



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**



Programa de Maestría en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

**DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA Y CONDUCTA A LA CORROSIÓN EN MEDIO
SALINO DE RECUBRIMIENTOS NANO ESTRUCTURADOS Ni-Co y Ni-Co/TiO₂**

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN METALURGIA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

PRESENTA
I.Q. DIANA ALEJO GUERRA

DIRECTOR DE TESIS
DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO

Morelia, Mich., Febrero del 2017

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi asesor, Dr. Carlos Alberto León Patiño por la confianza que tuvo en mi para realizar este proyecto, por sus consejos y sobre todo por compartir su conocimiento.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, que participa en el programa PIFI-PROFOCIE 2016 con el cual, se realizó el presente proyecto de tesis.

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado durante los estudios de maestría y para la realización de la estancia corta mediante la convocatoria CONACYT – fobesii.

A los integrantes de la mesa sinodal: Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Dr. Feng Rao y Dr. Rafael García Hernández, por el tiempo dedicado a las correcciones del proyecto para que éste fuera mejor.

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana y en especial al Dr. Ricardo Galván Martínez por su paciencia y conocimiento en el área de corrosión.

.

DEDICATORIA

Con cariño a mis padres:

Leticia y Rafael, quienes con su amor han mantenido unida la familia, a pesar de las adversidades.

A mis hermanos:

David, Leslie, Jonathan, Karina y Joseline por ser los mejores ejemplos a seguir.

A mi novio:

Javier, gracias por hacer de mis planes y tus planes nuestros planes, por ser parte de mi vida y enamorarme un poquito más todos los días

A mis amigos Rosa, Karla, y José por continuar con esta amistad y apoyo incondicional a pesar de las grandes distancias

A mis compañeros de laboratorio por apoyarme cuando lo necesité y por brindarme su amistad, espero haber aportado algo de mí hacía ustedes.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VI
ÍNDICE DE TABLAS.....	X
RESUMEN.....	XI
ABSTRACT.....	XII
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Justificación.....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.2.1 <i>Objetivo general</i>	3
1.2.2 <i>Objetivos particulares</i>	3
1.3. Hipótesis.....	3
CAPÍTULO II: DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	4
2.1 Electrodeposición.....	4
2.2 Electrodeposición de níquel.....	5
2.2.1 <i>Composición de un baño electrolítico de níquel</i>	6
2.2.2 <i>Efectos de los parámetros de electrodeposición</i>	7
2.3 Propiedades de los depósitos de níquel.....	8
2.3.1 <i>Microestructura</i>	8
2.3.2 <i>Dureza</i>	9
2.3.3 <i>Adhesión</i>	11
2.4 Composición química de recubrimientos Ni-Co.....	11
2.5 Eficiencia de corriente.....	14
2.6 Resistencia a la corrosión de recubrimientos Ni, Ni-Co y Ni-Co-X.....	16
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	22
3.1 Preparación de las probetas y activación de la superficie.....	23
3.1.1 <i>Sustrato de acero base</i>	23
3.1.2 <i>Pretratamiento de la superficie</i>	24
3.2. Electrodeposición de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	24
3.3. Caracterización física y micro estructural.....	26
3.3.1 <i>Morfología</i>	26
3.3.2 <i>Composición química</i>	26

3.3.3. Dureza y adhesión	27
3.4. Evaluación Electroquímica en Medio Salino	28
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	31
4.1 Caracterización de los polvos de TiO ₂	31
4.2 Efecto de la densidad de corriente en la morfología y composición de los recubrimientos .	34
4.2.1 Morfología de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	34
4.2.2 Análisis químicos EDS de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	38
4.2.3 Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica	39
4.3 Ensayo micro estructural por Difracción de rayos X.....	41
4.3.1. Tamaño de cristalita de la fase Ni-Co	43
4.4 Espesor de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	45
4.4.1 Determinación del espesor de recubrimientos por gravimetría	45
4.4.2 Determinación del espesor mediante examinación directa.....	50
4.4.3 Eficiencia de corriente en la electrodeposición.....	53
4.5 Dureza y adhesión de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	54
4.5.1 Determinación de la dureza de los recubrimientos	54
4.5.2 Determinación de la adhesión de los recubrimientos	56
4.6 Evaluación electroquímica de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂	59
4.6.1 Seguimiento del potencial	59
4.6.2 Análisis de las curvas potenciodinámicas	61
4.6.3 Análisis de resistencia a la polarización lineal	70
4.6.4 Análisis cualitativo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE).....	72
4.6.5 Análisis cuantitativo de los espectros EIE.....	77
4.6.6 Comparación de las técnicas CP, R _p y EIE	79
4.6.7 Difracción de rayos X después de las pruebas electroquímicas.....	81
4.6.8 Microscopía Electrónica de Barrido después de las pruebas electroquímicas	83
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....	87
REFERENCIAS	90

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II: DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Figura 2. 1 Esquema de la configuración de una celda electrolítica para electrodeposición.	5
Figura 2. 2 Efecto de la concentración de SDS en la microestructura de recubrimientos compuestos Ni-Al ₂ O ₃ [21]......	10
Figura 2. 3 Efecto de la densidad de corriente en el contenido de níquel en recubrimientos [3].	12
Figura 2. 4 Efecto de la densidad de corriente en: a) contenido de cobalto y b) SiC en recubrimientos Ni-Co/SiC [26].	13
Figura 2. 5 Efecto de la densidad de corriente en: a) tamaño de partícula de SiC y b) Electrodo en posición vertical (SCD) y horizontal (CECD) SiC en recubrimientos Ni-Co/SiC [2].	14
Figura 2. 6 Efecto del potencial de electrodo en el contenido de níquel en los recubrimientos formados por corriente directa sobre discos de cobre a pH 3 [27].	15
Figura 2. 7 Efecto de la temperatura en la electrodeposición de recubrimientos Zn-Ni en: a) %Ni y eficiencia de corriente, b) Densidad de corriente parcial para la depositación de Zn, Ni y H ⁺ . [8].	16
Figura 2. 8 Curvas potenciodinámicas de la aleación de magnesio AZ91D, recubrimientos Ni-P y Ni-P/SiC inmersos en solución 3.5 % peso NaCl [23]......	18
Figura 2. 9 a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la aleación AZ91D, recubrimientos NI-P y Ni-P-SiC inmersos en solución 3.5% peso de NaCl [23].	19
Figura 2. 10 Velocidad de corrosión (V _{corr}) para el recubrimiento de níquel y recubrimientos compósitos Ni/Al ₂ O ₃ expuestos en solución 0.5 M de Na ₂ SO ₄ contra tiempo [18].	20

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental para la síntesis de los recubrimientos	22
Figura 3.2 Dimensiones de las probetas de acero AISI-01.	23
Figura 3. 3 Arreglo experimental para la síntesis de los recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	26
Figura 3. 4 Patrón de fuerzas de adhesión definido en la norma VDI 3198 [29]......	28

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

Figura 4. 1	Difractograma de polvos de TiO ₂	32
Figura 4. 2	Imagen de los polvos de TiO ₂ obtenidas por MEB.....	33
Figura 4. 3	Picos característicos del oxígeno y titanio constituyentes del TiO ₂	33
Figura 4. 4	Micrografías de MEB de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂ electrodepositados a diferentes valores de densidad de corriente a pH 4.5 y 45° C.	35
Figura 4. 5	Ilustración esquemática de la incorporación de partículas cerámicas en la matriz metálica [32].	37
Figura 4. 6	Micrografías MEB de recubrimientos NC4 y NCT4 a incremento de 3000x.	38
Figura 4. 7	Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos Ni-Co.	42
Figura 4. 8	Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	42
Figura 4. 9	a) Difractograma de rayos X de recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO ₂ . b) Espectro EDS del recubrimiento Ni-Co/TiO ₂ . Ambos de recubrimientos por X. K. Yang y col. [24].	43
Figura 4. 10	Variación del tamaño de cristalita con la densidad de corriente en la electrodeposición.	44
Figura 4. 11	Variación en el tamaño de cristalita con la densidad de corriente [36].	45
Figura 4. 12	Comparación del peso de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂ entre muestras.	46
Figura 4. 13	Variación del espesor teórico con respecto a la densidad de corriente aplicada durante el proceso de electrodeposición.	48
Figura 4. 14	Micrografías y mapeo elemental de níquel en imágenes a 250x donde se muestra el espesor de los recubrimientos Ni-Co sintetizados a las distintas densidades de corriente.	50
Figura 4. 15	Perfil de concentraciones en el espesor del recubrimiento Ni-Co.	51
Figura 4. 16	Perfil de concentraciones en el espesor del recubrimiento Ni-Co/TiO ₂	52
Figura 4. 17	Eficiencia de corriente de la cantidad de masas depositada de los distintos depósitos sintetizados contra la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición.	54
Figura 4. 18	Dureza de los recubrimientos sintetizados: a) Ni-Co y b) Ni-Co/TiO ₂	55
Figura 4. 19	Huellas de prueba Rockwell C (VDI 3198) en los recubrimientos Ni-Co.	57
Figura 4. 20	Huellas de prueba Rockwell C (VDI 3198) en recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	58
Figura 4. 21	Potencial vs tiempo del sustrato y del sustrato con recubrimientos Ni-Co, expuestos en agua de mar sintética.....	59

Figura 4. 22 Potencial vs tiempo del sustrato y del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ , expuestos en agua de mar sintética.....	60
Figura 4. 23 Comparación de los potenciales de corrosión del sustrato base y recubrimientos Ni-Co y	61
Figura 4. 24 Curvas de polarización del sustrato de acero AISI-O1 expuesto en agua de mar sintética.....	62
Figura 4. 25 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos de Ni-Co inmerso en agua de	63
Figura 4. 26 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos Ni-Co aplicados a diferente densidad de corriente, expuesto en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica.....	64
Figura 4. 27 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ inmersos en agua de.....	66
Figura 4. 28 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos de Ni-Co/TiO ₂ expuesto en agua de mar sintética, sintetizados a diferentes densidades de corriente.....	68
Figura 4. 29 Comparación de la V_{corr} del sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	69
Figura 4. 30 Velocidad de corrosión V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p para el	70
Figura 4. 31 Velocidad de corrosión V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p para el sustrato y los recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO ₂	71
Figura 4. 32 Comparación de las V_{corr} del sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ obtenidas a partir de datos experimentales de R_p	72
Figura 4. 33 Espectros de impedancia del sustrato de acero en agua de mar. a) Diagrama de Nyquist;	73
Figura 4. 34 Espectros de impedancia de los recubrimientos Ni-Co en agua de mar.	74
Figura 4. 35 Espectros de impedancia del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ en agua de mar.	76
Figura 4. 36 V_{corr} obtenida a partir de la R_{tc} , del el sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	78

