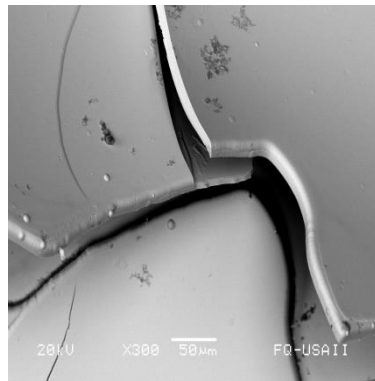
(e)



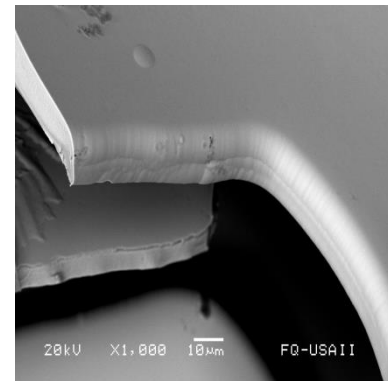
(f)



(g)

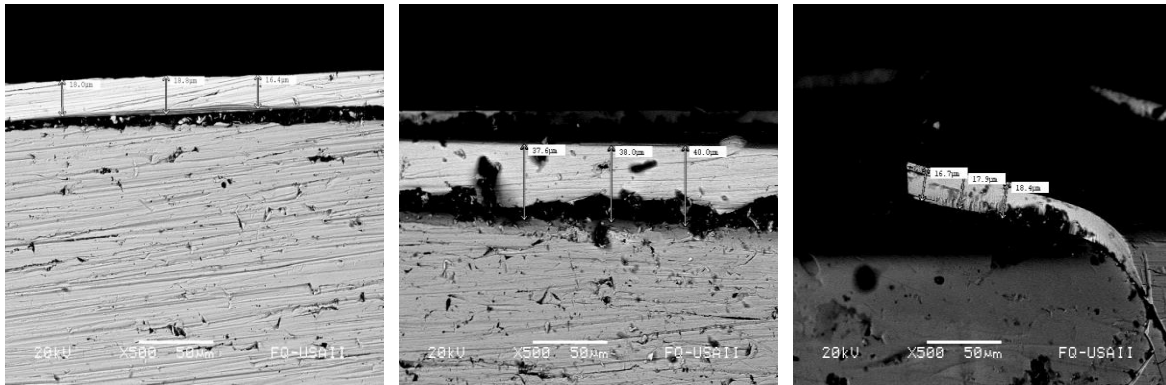


(h)



(i)

Fotografía 28. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 4; (d), (e) y (f) solución 7; (g), (h) y (i) solución 10.



(a)

(b)

(c)

Fotografía 29. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferentes concentraciones de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 4; (b) solución 7; (c) solución 10.

5.7.8.1 Discusión de resultados variación de la concentración de níquel en el baño en el tercer grupo

Al observar la tabla 32, la concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto a $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, tiene una relación para la solución 3, 6 y 9, de 1:6, 1:7 y 1:9 respectivamente mientras que cuando se depositan tienen una relación de 1:1, 1:2, y 1:2, como se muestra en la tabla 33, para las aleaciones obtenidas con las soluciones 4, 7 y 10, respectivamente.