Figura 4. 37 Comparación de la V_{corr} obtenida por curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.	80
Figura 4. 38 Patrones de difracción de rayos x para los recubrimientos a) Ni-Co y b) Ni-Co/TiO ₂	82
Figura 4. 39 Imágenes de MEB a 1000x del sustrato y recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO ₂ después de someterse a las pruebas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.	85

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3. 1. Composición química del acero AISI-01 (% peso).....	23
Tabla 3. 2. Propiedades físicas y mecánicas del acero AISI-01.	24
Tabla 3. 3 Composición química del baño electroquímico.	24
Tabla 3.4 Parámetros a controlar en el proceso de electroquímico.	25
Tabla 3. 5 Composición del agua de mar sintética [30].	28

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

Tabla 4. 1 Nomenclatura empleada para nombrar a los recubrimientos electrodepositados....	31
Tabla 4. 2 Variación del contenido de níquel (% peso) con respecto a la variación de la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición en recubrimientos Ni-Co.	39
Tabla 4. 3 Variación del contenido de níquel (% peso) con respecto a la variación de la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición en recubrimientos Ni-Co/TiO ₂	39
Tabla 4. 4 Variación del contenido de níquel y cobalto con la densidad de corriente aplicada	40
Tabla 4. 5 Variación del contenido de níquel y cobalto con la densidad de corriente aplicada	40
Tabla 4. 6 Peso promedio y desviación estándar de los recubrimientos sintetizados.....	47
Tabla 4. 7 Espesor de recubrimiento con la densidad de corriente aplicada a través de medición directa por microscopía electrónica.....	53
Tabla 4. 8 Parámetros electroquímicos del sustrato expuesto en agua de mar sintética obtenidos a partir de las curvas de polarización de la Figura 4.24	62
Tabla 4. 9 Parámetros electroquímicos del sustrato base y con recubrimientos Ni-Co, obtenidos a partir de las curvas de polarización de la Figura 4.26	65
Tabla 4. 10 Parámetros electroquímicos del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ expuesto en agua de mar sintética, obtenidos a partir de las curvas de polarización de la Figura 4.28 . .	68
Tabla 4. 11 Parámetros electroquímicos del sustrato de acero, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO ₂ . Inmersión en agua de mar sintética.....	79

RESUMEN

Se sintetizaron recubrimientos nanos estructurados Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ mediante la técnica de electrodeposición sobre sustratos de acero AISI-O1 aplicando diferentes densidades de corriente. Los depósitos se caracterizaron física y micro estructuralmente, así mismo se evaluó la conducta a la corrosión electroquímica en agua de mar sintética (ASTM D 1141-98). Encontrando que la densidad de corriente aplicada durante el proceso de electrodeposición afecta las características y propiedades de los recubrimientos sintetizados.

Mediante espectroscopia de absorción atómica se analizó la composición química observándose que el contenido de níquel incrementó con la densidad de corriente de 56% a 61% para 2 y 10 A/dm² respectivamente. Los picos observados mediante difracción de rayos X indican las fases Ni y Co con orientación preferencial en el plano (111). El espesor incrementó con respecto a la densidad de corriente de 16 μm a 72 μm y de 23 μm a 77 μm para Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ respectivamente. La dureza incrementó con la densidad de corriente siendo 545 HV₁₀₀ y 557 HV₁₀₀ a 10 A/dm² para Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ respectivamente. La adhesión fue aceptable para todos los recubrimientos al no presentar delaminación o microgrietas en la periferia de la huella de HRC₁₅₀.

La conducta a la corrosión de los recubrimientos se modificó tanto por la densidad de corriente como por las partículas de TiO₂. Ya que a mayor densidad de corriente, la velocidad de corrosión (V_{corr}) tiende a disminuir, pero también la V_{corr} disminuye cuando existe presencia de partículas, por lo que la menor V_{corr} se encontró a 10 A/dm² para Ni-Co/TiO₂ con valor de 0.0111 mm/año lo cual representa una disminución de 30 veces su valor.

Palabras clave: Recubrimientos compuestos, Electrodeposición, Recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, Corrosión electroquímica.

ABSTRACT

Composite coatings Ni-Co and Ni-Co/TiO₂ were electrochemically deposited on steel AISI-O1 and the effect of variation of current density was analyzed. The coatings were physical and microstructural characterized, and electrochemical corrosion behavior analyzed in substitute ocean water. It was found that the current density applied in electrodeposition modify characteristics and properties of the coatings.

Chemical composition was evaluated by Absorption Atomic Spectroscopy and it was observed an increase from 56 wt % to 61 wt % on nickel composition when current density increase from 2 to 10 A/dm², respectively. Peaks of nickel and cobalt were observed by X-Ray Diffraction which present a preferential orientation on the plane (111). The thickness of coatings increased when the current density increased from 16 μm to 72 μm and 23 μm to 77 μm for Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ respectively. The hardness also increased when the current density increased up 545 HV₁₀₀ and 557 HV₁₀₀ at 10 A/dm² for Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, respectively. Moreover, adhesion was acceptable for all because there was not any presence of delamination or microcracks at the periphery of the Rockwell C fingerprint.

Corrosion behavior of the coatings was modified by current density and by the presence of TiO₂ particles, because when current density increased up 10 A/dm² corrosion velocity decreased to the lowest value of 0.0111 mm/year which represents a decrease of 30 times the value of corrosion velocity of the substrate.

Key words: Composite coatings, Electrodeposition, Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ coatings, electrochemical corrosion.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Los metales son usados en estructuras de puentes, automóviles, trenes, barcos, tanques de almacenamiento, motores, e incluso como implante en el cuerpo humano, entre muchas otras aplicaciones. En condiciones de uso, las partes metálicas reaccionan con el entorno a diferente velocidad, fenómeno natural que se conoce como corrosión, y que afecta funcionalmente y genera costos. La seguridad humana, la economía y la conservación de los materiales, son algunas de las razones que justifican estudiar la conducta de los materiales a la corrosión [1].

La degradación química de los materiales genera importantes inversiones debido al remplazo y/o acondicionamiento de partes; como ejemplo, se reporta que en los Estados Unidos la corrosión tiene un costo entre el 3 y 5% del producto interno bruto por año [1]. Es importante entonces prolongar la vida útil de los componentes desarrollando aleaciones con mayor resistencia a la corrosión o controlando su efecto mediante la modificación superficial.

El presente proyecto se enfoca en la deposición de aleaciones Ni-Co sobre sustratos de acero AISI-O1 grado herramienta. Debido al comportamiento electroquímico del níquel y el cobalto en medios corrosivos, su resistencia al desgaste abrasivo y su aplicación a elevada temperatura, estos recubrimientos tienen aplicación industrial para prolongar la vida de componentes metálicos. Los depósitos fueron sintetizados por la técnica de electrodeposición manteniendo constante el tiempo de deposición, así como la composición, temperatura y pH del baño electroquímico, haciendo variar la intensidad de corriente aplicada. El grado de adhesión y características físicas y micro estructurales de los recubrimientos fueron motivo de estudio; para ello, se usaron técnicas del estado del arte por absorción atómica, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se realizaron pruebas electroquímicas en agua de mar sintética con el fin de determinar la estabilidad química de las superficies y así evaluar el efecto de la densidad de corriente aplicada sobre la electrodeposición.

El trabajo de Tesis está dividido en cinco capítulos. El presente capítulo presenta la justificación, objetivos e hipótesis de la puesta experimental. El Capítulo 2 de discusión del estado del arte aborda antecedentes en la preparación de recubrimientos metálicos y sus aplicaciones, la técnica de electrodeposición como ruta de síntesis de recubrimientos compósitos y los principios de medición de las técnicas de resistencia a la corrosión empleadas. El Capítulo 3 de metodología, describe los parámetros y condiciones usadas en la síntesis y caracterización de los

recubrimientos, así como en la evaluación de la resistencia a la corrosión. El Capítulo 4 presenta y discute los resultados de las diferentes pruebas realizadas y su relación con los registros de la bibliografía. Finalmente, el Capítulo 5 presenta las conclusiones a la hipótesis planteada y objetivos pretendidos.

1.1. Justificación

El fenómeno de corrosión es un problema ingenieril que genera grandes costos directos y que requiere soluciones a partir de investigación científica. Estudios previos muestran que la aplicación de depósitos reforzados base níquel y cobalto mejora las propiedades del sustrato ante la corrosión, siendo la electrodeposición una técnica industrial rentable [2]. Está demostrado que uno de los parámetros que modifica las propiedades de los recubrimientos sintetizados es la densidad de corriente aplicada durante el proceso de electrodeposición, pues genera cambios en la composición química de los depósitos que afectan a su vez la morfología, lo que mejorará la resistencia a la corrosión derivado de la presencia de cobalto y partículas cerámicas dispersas en la matriz metálica [3]. Para el acero AISI-O1 no se ha encontrado información acerca del comportamiento corrosivo que presenta, a pesar de ser un metal comúnmente usado en el área de herramientas, es por ello que se ha propuesto como sustrato. Dentro de las técnicas electroquímicas propuestas se contemplaron curvas potenciodinámicas (CP), resistencia a la polarización lineal (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) ya que estas técnicas se complementan entre sí, permitiendo la evaluación de la velocidad de corrosión y también el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión.

1.2. Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar recubrimientos Ni-Co, con y sin incorporación de nano partículas de TiO₂, mediante electrodeposición a diferente intensidad de corriente, en la generación de depósitos con características micro estructurales que permitan mejorar la resistencia a la corrosión electroquímica en medio salino del sustrato base de acero AISI-O1.

1.2.2 Objetivos particulares

- Implementar un arreglo de celda electroquímica para la síntesis de recubrimientos compuesto Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ en sustratos de acero AISI-O1 mediante la técnica de electrodeposición.
- Analizar el efecto de la intensidad de corriente aplicada en el baño electroquímico sobre las características físicas y micro estructurales de los recubrimientos base Ni-Co y su grado de adhesión al sustrato.
- Estudiar la conducta a la corrosión de los recubrimientos Ni-Co en un medio de agua de mar sintética mediante las técnicas de curvas potenciodinámicas (CP), resistencia a la polarización lineal (Rp) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE).

1.3. Hipótesis

La aplicación de diferentes intensidades de corriente e incorporación de nano partículas de TiO₂ a una celda electroquímica que contiene un electrolito enriquecido en sales de níquel y cobalto, permitirá obtener recubrimientos compuesto nano estructurados Ni-Co/TiO₂ con buena adhesión en sustratos de acero AISI-O1, con características micro estructurales mejoradas que incrementarán las propiedades de dureza y resistencia a la corrosión electroquímica en medio salino del acero base.

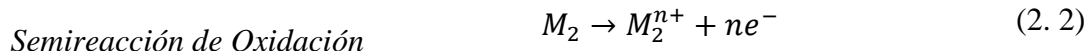
CAPÍTULO II: DISCUSIÓN DEL ESTADO DEL ARTE

Los recubrimientos compuestos metal-cerámico combinan las propiedades de ambas fases formando una barrera protectora entre el sustrato y el medio ambiente. Dichas propiedades dependen de los materiales que se combinan y la función a desempeñar, como son tener baja densidad, estabilidad química, propiedades térmicas o eléctricas siendo conductor o aislante, entre otras.

Existen distintos procesos de síntesis que además de las propiedades aportadas por los materiales, brinda características superficiales como: color, brillantez, rugosidad, continuidad, porosidad, entre otras. La elección de un proceso en particular depende de la aplicación que el material a recubrir va a desempeñar [4]. Un proceso comúnmente usado para la síntesis de recubrimientos compuestos es la electrodeposición, ya que se producen recubrimientos compactos (es decir sin porosidad), lo que permite proteger a un material de la degradación en un medio agresivo o corrosivo, lo cual es de importancia en este proyecto.

2.1 Electrodeposición

El proceso de electrodeposición es un proceso electrolítico donde la reducción electroquímica de iones metálicos da como resultado un depósito sobre una superficie de interés. El proceso consiste esencialmente en la inmersión de un objeto a recubrir en un recipiente que contiene una solución con iones presentes. El objeto a recubrir es conectado a una terminal negativa en una fuente de alimentación, de tal manera que los iones metálicos son reducidos y eventualmente forman el depósito sobre la superficie, llevándose a cabo reacciones de óxido-reducción en la celda [5]. El proceso electroquímico está constituido por una reacción redox, como lo muestran las reacciones (2.1) y (2.2). En el electrodo llamado cátodo se experimenta la semireacción de reducción y en el electrodo designado como ánodo se lleva a cabo la semireacción de oxidación. Eventualmente el ánodo va disminuyendo su tamaño al disolverse en el electrolito, reponiendo los iones metálicos que forman el depósito sobre el cátodo que finalmente forma un depósito continuo. M_1 y M_2 son iones metálicos que tienen valencia n (n electrones de valencia).



El arreglo general de una celda electroquímica para la electrodeposición de recubrimientos metálicos lo muestra la **Figura 2.1**, así como los elementos que la constituyen.

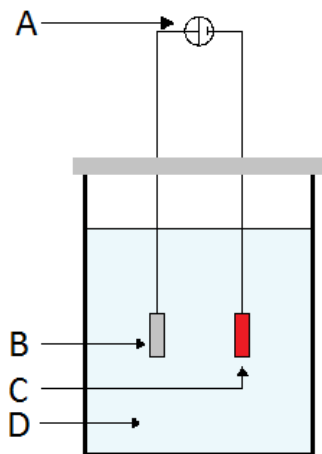


Figura 2. 1 Esquema de la configuración de una celda electrolítica para electrodeposición.

- A. Una fuente de poder que dirige el flujo de electrones del ánodo hacia el cátodo para que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción.
- B. Un electrodo llamado ánodo sobre el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación.
- C. Un electrodo de trabajo llamado cátodo donde se lleva a cabo una reacción de reducción y sobre el cual se pretende depositar.
- D. El baño electrolítico que sirve como medio conductor entre el ánodo y el cátodo.

2.2 Electrodeposición de níquel

En los últimos años, se han realizado distintas investigaciones acerca de los recubrimientos de níquel obtenidos mediante esta técnica. Respecto al problema de corrosión, entre los metales más usados se encuentra el níquel, ya que, es un material abundante, de naturaleza amigable con el medioambiente, y presenta tendencia a la pasivación la cual provee resistencia a la corrosión en distintos medios, particularmente en agua, soluciones alcalinas, orgánicas y ácidos minerales

[5]. Por esta característica, el níquel se usa combinado con otros metales para así, incrementar la resistencia a la corrosión en recubrimientos, formando aleaciones con otros metales tales como zinc, cobalto, cromo, estaño, entre otros, que igualmente presentan buena resistencia a la corrosión y así mejorar en comparación con los metales puros. Una de las principales aplicaciones de los depósitos de níquel es el recubrimiento de elementos de unión metal-metal como son distintos tipos de tornillos, tuercas, entre otros. Además en la industria automotriz, se usan para componentes de puertas, panel de control, varillas, cigüeñales, engranes. En general los recubrimientos base níquel fundamentan sus aplicaciones con las siguientes características:

- Buena resistencia al desgaste y la corrosión.
- Buena soldabilidad.
- Buen contacto eléctrico y conductividad.
- Aspecto (brillo, color, entre otros).

2.2.1 Composición de un baño electrolítico de níquel

El baño o electrolito está compuesto por las siguientes partes: 1) una sal o ácido que contiene el ion o radical metálico; 2) si no se trata de una sal bastante conductora, se debe añadir una segunda sal cuya misión es aumentar la conductividad del baño; 3) si la sal o el ácido aportadores de iones metálicos no se prestan para ello, hay que recurrir a un electrodo que aumente la corrosión anódica e impida su pasividad; 4) agentes de adición empleados en pequeñas cantidades que fluyen en la naturaleza cristalina del depósito; 5) si el baño sólo opera con éxito dentro de estrechos límites de acidez, se adicionan sustancias que contribuyan a conservar el pH adecuado en la solución [6].

Entre las fuentes de iones de níquel más usadas están el sulfato de níquel y otra sal complementaria como es el cloruro de níquel. Se han empleado agentes de adición como dodecil sulfato de sodio ($C_{12}H_{25}NaO_4S$) usado como surfactante, sacarina que actúa como un refinador de grano y ayuda a eliminar el estrés interno en el recubrimiento, entre otros que modifican la estructura final, además de ácido bórico utilizado como un agente amortiguador para los cambios de pH producidos por la generación de H_2 durante la electrodeposición. Pero las propiedades del recubrimiento final no solo provienen de la composición del baño electrolito,

también intervienen los parámetros utilizados durante el proceso de electrodeposición tales como la densidad de corriente, temperatura y pH.

2.2.2 Efectos de los parámetros de electrodeposición

Los principales parámetros y condiciones del proceso de electrodeposición que pueden influenciar son intensidad de corriente, temperatura y pH de la solución electrolítica.

2.2.2.1 Densidad de corriente

De acuerdo a trabajos realizados anteriormente, la **intensidad de corriente** es una variable importante para la fase cerámica incorporada en el recubrimiento, como es el caso de Saha y col. [7] quienes sintetizaron depósitos Ni-Al₂O₃ a densidades de corriente de 0.005, 0.01, 0.02 y 0.03 A/cm² y encontraron que la fracción másica de la fase cerámica en la matriz de níquel está influenciada por ésta, ya que cuando incrementó la densidad de corriente se presentó un aumento de Al₂O₃ y alcanzó un máximo en 4.3% a 0.01 A/ cm² para después descender hasta 0.08% a partir de 0.02 A/ cm², a pesar de la variación de la Al₂O₃ en la composición de los recubrimientos y reportan que para todos los casos se observa una distribución uniforme de las partículas. Aquellos depósitos sintetizados a 0.01 A/cm² obtuvieron un espesor de 22 μm y mostraron la mayor dureza (726 HV) comparado con los otros depósitos sintetizados, lo cual atribuyen al alto porcentaje de la fase cerámica.

2.2.2.2 Temperatura

La **temperatura** es la variable más importante; cuando ésta aumenta, hace crecer ordinariamente la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo, además de estimular el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos [5]. En el trabajo realizado por Biao y col. [8] se sintetizaron recubrimientos de Zn-Ni sobre sustratos de acero al carbón, encontrando que la temperatura afecta la composición química del níquel en el depósito y la eficiencia de corriente. En los resultados obtenidos, se observó que existe una relación directa, ya que al incrementar la temperatura, el porcentaje de níquel en el depósito incrementa (de 11% a 70%). Con respecto a la morfología, reportan que a temperaturas altas se producen microgrietas en la superficie y que el depósito es más compacto a temperaturas bajas ya que a temperaturas elevadas se promueve la evolución del hidrógeno que ocasiona estrés interno. Por otro lado,

Jinlong y col. [9] sintetizaron recubrimientos de níquel usando el proceso de electrodeposición a temperaturas de 20°C, 50°C y 80°C encontrando que existe una variación en la orientación de los granos; además de que los granos disminuyen su tamaño con respecto al aumento de temperatura desde 70 nm hasta 62 nm a 20°C y 80°C, respectivamente. Evaluaron también la resistencia a la corrosión siendo los más resistentes aquellos sintetizados a menor temperatura.

2.2.2.3 pH

El **pH** ayuda a tener mayor equilibrio electroquímico y la relativa concentración de los componentes formados por las especies electroactivas. Tian y col. [10] analizaron el efecto del pH en la electrodeposición de recubrimientos Ni-Co en cobre como sustrato y observaron que, a valores bajos de pH (2.0 y 3.1), el hidrógeno atómico e hidruros predominan en el recubrimiento, ocasionando porosidad sobre la superficie. A valores de pH alto (4.3 a 5.4) la influencia del hidrógeno disminuye aparentemente la porosidad hasta casi desaparecer. Es decir que los recubrimientos con un pH mayor son más compactos debido a que la producción de hidrógeno disminuye. También Seo y col [11] variaron el pH del baño electroquímico en un rango de 1 a 3.5 para la síntesis de recubrimientos Ni-Fe-P y reportan que la composición del hierro y fósforo tienden a disminuir cuando el pH es mayor en el proceso, mientras que la eficiencia de corriente tiende a incrementar (55% a 97%).

2.3 Propiedades de los depósitos de níquel

La síntesis de recubrimientos base níquel se han estudiado en los últimos años, principalmente por las propiedades físicas, mecánicas y resistencia a la corrosión que presentan, no solo como recubrimiento de níquel puro. Es bien sabido que los recubrimientos base níquel muestran alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión con respecto a recubrimientos convencionales. Para mejorar las propiedades de los depósitos de níquel, algunas veces se combina con un segundo o tercer componente; de esta manera es común la aplicación de recubrimientos Ni-P[12], Cu-Ni/P [13], Ni-B [14], Ni-W [15], Ni-Al₂O₃ [16], Ni-Co-SiC [17], y otros, ya que las aleaciones pueden mejorar las propiedades.