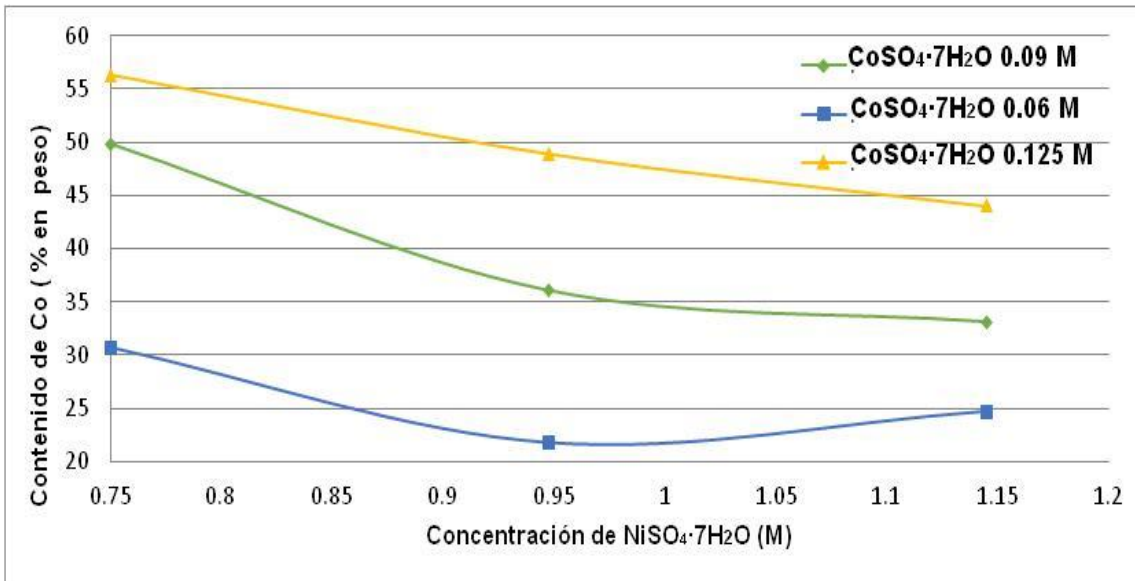
El contenido de níquel en la aleación se encuentra en un intervalo de 41 a 53 % en peso, tabla 33, aun cuando la concentración es hasta 9 veces mayor.

El comportamiento de contenido de níquel se observa en la gráfica 14, alcanzando un valor máximo para la solución 10 y relacionándola con la tabla 3 está en un intervalo de 41 a 53 % en peso.

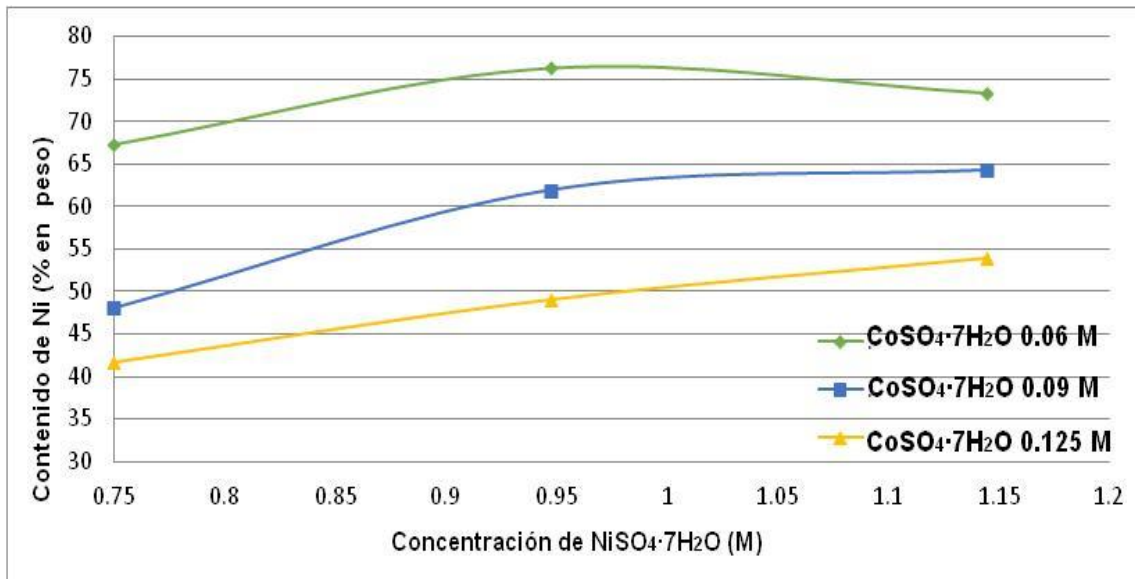
Con respecto a la cantidad de aleación depositada tiene un valor promedio de 4.4 mg con una variación entre 2 y 7.5 %, los valores están registrados en la tabla 34, teniendo para las soluciones 4, 7 y 10 los siguientes valores, 4.22, 4.3 y 4.73 mg respectivamente, registrados en la tabla 34.