2.3.1 Microestructura

En general la **microestructura** de los recubrimientos de níquel sintetizados mediante electrodeposición se reporta como una solución sólida cristalina de estructura cúbica centrada

en las caras. El contenido de una segunda fase metálica en la matriz altera la microestructura final del recubrimiento ya sea Mo, P, Cu, Co, Zn, Sn, entre otros. Asimismo, Tian y col. [10] sintetizaron recubrimientos Ni-Co con distintos contenidos de cobalto y encontraron al analizar los difractogramas de DRX que los picos presentados se refieren a la estructura microcristalina de la aleación Ni-Co. Para relaciones 1:5 y 1:4 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ solo se encontraron picos para la aleación Ni-Co con estructura fcc localizados a 44.5°, 51.8°, 76.4° y 93.1°. Este comportamiento lo atribuyeron a los átomos de Co incorporados en la red de Ni ya que la microestructura de Ni y Co se parecen. Por otro lado para las concentraciones 1:3 y 1:2 además del pico de difracción (200), se encontraron los picos (100) y (101) correspondientes al Co con microestructura hcp revelando distintas fases del Co en los recubrimientos. Por lo que concluyen que la estructura de depósitos Ni-Co depende fuertemente del contenido de Co en el recubrimiento.

Szczgiel y col. [18] sintetizaron recubrimientos de níquel con partículas de Al_2O_3 que presentaron cristales piramidales regulares con tamaño de grano uniforme, esto observado mediante microscopía electrónica de barrido. Las partículas de Al_2O_3 cambian la estructura del metal creando un desorden en la estructura cristalina regular y la estructura de la matriz de níquel se vuelve finamente cristalino. Por otro lado, P. Gyftou y col. [19] sintetizaron recubrimientos de níquel con partículas de SiC donde observaron que el cambio en la orientación cristalográfica afecta las resistencia al desgaste. Mencionan que los recubrimientos que presentan microestructura correspondiente a la textura [100] son recubrimientos que presentan el máximo de ductilidad, mínima dureza y estrés interno, así como la menor resistencia al desgaste a pesar de la concentración de partículas de SiC incorporadas. Por otro lado, los recubrimientos caracterizados con una mezcla en la orientación de [100] y [211] no fueron afectados considerablemente por la incorporación de partículas de SiC, lo cual prueba que la microestructura de los depósitos es un parámetro crucial para determinar las propiedades de desgaste. Concluyen que las propiedades mecánicas del recubrimiento no son solo producto del porcentaje de partículas embebidas, sino también de las modificaciones microestructurales inducidas por la codeposición de partículas así como de los parámetros de electrodeposición.

2.3.2 Dureza

Con respecto a la **dureza**, Gül y col. [20] sintetizaron recubrimientos de níquel con partículas de SiC evaluando la microdureza del compuesto con 10 % vol. de SiC que incrementa más del

200% su dureza; este fenómeno es principalmente atribuido al endurecimiento de la matriz metálica por la presencia de las partículas finamente dispersas. Sin embargo, se debe tener presente que siempre existirá un máximo o valor óptimo de partículas que podrán ser depositadas, para que la propiedad mejore, sin llegar a fragilizar el recubrimiento con una saturación. Así mismo, se ha hablado que las propiedades no solo dependen de los componentes de los recubrimientos.

Como lo muestra Sabri y col. [21] quienes analizaron el efecto de dodecil sulfato de sodio (SDS) en la dureza de los recubrimientos Ni-Al₂O₃, (**Figura 2.2**). Observaron una tendencia a incrementar la microdureza hasta un óptimo de 125 mgL⁻¹ de SDS. Una alta concentración de SDS mejora la participación de las partículas en el recubrimiento, por lo que el incremento en la dureza puede atribuirse a la alta incorporación de partículas de nano-alúmina en el recubrimiento tanto por su dureza y como por el efecto de refuerzo. La dureza del recubrimiento de níquel puro obtuvo una microdureza de 229 HV, lo que significa un incremento en la dureza mayor al 100%. Así, confirman que el incremento de la dureza se debe a tres razones: el fortalecimiento de las partículas, el fortalecimiento de la dispersión y el refinamiento del grano. Con la concentración de partículas el efecto de fortalecimiento por partículas y con la dispersión el reforzamiento incrementó, por lo tanto la microdureza. El refinamiento de grano se relaciona con la nucleación de nuevos granos, impidiendo el crecimiento del grano y resultando en un refinamiento estructural. Por otro lado, cuando la concentración de SDS es mayor que la óptima es fácil formar aglomerados que producen recubrimientos con un grano grande y la microdureza decrece.

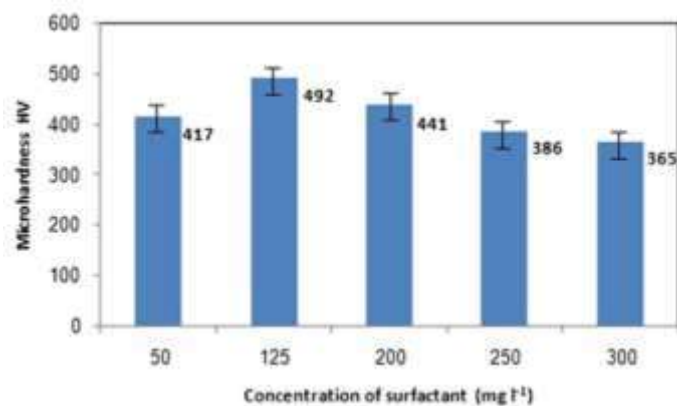


Figura 2. 2 Efecto de la concentración de SDS en la microestructura de recubrimientos compuestos Ni-Al₂O₃ [21].

Un ejemplo de lo anterior es el trabajo realizado por Shi y col. [22] donde sintetizaron depósitos nanoestructurados Ni-Co/SiC mediante electrodeposición para mejorar la dureza y la resistencia al desgaste con respecto a la matriz Ni-Co. Se muestra que la concentración de partículas de SiC incrementa con la densidad de corriente, hasta un máximo del 6% para condiciones de electrodeposición de 20 mA/cm², 120 rpm y 40°C. La dureza incrementó mientras que la velocidad de desgaste presentó una disminución a medida que la cantidad de partículas en el recubrimiento se incrementó, lo cual es coherente ya que al ser más duro, el material opone una mayor resistencia a ser penetrado.

2.3.3 Adhesión

Con respecto a la **adhesión**, Wang y col. [23] evaluaron la adhesión de recubrimientos Ni-P/SiC sobre aleación de magnesio AZ91D mediante la norma estándar ASTM B571 que consiste en calentar el sustrato recubierto hasta 220 °C por una hora y después enfriarlo hasta temperatura ambiente en agua. Cabe mencionar que éste es un análisis cualitativo, donde observaron que el fenómeno de ampollas y agrietamiento no se encontró, indicando que existe buena estabilidad térmica y buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. Bajo esta misma norma Yang y col. [24] evaluaron la adhesión de recubrimientos Ni-Co-TiO₂ y luego del tratamiento térmico señalado no encontraron ampollas o agrietamiento en los recubrimientos, lo que se atribuye a la buena adhesión sustrato-recubrimiento. Haciendo uso de otra prueba, E. Beltowska Lehman y col. [25] analizaron el adhesión entre los recubrimientos Ni-W/ZrO₂ y el sustrato de acero ferrítico utilizando la técnica de micro-rayado con Rockwell C, demostrando que todos los recubrimientos sintetizados independientemente de la densidad de corriente aplicada (5-11 A/dm²) y de la concentración de zirconia (5-30 g/L) en el baño electroquímico tuvieron una apariencia gris brillante libre de grietas, homogéneos, compactos y con buena adherencia al sustrato. Cabe mencionar que muy poca investigación se ha hecho para determinar la adhesión en recubrimientos, encontrándose únicamente pruebas cualitativas que indican si la adhesión sustrato-recubrimiento es aceptable mediante el análisis de las huellas de Rockwell C.

2.4 Composición química de recubrimientos Ni-Co

Con respecto a la **composición química** se han realizado estudios del efecto de la densidad de corriente sobre las concentraciones de los constituyentes. Como es el caso de Vázquez Arenas

y col. [3] que presentan entre sus resultados la **Figura 2.3**, obtenida a diferentes concentraciones de NiSO_4 (100 a 400 mol/m³), manteniendo constante la concentración de cobalto en el baño electrolítico. Se observa que hay una tendencia a incrementar el contenido de níquel en el recubrimiento con el incremento de la densidad de corriente así como con el incremento en la composición de níquel en el baño electrolítico. Sin embargo, en el recubrimiento del baño 9 (que contiene mayor concentración de níquel y cobalto) se obtuvo un comportamiento contrario, disminuyendo la concentración de níquel en el recubrimiento final. Cabe mencionar que la tendencia siempre tiende a incrementar el contenido de níquel al incrementar la densidad de corriente para este rango (0-1000 A/m²) pero en distinta proporción.

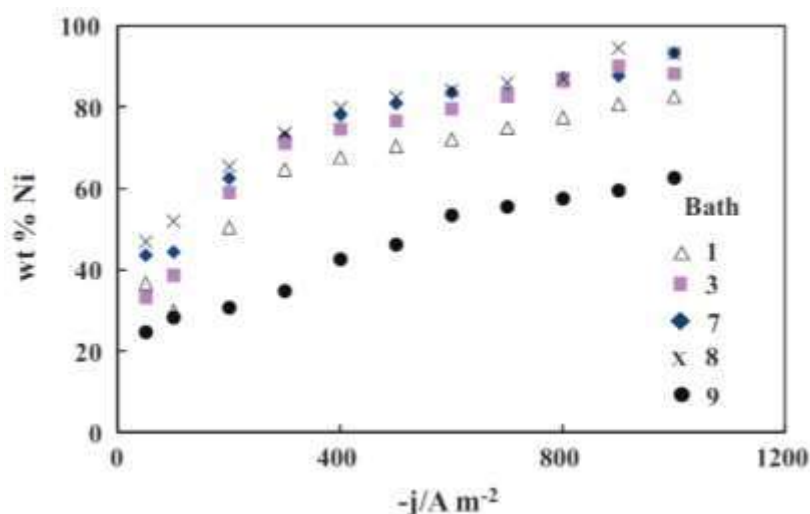


Figura 2. 3 Efecto de la densidad de corriente en el contenido de níquel en recubrimientos [3].

Igualmente, Bahadormanesh y col. [26] analizaron la composición química de recubrimientos compuestos Ni-Co/SiC al variar la densidad de corriente en 1, 2, 3, 4, 5, y 6 A/dm². El efecto de la densidad de corriente en la concentración de cobalto en el recubrimiento se evaluó mediante espectroscopia de absorción atómica y se muestra en la **Figura 2.4a**, en ambos recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/SiC se observa la misma tendencia, siendo mayor el porcentaje de cobalto a bajas densidades de corriente y en aquellos recubrimientos que presentan partículas de SiC en su composición. Con respecto al porcentaje de SiC en el recubrimiento se puede observar en la **Figura 2.4b** que el contenido es menor a bajas densidades y comienza a incrementar cuando la densidad de corriente incrementa, llegando a un punto donde alcanza la máxima incorporación de partículas a 4 A/dm² para posteriormente disminuir.

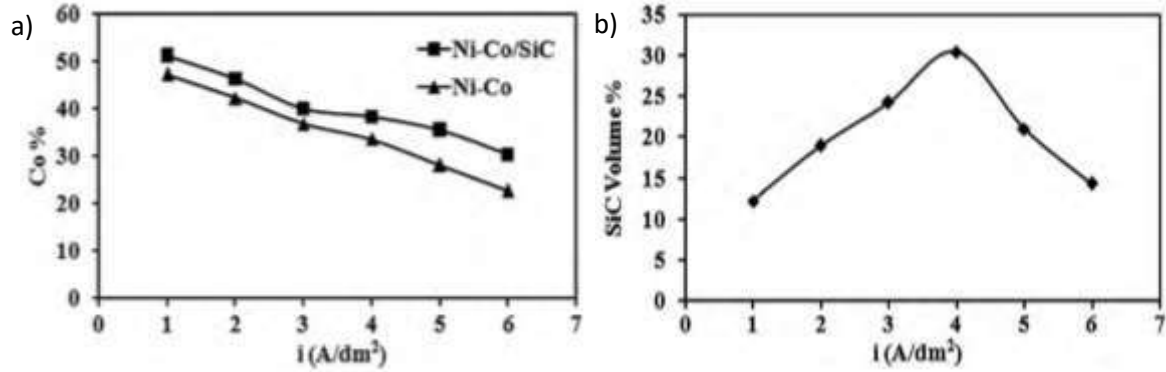


Figura 2. 4 Efecto de la densidad de corriente en: a) contenido de cobalto y b) SiC en recubrimientos Ni-Co/SiC [26].

El sistema Ni-Co/SiC ha sido estudiado extensamente por distintos autores, tal es el caso de Bakhit y Akbari [2] que investigaron el efecto de la densidad de corriente en la concentración de SiC nano y micro, así como la variación en dos configuraciones distintas dentro del baño electrolítico (vertical u horizontal). En la **Figura 2.5a** se presentan los resultados del uso de SiC de tamaño nanométrico y micrométrico. Los recubrimientos que tienen mayor concentración de partículas SiC son los recubrimientos con SiC en tamaño micrométrico, con mayor concentración a bajas densidades de corriente para posteriormente experimentar un descenso en la concentración. Por otro lado, también evaluaron dos configuraciones distintas de la celda, una donde los electrodos se colocan verticalmente (SCD) y otra donde se colocaron de forma horizontal (CECD), reportando la mayor concentración de SiC en el depósito con electrodos horizontales. Mencionan que el comportamiento en la **Figura 2.5b** presenta la misma tendencia en ambas configuraciones, a bajas densidades de corriente se tienen bajas concentraciones de SiC en el recubrimiento, teniendo su máxima depositación a una densidad de corriente de 3 A/dm², sin embargo, en la configuración horizontal, el porcentaje de partículas embebidas es mayor, debido a que a la fuerza de gravedad en la sedimentación de las partículas SiC que contribuyen crecimiento de la película sobre el sustrato.

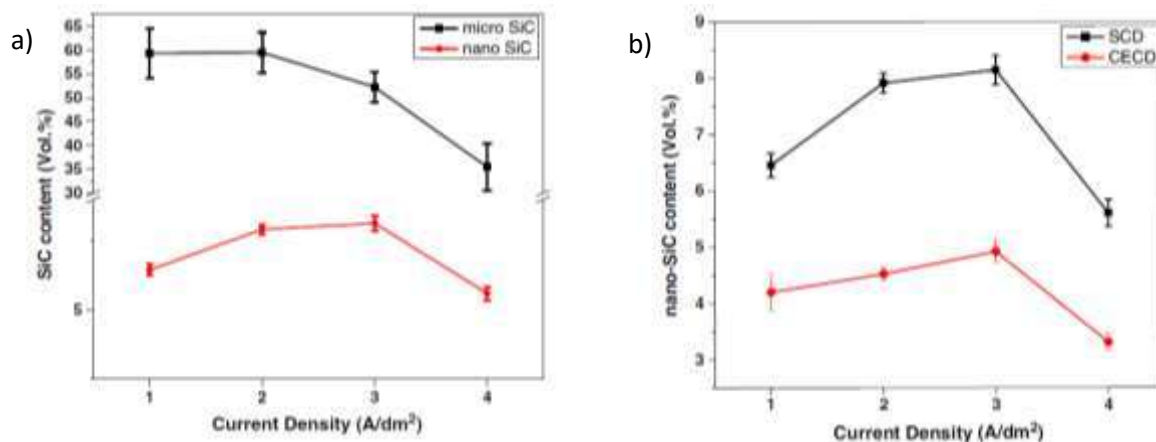


Figura 2. 5 Efecto de la densidad de corriente en: a) tamaño de partícula de SiC y b) Electrodo en posición vertical (SCD) y horizontal (CECD) SiC en recubrimientos Ni-Co/SiC [2].

2.5 Eficiencia de corriente

Otro aspecto importante para tomar en cuenta durante la síntesis de recubrimientos mediante la técnica de electrodeposición es la **eficiencia de corriente**, definida como la relación del total de iones que realmente se depositan durante la electrodeposición y los iones que hay en el baño electrolítico y que se puede depositar. Vázquez Arenas y col. [27] evaluaron la eficiencia de corriente con respecto al cambio de potencial y reportan los resultados obtenidos al evaluar mediante una celda de tres electrodos (todos los potenciales están referidos a la escala del electrodo estándar de hidrógeno, SHE). Los resultados se muestran en la **Figura 2.6**, donde el baño 2 tiene exceso en el contenido de níquel con respecto al cobalto. En la figura se muestra un comportamiento similar en los dos baños, la eficiencia de corriente es baja a bajas densidades de corrientes y de sobrepotencial siendo la reacción de reducción del H⁺ predominante. Cuando la corriente se incrementa y el potencial se hace más negativo la demanda de transferencia de electrones no se cumple por completo solo con los iones H⁺ y la deposición del metal comienza a ser progresivamente más importante. Lo que lleva a un incremento en mayor eficiencia de corriente en la electrodeposición del metal con hasta 85% para el baño con menor contenido de níquel y con hasta 37% en el baño con exceso de níquel.

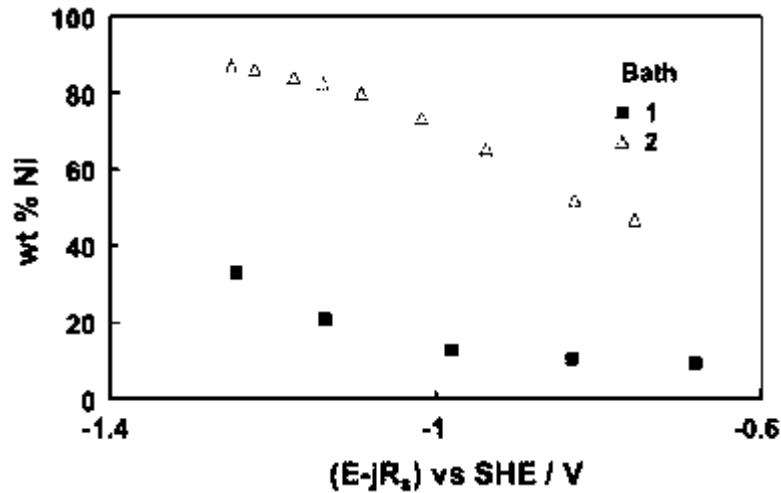


Figura 2. 6 Efecto del potencial de electrodo en el contenido de níquel en los recubrimientos formados por corriente directa sobre discos de cobre a pH 3 [27].

Pero no solo la densidad de corriente afecta a la eficiencia de corriente, Qiao y col. [8] evaluaron el efecto en la temperatura en recubrimientos de Zn-Ni. La **Figura 2.7a** muestra esta variación. Así, se observa que el incremento en la temperatura lleva al incremento del contenido de níquel en el recubrimiento y a un decremento en la eficiencia de corriente. La línea horizontal es una línea de referencia que indica el % Ni en el baño electrolítico y en el recubrimiento es el mismo. Por encima de esta línea, la concentración de Ni es una depositación anómala, es decir que el contenido de Ni en el recubrimiento es mayor comparado con el porcentaje en el baño, mientras que por debajo de la línea la depositación es normal, pues el %Ni es menor al del baño electrolítico. Lo cual indica que hay cambio de depositación de anormal a normal no solo a bajas densidades de corriente y bajos potenciales de depositación sino también a bajas temperaturas. Mientras que con el incremento de la temperatura (10 a 70°C) la eficiencia de corriente disminuye casi de 96% a 60%, ya que durante el proceso de electrodeposición con el incremento de la temperatura la evolución de hidrógeno se hace más evidente, por lo que la eficiencia de corriente disminuye. En la **Figura 2.7b** se muestra la corriente parcial utilizada para la depositación de los componente Ni y Zn así como para la reacción de evolución de H⁺. Se puede observar que cuando la densidad de corriente se incrementa, disminuye la depositación de Zn, mientras que la depositación de Ni y la reacción de H⁺ se incrementa.

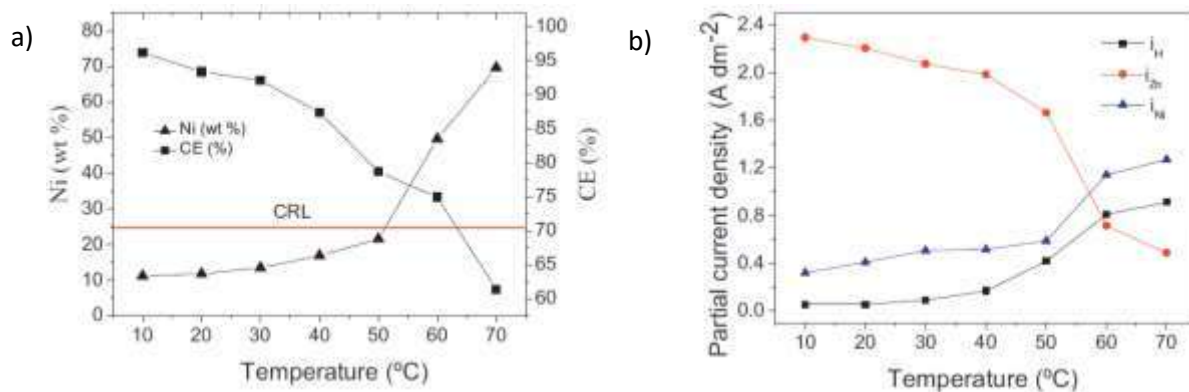


Figura 2. 7 Efecto de la temperatura en la electrodeposición de recubrimientos Zn-Ni en: a) %Ni y eficiencia de corriente, b) Densidad de corriente parcial para la depositación de Zn, Ni y H⁺. [8].