Los espesores de los depósitos tienen valores diferentes, cuyos valores son 15.87 μm , 38.53 μm y 17.67 μm para los depósitos obtenidos de las soluciones 4, 7 y 10 respectivamente, los cuales están registrados en la tabla 34, la captura de las micrografías de los espesores fue compleja debido a la adherencia que tuvo el depósito sobre la cara lateral del acero, fotografía 29 (b) y (c), lo cual influyó en la diferencia de la medición de los espesores.

5.7.9 Comparación de los tres grupos con concentración de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ constante



Gráfica 15. Comparación de la variación de contenido de cobalto en la aleación usando diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico



Gráfica 16. Comparación de la variación de contenido de cobalto en la aleación usando diferentes concentraciones de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico

En las gráficas 15 y 16, se comparan el contenido de níquel y cobalto en los tres grupos, cuando la concentración de los iones cobalto es constante, se puede apreciar que variando la concentración de los iones cobalto el contenido existe una mayor diferencia en el contenido de níquel en la aleación, pudiendo así tener un mayor control en la composición de la aleación.

5.7.10 Concentraciones fuera del intervalo utilizado en la experimentación recomendado para el depósito NiCoB

A continuación, se presentan los resultados de depósitos obtenidos variando la concentración en el baño cuando la concentración está por debajo del límite superior e inferior recomendado para el depósito NiCoB.

En la tabla 35, se muestra los valores de concentración de los baños electrolíticos utilizados en esta fase de la experimentación, en la tabla 36, se presentan los valores de la composición de las aleaciones como resultado de varia este parámetro y en la tabla 37, se presenta la masa y el espesor del depósito, como consecuencia de la variación en la concentración del baño electrolítico.

En la fotografía 30, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con microscopio metalográfico, en la fotografía 31, se muestra la superficie de las aleaciones depositadas a diferentes aumentos, capturadas con MEB y, por último en la fotografía 32, se observan las caras laterales de los depósitos obtenidos variando la concentración del baño electrolítico.

Tabla 35. Concentración de sales del baño electrolítico y relación de los iones $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el baño

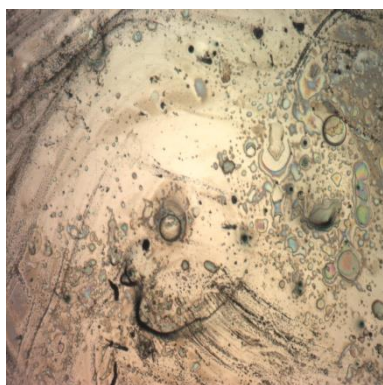
Número de solución	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (M)	H_3BO_3 (M)	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$ (M)	Relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$
1	0.55	0.22	0.03	0.38	0.009	1:18
11	1.34	0.34	0.16	0.63	0.016	1:8

Tabla 36. Composición en porcentaje en peso de la aleación respecto a la concentración del baño electrolítico y la relación de contenido de Co/Ni

Número de solución	Contenido de cobalto (% en peso)	Contenido de níquel (% en peso)	Contenido de boro (% en peso)	Contenido total (% en peso)	Relación Co/Ni
1	21.55	76.45	2	100	1:3
11	51.36	46.64	2	100	1:1

Tabla 37. Cantidad de aleación depositada y espesor de la película

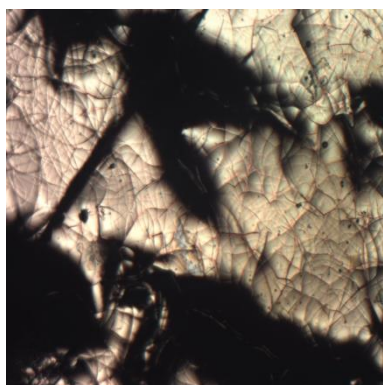
Número de solución	Masa depositada (mg)	Espesor (μm)
1	4.18	18.27
11	4.78	12.97



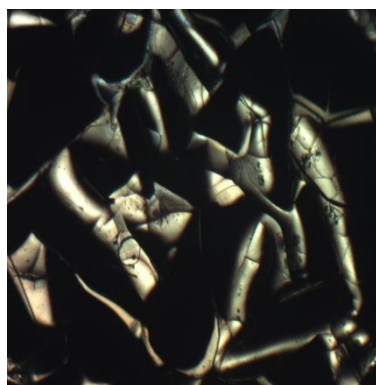
(a)