2.6 Resistencia a la corrosión de recubrimientos Ni, Ni-Co y Ni-Co-X

Al ataque destructivo e involuntario de un metal se le conoce como corrosión y generalmente empieza en la superficie. En los materiales metálicos, el proceso de corrosión normalmente es electroquímico, es decir, se trata de una reacción química en la cual hay transferencia de electrones de una especie química a otra [4]. Es bien conocido que los recubrimientos base níquel muestran alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión con respecto a recubrimientos convencionales.

La velocidad de corrosión se puede determinar mediante los siguientes métodos [1]:

- Pérdida de peso.
- Ganancia de peso.
- Análisis químico de la solución.
- Técnicas gasométricas (cuando algún producto de reacción es gas).
- Medición del espesor.
- Método de marcador inerte.
- Técnicas electroquímicas.

Todas las técnicas tienen una aplicación ya sea en laboratorio o en campo, pero ninguno excepto las técnicas electroquímicas puede dar información del mecanismo de corrosión, además ofrecen la posibilidad de mitigar la corrosión mediante el control del potencial del electrodo. La aplicación de técnicas de polarización, ha sido muy exitosa en la evaluación de velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión.

Con la ayuda de las computadoras y de los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de resultados obtenidos, simplificando enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales. Las técnicas electroquímicas más usadas son curvas de polarización (CP), resistencia a la polarización (Rp) y espectroscopias de impedancia electroquímica (EIE).

Algunas ventajas de estas técnicas son:

- ✓ Pueden ser no destructivos.
- ✓ Brindan información en tiempo real, por lo que se pueden realizar cambios rápidamente.
- ✓ Los métodos electroquímicos son convenientes para la ingeniería ya que al dar señales eléctricas permiten que los datos sean almacenados en dispositivos electrónicos donde se puede realizar un tratamiento de los datos obtenidos.
- ✓ Algunos métodos realizan polarización del metal, lo cual es útil para saber cuáles son las regiones activas y pasivas de la superficie del material, mecanismo de corrosión e inhibición así como la velocidad de corrosión.

Long Wang y col. [23] sometieron recubrimientos de Ni-P/SiC a pruebas electroquímicas usando una solución 3.5% peso de NaCl. En la **Figura 2.8** se observan las curvas potenciodinámicas obtenidas, es obvio que las curvas de polarización de Ni-P y Ni-P/SiC son muy similares, en las cuales se observa que la reacción dominante en el lado catódico es la reducción del oxígeno. Los potenciales también son muy similares para los recubrimientos, sin embargo al obtener los valores de densidad de corrosión se tiene que ésta disminuye de $1.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $1.36 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, para los depósitos Ni-P y Ni-P/SiC respectivamente, lo cual es una evidencia de que los recubrimientos Ni-P/SiC presentan mayor resistencia a la corrosión. Al comparar las curvas de polarización se observa que la reacción de disolución anódica del recubrimiento Ni-P/SiC fue detenida, esto se atribuye a la reducción de la superficie activa debido a la presencia de las partículas de SiC. Así, al haber reducido el potencial y la densidad de corrosión en más de 100 veces con respecto al sustrato, se puede decir que para la aleación AZ91D se mejora la resistencia a la corrosión en este medio corrosivo cuando está recubierto. Así mismo evaluaron el efecto de las partículas de SiC en el recubrimiento, encontrando que la densidad de corrosión incrementa con el incremento de partículas, sin embargo, cuando sobrepasa la concentración de 4 g/L en el baño electrolítico la densidad de corrosión comienza

a disminuir, lo cual nuevamente atribuyen a la disminución del área efectiva metálica disponible para que se lleve a cabo el proceso de corrosión.

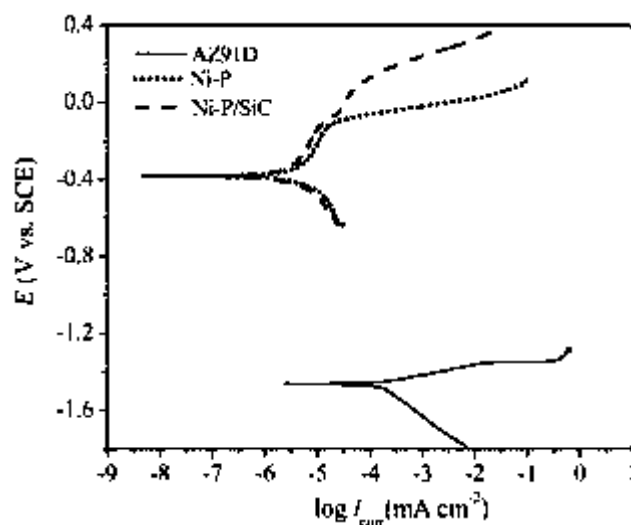


Figura 2. 8 Curvas potenciodinámicas de la aleación de magnesio AZ91D, recubrimientos Ni-P y Ni-P/SiC inmersos en solución 3.5 % peso NaCl [23].

También realizaron análisis mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Los diagramas de Nyquist para Ni-P y Ni-P/SiC (**Figura 2.9a**) parecen ser similares al tener solo un semicírculo en la región de altas frecuencias, la forma es la misma, lo que indica que el mecanismo de corrosión es muy parecido pero presentan diferente diámetro, lo que es una medida de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, cuando el semicírculo es mayor, la resistencia a la corrosión es mejor. Así, la resistencia a la corrosión se tiene en el orden siguiente: $AZ91D < Ni - P < Ni - P / SiC$. Como lo muestra la **Figura 2.9b**, los diagramas de Bode para los recubrimientos presentan mayor valor de impedancia y ángulo de fase con respecto al sustrato, lo cual significa que tienen mayor resistencia a la corrosión, siendo el recubrimiento Ni-P/SiC aquel que presenta mayor resistencia a la corrosión.

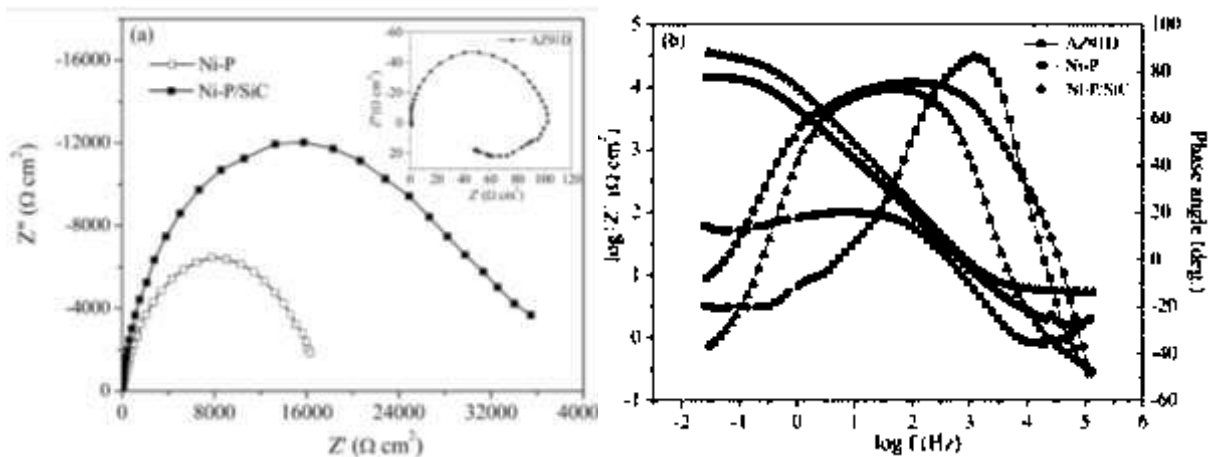


Figura 2. 9 a) diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode para la aleación AZ91D, recubrimientos Ni-P y Ni-P-SiC inmersos en solución 3.5% peso de NaCl [23].

Así mismo, A. Tozar y col. [28] sintetizaron depósitos de Zn-Ni a diferentes densidades de corriente (1, 1.5, 2, 2.5 y 3 A/dm²) durante la electrodeposición, la cual afectó la concentración de níquel en el recubrimiento. Evaluaron el efecto de la densidad de corriente en la resistencia a la corrosión con curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica. Observaron que el potencial de corrosión (E_{corr}) se hace más noble cuando la densidad de corriente en la electrodeposición incrementa. De acuerdo a los diagramas de Nyquist, el recubrimiento sintetizado a 3 A/dm² es el que presenta el mayor diámetro del semicírculo y por lo tanto una mayor resistencia a la corrosión, siendo la menor resistencia a la corrosión para el recubrimiento sintetizado a 1 A/dm². Mientras que en los diagramas de Bode observaron que el máximo ángulo de fase también fue para la densidad de corriente de 3 A/dm², mostrando que este recubrimiento presenta la propiedad más alta como barrera con respecto a los otros recubrimientos sintetizados. Ellos determinaron que cuando la densidad de corriente incrementa, la velocidad de corrosión disminuye desde 895 $\mu\text{m/año}$ hasta 335 $\mu\text{m/año}$ para aleaciones sintetizadas a 3 y 1 A/dm² respectivamente, por lo que este recubrimiento mejora el 165% la resistencia a la corrosión, con tan solo unas micras de espesor, aunado a la apariencia brillante, compacta y de adherencia aceptable con el sustrato que presentan.

Szczygiel y Kolodziej [18] sintetizaron recubrimientos compuestos Ni/Al₂O₃ y evaluaron la resistencia a la corrosión en una solución 0.5 M de NaSO₄. En la **Figura 2.10** se muestran los resultados obtenidos mediante curvas de polarización para tiempos de inmersión de 0 a 14 días. En un inicio la V_{corr} es mayor para los recubrimientos compuestos, pero al incrementar el tiempo

de inmersión se observa que ésta disminuye considerablemente hasta ser tres veces menor que para los recubrimientos de níquel, a los 14 días de exposición. Mientras que los resultados obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) indicaron que durante las primeras 24 horas el diámetro del semicírculo es mayor para los recubrimientos Ni/Al₂O₃ la tendencia a incrementar se mantiene en los siguientes días, en cambio en los recubrimientos de níquel la resistencia a la corrosión disminuye con el transcurso de los días al disminuir el diámetro de los semicírculos con el paso del tiempo. El resultado de las mediciones del día 14 de exposición en el diagrama de Nyquist para el recubrimiento de níquel indicó que el proceso está controlado por difusión de masa o transporte de masa. La pendiente de la curva para los recubrimientos de níquel fue mayor como resultado de la influencia de otros procesos que acompañan la oxidación y la difusión a bajas frecuencias por ejemplo la adsorción de productos de corrosión en la superficie del recubrimiento como partículas de agua, iones OH⁻ u oxígeno. Como resultado de la prueba potenciodinámica se tuvo que la resistencia a la corrosión de los compósitos Ni/Al₂O₃ es mejor que el recubrimiento estándar de Ni. Después de catorce días de exposición, el experimento mostró valores de i_{corr} y E_{corr} de 359 nA/cm², 402 mV y 128 nA/cm², 326 mV para el recubrimiento de Ni y Ni/Al₂O₃, respectivamente, demostraron que los compósitos que contienen Ni/Al₂O₃ presentan mayor resistencia a la corrosión.

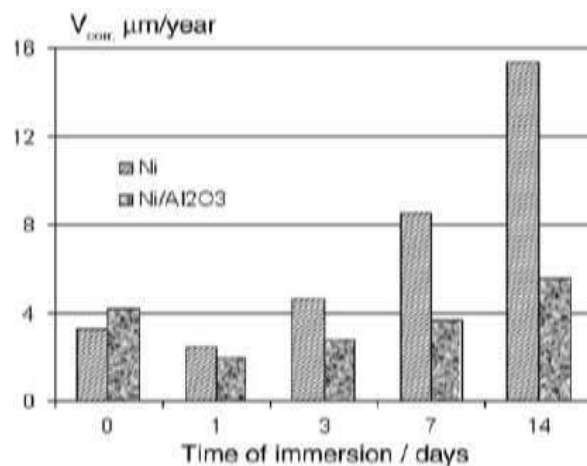


Figura 2. 10 Velocidad de corrosión (V_{corr}) para el recubrimiento de níquel y recubrimientos compósitos Ni/Al₂O₃ expuestos en solución 0.5 M de Na₂SO₄ contra tiempo [18].

Por otro lado, Bakhit y Akbari [2] sintetizaron depósitos compósitos de Ni-Co/SiC. Determinaron el comportamiento a la corrosión en un medio corrosivo de 3.5 % en peso de

NaCl. Los cálculos de densidad de corrosión fueron calculados mediante las técnicas de resistencia de polarización y extrapolación de Tafel. El depósito Ni - 45Co no mostró presencia de pasivación, mientras que en los depósitos Ni-Co/ SiC se observó comportamiento de pasivación inestable y un pequeño pico de transición activo-pasivo en la polarización anódica. De acuerdo con las curvas de polarización el depósito con mayor resistencia a la corrosión es el Ni-Co/SiC ya que presenta el más alto potencial de corrosión (Ni-Co/SiC-200 mV, Ni-45Co-350 mV) y baja densidad de corrosión lo que implica baja velocidad de corrosión, debido al contenido de Co y de SiC.

Finalmente, Shi y col. [22] obtuvieron curvas de polarización a temperatura ambiente en solución de 0.5 M de NaCl para compósitos de Ni-Co y Ni-Co/SiC electrodepositados. Encontrando mediante la técnica de extrapolación de Tafel que a mayor concentración de partículas de SiC se presenta una tendencia a la pasivación, es decir que el proceso de corrosión disminuye, presentando así para Ni-Co-3.2%SiC valores de potencial de -0.33 V y densidad de corriente de $7.9 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$. Mientras que para los recubrimientos Ni-Co presentaron el potencial de -0.39 V y la densidad de corriente de $3.98 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, con ello demostraron que los recubrimientos compósito tienen mayor estabilidad química en el medio al contener partículas cerámicas en su interior, ya que para Ni-Co/3.2%SiC el potencial fue más positivo y la densidad de corriente obtenida fue menor que para Ni-Co. Finalmente, ellos atribuyen este comportamiento a la reducción de defectos en los recubrimientos compósitos debido a la incorporación de las partículas de SiC lo cual ayuda a prevenir la corrosión por picadura al evitar que los hoyos continúen incrementando su tamaño y por el contrario, tiendan a una etapa de pasivación.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente capítulo presenta la descripción del arreglo experimental montado en la síntesis de los recubrimientos nano estructurados Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, además de las técnicas y condiciones empleadas en la caracterización física y micro estructural de los depósitos. La **Figura 3.1** resume en un diagrama el proceso experimental.

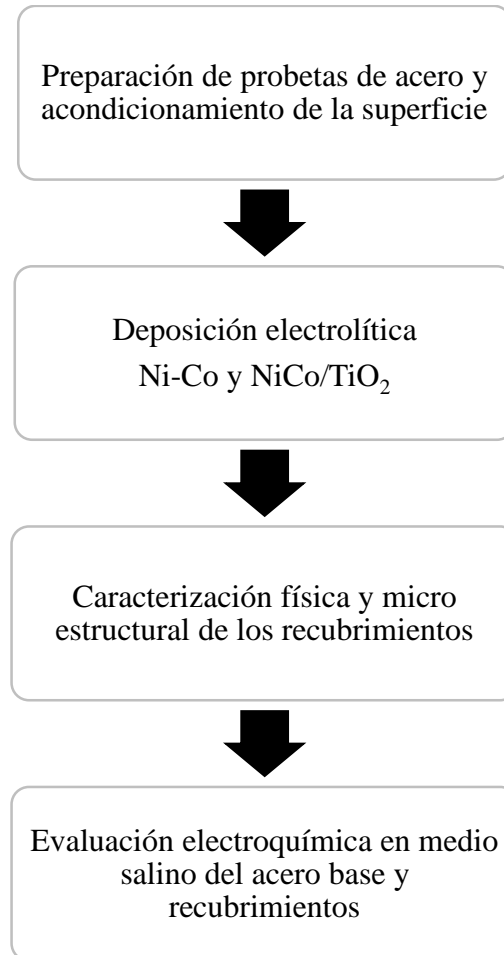


Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental para la síntesis de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂.

El trabajo está dividido en cuatro etapas principales. La primera comprende la preparación mecánica de las probetas metálicas y su acabado superficial. La segunda consiste en la formulación del baño electrolítico, montaje de la celda electrolítica y depositación de los recubrimientos. La tercera etapa corresponde a la caracterización física y micro estructural de

los recubrimientos y su relación con la intensidad de corriente aplicada durante la electrodeposición. Finalmente, la cuarta etapa comprende la evaluación de la conducta a la corrosión en agua de mar sintética de los sustratos recubiertos.

3.1 Preparación de las probetas y activación de la superficie

3.1.1. Sustrato de acero base

La electrodeposición de Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ se llevó a cabo sobre sustratos metálicos de acero AISI-O1 de dimensiones 1x1x0.3 cm (**Figura 3.2**). Las probetas fueron seccionadas con una cortadora de disco de diamante *Isomet low speed saw* marca *Buehler* y devastadas con papel abrasivo de carburo de silicio del grado 360 al 1200 con el propósito de eliminar imperfecciones, impurezas y óxidos presentes en su superficie.

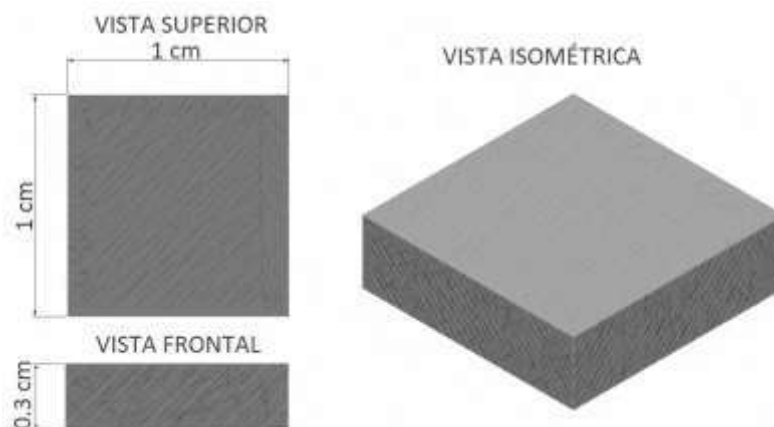


Figura 3.2 Dimensiones de las probetas de acero AISI-01.

La composición química y propiedades nominales del acero AISI-01 se muestra en las **Tablas 3.1** y **Tabla 3.2**.

Tabla 3. 1. Composición química del acero AISI-01 (% peso).

%C	%Mn	%Si	%Cr	%V	%W
0.85 - 0.95	1.00 - 1.30	0.20 - 0.40	0.40 - 0.60	0.20	0.40 - 0.60

Tabla 3. 2. Propiedades físicas y mecánicas del acero AISI-01.

Propiedad	Valor
Módulo de elasticidad	207 GPa
Conductividad térmica	34.5 W/m °K (95°C)
Dureza	60 HRC
Resistencia al desgaste adhesivo*	1.5

*Valor relativo

3.1.2. Pretratamiento de la superficie

Previo al proceso de electrodeposición, la superficie del sustrato se sometió a una etapa de activación superficial consistente en: (1) limpieza y desengrasado superficial por inmersión en acetona y agitación de ultrasonido durante 10 minutos; (2) micro rugado de la superficie con una solución de 42 g/L de NaOH a temperatura de 50°C durante 3 minutos; (3) sensibilización de la superficie en una solución de HCl al 30% vol. a temperatura ambiente durante 2 minutos. Las superficies activadas fueron entonces montadas y sumergidas en el baño electrolítico para la deposición del recubrimiento. Después de cada una de las etapas se practicaron lavados al sustrato con agua destilada.

3.2. Electrodeposición de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

La electrodeposición de los recubrimientos compuesto se llevó a cabo en 200 mL de un baño electroquímico con la composición mostrada en la **Tabla 3.3**. Para los recubrimientos Ni-Co se utilizó la misma composición pero sin la adición de partículas de TiO₂. Las condiciones de operación durante la electrodeposición se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3. 3 Composición química del baño electroquímico.

Reactivo	Concentración (M)
NiSO ₄ •6H ₂ O	1.142
NiCl ₂ •6H ₂ O	0.210
CoSO ₄ •7H ₂ O	0.135
NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	0.005
H ₃ BO ₃	0.647
Sacarina	0.011
TiO ₂	2 g/L

Tabla 3.4 Parámetros a controlar en el proceso de electroquímico.

Parámetro	Valor
pH	4.5
Temperatura (°C)	45
Velocidad de agitación (rpm)	2000
Tiempo de electrodeposición (min)	60
Intensidad de corriente (A/dm ²)	2, 3, 4, 5, 10

Durante la electrodeposición la intensidad de corriente se aplicó con una fuente de tensión de corriente directa programable *Exttech 382280*, fijándola en valores de 2, 3, 4, 5 y 10 A/dm². La densidad de corriente se mantuvo constante durante cada recubrimiento. Se sintetizaron cinco recubrimientos de Ni-Co y cinco de Ni-Co/TiO₂, uno para cada densidad de corriente.