(b)

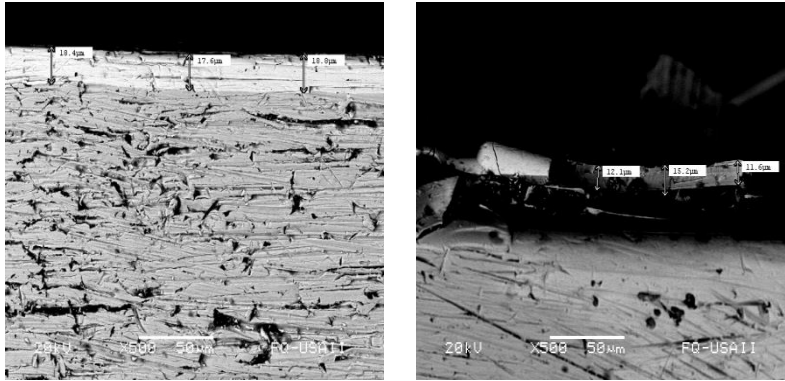


(c)



(d)

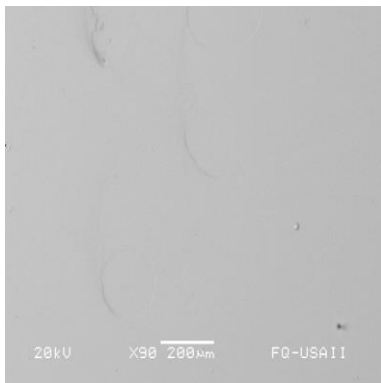
Fotografía 30. Depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas: (a) y (b) solución 1; (c) y (d) solución 11; capturadas con microscopio metalográfico, 50x



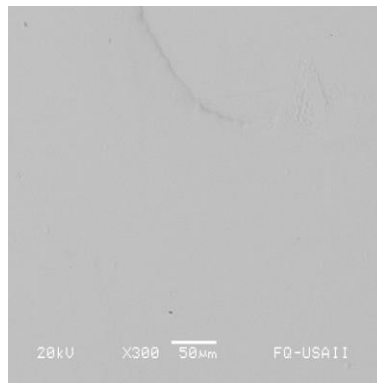
(a)

(b)

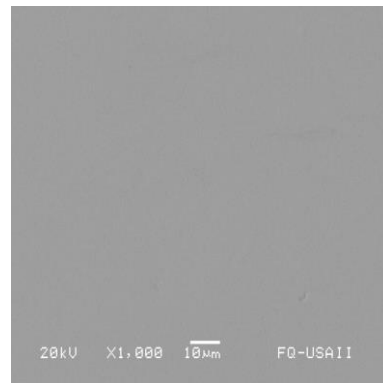
Fotografía 31. Micrografías comparativas de los espesores en los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a) solución 1: (b) solución 11.



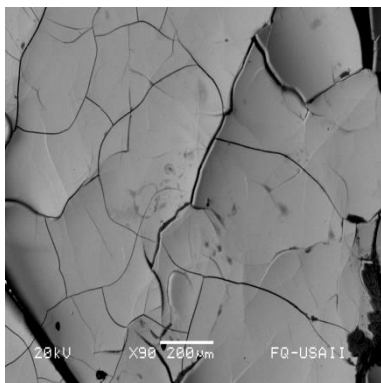
(a)



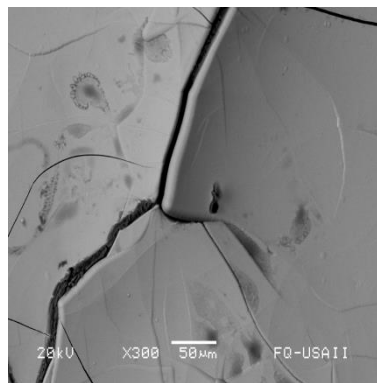
(b)



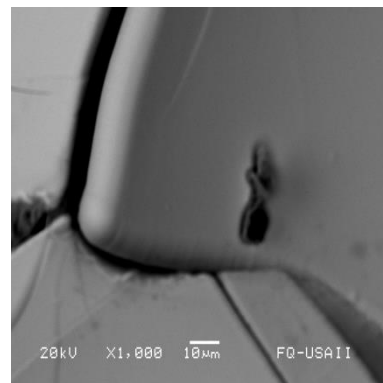
(c)



(d)



(e)



(f)

Fotografía 32. Micrografías comparativas de los depósitos obtenidos a diferente concentración de las sales metálicas, capturadas con microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos: (a), (b) y (c) solución 1; (d), (e) y (f) solución 11.

5.7.10.1 Discusión de resultados con concentraciones fuera del intervalo recomendado para depósitos NiCoB

Se realizaron pruebas fuera del intervalo de concentración recomendado en diversas publicaciones, Sakita (2014) y Caballero (1993), para analizar el efecto que tiene depositar con concentraciones en baño que están por encima y por debajo del límite superior e inferior.

La solución 1 es la que presenta la menor concentración en toda la experimentación, en la cual la relación Co/Ni es de 1:18 en el baño electrolítico, mientras que en la solución 11, es la solución con mayor concentración en toda la experimentación, la cual tiene una relación de 1:8 en el baño electrolítico, valores que se encuentran registrados en la tabla 35.

El comportamiento de la relación de Co/Ni en el depósito es diferente con respecto a la relación Co/Ni en el baño electrolítico, siendo para el caso de la aleación obtenida de la solución 1, una relación 1:3 y para la solución 11 se tiene una relación de 1:1, valores que están registrados en la tabla 36.

Para el caso del recubrimiento obtenido con la concentración de la solución 1 su espesor es de 4.18 μm y para la el recubrimiento obtenido con la concentración de la solución 11 es 4.78 μm con espesores de 18.27 μm y 12.97 μm , respectivamente (ver tabla 37).

Al observar la fotografía 30 (a), se muestra un depósito con una apariencia sucia, posiblemente por alguna impureza del baño, sin embargo, al repetir la prueba el depósito mejora, como se observa en la fotografía 30 (c) y se muestra una superficie lisa y brillante de color amarillo.

Las imágenes de la fotografía 30 (c) y 30 (d), muestran reproducibilidad debido a que el depósito esta en forma de láminas, las partes negras son el depósito que tuvo poca adherencia y como consecuencia se desprendió. En la fotografía 30 (c) se aprecia como el depósito se fractura y tiene muy poca adherencia.

En la fotografía 32 (a) y (b), se aprecia claramente el efecto que tiene la concentración en el recubrimiento, con altas concentraciones el depósito tiene poca adherencia, inclusive el depósito se desprende al tacto.

El valor de espesor de los depósitos está registrado en la tabla 37 y en la fotografía 32 (d), (e) y (f). Para el depósito obtenido de la solución 1, el espesor es 18.37 y para la solución 11, es 12.97 μm , cuya diferencia se debe al problema que hubo al medir el espesor de la película fracturada del depósito 11.

6. Conclusiones

De acuerdo a las pruebas realizadas durante el trabajo experimental se concluye que, al aplicar una frecuencia de 10 Hz, de entre los valores de 1, 10 y 100 Hz, se obtienen depósitos con la menor cantidad de poros, lo cual se ve reflejado en una superficie más brillante, lisa y con una adherencia del recubrimiento NiCoB en el sustrato de acero ASTM A193-B7 que permitirá pasar a una futura fase de caracterización de propiedades mecánicas del recubrimiento.

La relación on/off es fundamental para obtener un depósito NiCoB con el acabado superficial deseado, debido a que permite utilizar intensidades de corriente más elevadas con respecto a un depósito con intensidad de corriente constante, favoreciendo el transporte de masa y un crecimiento ordenado del depósito. En el caso particular de este trabajo la relación óptima fue de 30 % on – 70 % off

La velocidad de rotación del electrodo de disco rotatorio permite disminuir la cantidad de poros y relieves en el depósito NiCoB sobre la superficie del sustrato de acero ASTM A193-B7 así como mantener la concentración del baño homogénea, para este trabajo el valor óptimo fue de 50 rpm.

Incrementar la velocidad por encima de 50 rpm no permite dejar escapar las burbujas de hidrógeno atrapadas en la superficie, deformándolas y obteniendo depósitos con superficies rugosas y una mayor densidad poblacional de poros.

Al usar una concentración igual o mayor de 1.14 M de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ el depósito NiCoB en un sustrato de acero ASTM A193-B7 se vuelve quebradizo y no presenta una adherencia adecuada para ser usada como un recubrimiento protector, bajo las condiciones experimentales usadas.

De acuerdo a la hipótesis se confirmó que la relación de concentración de los reactivos $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en el baño electrolítico no es proporcional a la relación de la composición de níquel y cobalto en el depósito debido a la naturaleza anómala que presenta esta aleación al depositarse, siendo necesaria una relación $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ de 1:10 en el baño electrolítico para obtener una relación Co/Ni de 1:1 en la aleación depositada.

El análisis de resultados en este trabajo es una base sólida para poder controlar la composición de la aleación depositada y así continuar estudiando tanto las propiedades mecánicas como las propiedades químicas de la aleación NiCoB.

7. Bibliografía

- Bhardwaj, M. (2010). Effect of current density and grain refining agents on pulsed electrodeposition of nanocrystalline nickel. *Surface Engineering*, 1-7.
- Caballero, L. X. (1993). *Patente nº 5213907*. U.S.
- Campillo, B. (2002). Electrodeposited Ni–Co–B alloy: application in water electrolysis. *Materials Science and Engineering C* 19, 115-118.
- Chawla, S. L., & Gupta, R. K. (1993). *Materials Selection for Corrosion Control*. United States of America: ASM International.
- Commission on Engineering and Technical Systems, National Materials Advisory Board, & Division On Engineering and Physical Sciences. (1996). *Coatings for High-Temperature Structural Materials: Trends and Opportunities*. Washington, D.C: National Research Council.
- Dennis, J. (1993). *Nickel and chromium plating*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.
- During, E. (1997). *Corrosion Atlas Third, Expanded and Revised Edition*. Amsterdam: Elsevier.
- Gómez de León, F. C. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*. Murcia: Universidad de Murcia.
- González, J. (2012). *Métodos experimentales en electroquímica-Volumen III*. España: Cultiva Libros S.L.
- Groover, M. (1997). *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, procesos y sistemas 1a. Ed.* Naucalpan de Juárez, Estado de México: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A.
- Hernández, J. (2015). *Deposición electrolítica de níquel*. España: IT-CDT 2015-8.
- Hoyos, B. (2007). Electrodeposición de Níquel Duro con Ondas de Corriente Pulsante Triangulares. *Información Tecnológica-Vol. 18 Nº4*, 9-14.
- Kanani, N. (2004). Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice. En N. Kanani, *Electroplating: Basic Principles, Processes and Practice* (págs. 141-175). Bodmin: Elsevier.
- Loncarek, I. (2013). Composition and Morphology Investigation of NiCoB Nanoparticles, as-Prepared and Coated by SiO₂. *Croatia Chemica Acta* 86, 297-307.
- MO, H. (2000). Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy 30. *J appl. Electroche.*, 1125.
- Ordoñez Hernández, U., & Parada de la Puente, S. (2015). Caracterización de la capa de boruros formada durante la austenización de un hierro nodular austemperizado. *Ingeniería Mecánica*, vol. 18 no.1.

- Rose, I. (2014). *Nickel plating handbook*. Brussels, Belgium: Nickel Institute.
- Rubinstein, M. (1986). *Electrochemical metallizing. Principles and practices*. New York: VAn Nostrand Reinhold Company.
- Saito, T. (1998). Electroless deposition of Ni-B, Co-B and Ni-Co-B alloys using dimethylamineborane as a reducing agent. *Journal of applied electrochemistry*, 559-563.
- Sakita, A. M. (2014). Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid. *ECS Electrochemistry Letters*, D10-D12.
- Sankara Narayanam, T. (2004). Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics. *Surface and Coatings Technology* 179, 56-62.
- Sika. (2015). *Manual de Recurbrimientos para Metal*.
- Wang, L. G. (2005). Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits. *Applied Surface Science* 242, 326-332.