El arreglo experimental de la celda electrolítica utilizada durante el proceso se muestra en la **Figura 3.3**. Consiste de dos electrodos; un ánodo de níquel y un cátodo de acero AISI-O1, ambos con la misma dimensión. Los electrodos se conectaron por medio de un alambre conductor a la fuente de poder y fueron sumergidos en el baño electroquímico. Dentro del baño se colocaron paralelamente a 3 cm de distancia, manteniendo un área expuesta de 1 cm² en ambos electrodos.

Para el caso de los recubrimientos con adición de TiO₂, las partículas cerámicas fueron inicialmente humectadas en agua destilada y el dispersante (NaC₁₂H₂₅SO₄) durante media hora en ultrasonido, con el propósito de asegurar la dispersión homogénea del TiO₂ incorporada al baño electrolítico. Durante la deposición el baño se mantuvo bajo agitación constante mediante una barra magnética para asegurar la dispersión de las partículas en la solución.

Para todos los recubrimientos, las medición de temperatura y pH del baño se efectuó con un pH-metro *Hach* modelo *sensION 3* con medidor de temperatura. El pH del baño se reguló con soluciones de NaOH (1M) y HCl (10% vol). Al término de la electrodeposición, los electrodos fueron retirados del baño y lavados con abundante agua destilada.

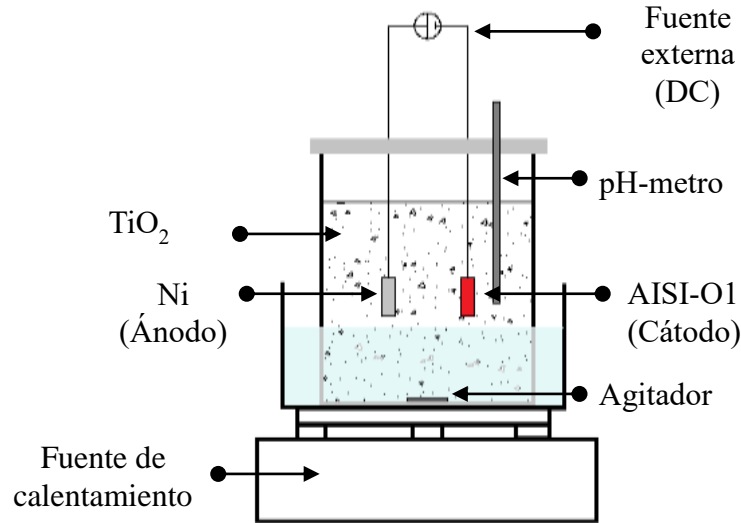


Figura 3. 3 Arreglo experimental para la síntesis de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

3.3. Caracterización física y micro estructural

3.3.1. Morfología

Los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ fueron examinados con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL JSM-7600F FEG-SEM* en modo de electrones secundarios y retrodispersados con el propósito de estudiar su morfología. Los polvos cerámicos de TiO₂ también fueron examinados por esta técnica en la caracterización de su tamaño y forma.

3.3.2. Composición química

La composición química de los recubrimientos se determinó por dos técnicas: micro análisis químicos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) acoplado al microscopio electrónico y análisis en volumen mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS). En el primer caso, se contó con un detector *Bruker modelo XFlash 6/30* acoplado al microscopio electrónico de barrido *JSM-7600F FEG-SEM*; se practicaron micro análisis EDS en cinco diferentes posiciones a 200x magnificaciones, sobre las cuatro esquinas y el centro. La técnica fue útil en la determinación de la composición química de los recubrimientos y en el estudio de la homogeneidad química de los mismos.

La composición en volumen de los recubrimientos se obtuvo por espectroscopia de absorción atómica en un equipo *Perkin Elmer PinAAcle 900H*; de esta manera fue posible determinar de manera más representativa la composición de níquel y cobalto en la totalidad del recubrimiento

aplicado. Para este análisis los recubrimientos fueron digeridos por inmersión en ácido nítrico diluido (HNO₃ 10% vol.). Las soluciones fueron diluidas hasta detectar composiciones entre 0.3 y 1 ppm para el cobalto y entre 5 y 10 ppm para el níquel. Estos rangos fueron elegidos porque presentan la condición de linealidad entre absorbancia y concentración, lo que garantiza un mejor ajuste en la interpolación en la determinación de la concentración de las soluciones de trabajo. Una vez obtenida la concentración de la solución de la muestra problema, se realizó el cálculo de la concentración del metal previo a la dilución haciendo uso de la Ec. (3.1).

$$\text{Concentración}\left(\frac{g_x}{g_{\text{muestra}}}\right) = \frac{(C)(V)(F.D.)}{M} \quad (3.1)$$

Donde x es la especie que se desea conocer en la muestra, C es la concentración en ppm en la última dilución, V es el volumen de la solución, $F.D.$ es el factor de dilución (en el caso de haber dilución) y M son los gramos de la muestra que se están analizando. Los resultados fueron comparados con los resultados obtenidos por EDS.

Finalmente se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) usando un equipo *BRUKER* modelo *D8 ADVANCE* para determinar las fases constituyentes de los recubrimientos. Para la indexación de los difractogramas se empleó la librería del software *X'Pert HighScore Plus*. El análisis por DRX se realizó a condiciones de 20-100° con un paso de 0.02°/1s con radiación de lámpara de Cu K α ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$).

3.3.3. Dureza y adhesión

La dureza de los recubrimientos se midió con un microdurómetro *Zwick/Roell Identec* bajo una carga de 100 g durante 15 s. La dureza promedio fue resultado de 10 mediciones en la superficie del recubrimiento, realizadas a 100 μm de distancia entre cada huella.

La adhesión entre el recubrimiento y el sustrato de acero se determinó por la norma VDI 3198 [29] mediante ensayos de indentación Rockwell C bajo una carga de 150 kg durante un tiempo de 15 s. Con el apoyo de micrografías por microscopía óptica, la fuerza de adhesión se determinó al comparar las huellas experimentales con el patrón de la **Figura 3.4**. El resultado es una medida cualitativa de la adhesión sustrato-recubrimiento, siendo ésta evaluada como aceptable o inaceptable.

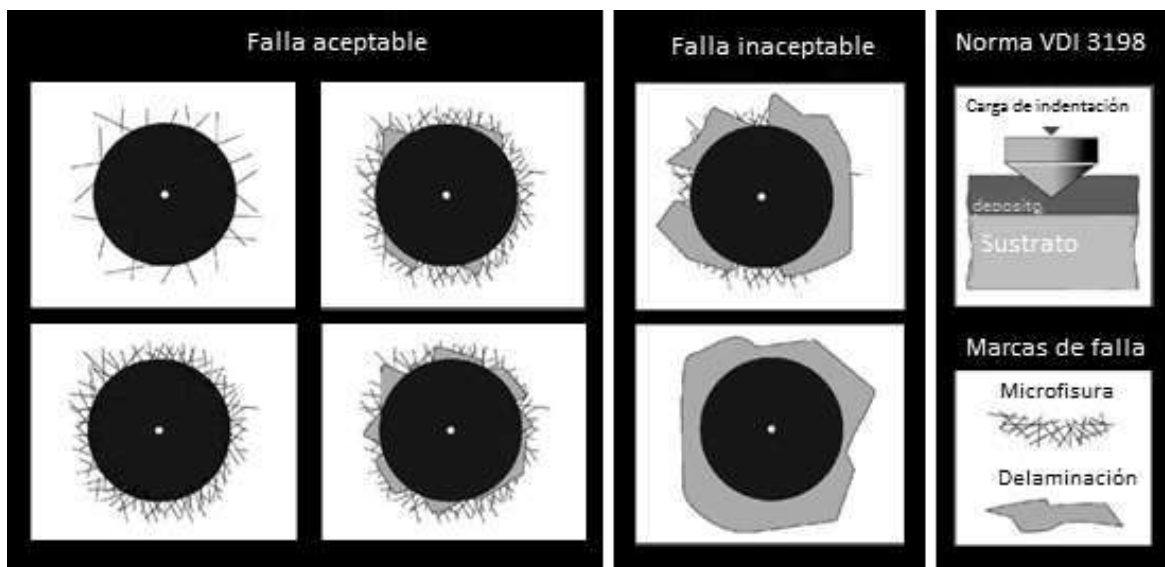


Figura 3. 4 Patrón de fuerzas de adhesión definido en la norma VDI 3198 [29].

3.4. Evaluación Electroquímica en Medio Salino

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ se evaluó mediante las técnicas electroquímicas de:

- Medición del potencial de corrosión (E_{corr})
- Resistencia a la polarización lineal (R_p)
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)
- Curvas de polarización (CP)

Todos los ensayos se realizaron utilizando agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D1141-98, cuya composición química se muestra en la **Tabla 3.5**.

Tabla 3. 5 Composición del agua de mar sintética [30].

Componente	Concentración(g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201

En el estudio se utilizó una celda electroquímica de 3 electrodos: el electrodo de trabajo corresponde al sustrato con recubrimiento, un electrodo auxiliar de grafito y un electrodo de referencia de calomel. Los tres electrodos estuvieron sumergidos durante el ensayo a la misma altura del electrodo de trabajo. Los parámetros electroquímicos se midieron con un potenciostato/galvanostato marca *SOLARTRON* modelo *1280B*.

3.4.1 Seguimiento del potencial de corrosión (E_{corr})

Se realizaron mediciones del potencial de corrosión E_{corr} hasta que se mantuvo constante, lo cual fue durante un tiempo de 2 horas, utilizando un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de Calomel.

3.4.2 Medición de la resistencia a la polarización (R_p)

En la medición de la resistencia a la polarización R_p se empleó el método potenciodinámico con un rango de sobrepotencial de -15mV a +15 mV a partir del potencial de corrosión (E_{corr}) y una velocidad de barrido de 1 mV/s. El análisis de los resultados se realizó mediante el software *Corrview 2*.

3.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

En la medición de impedancia electroquímica se controló el potencial (E) y se registró la variación de la densidad de corriente (i). Los resultados se obtuvieron en un rango de frecuencia de 0.01 a 10,000 Hz con 10 puntos por década y una amplitud de voltaje de 10 mV. Para el análisis de los datos se utilizó el software *Zview 2*.

3.4.4 Medición de curvas de polarización (CP)

Para medir las curvas de polarización se utilizó un rango de sobrepotencial de -500 mV a +500 mV con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) y una velocidad de barrido de 1 mV/s.

3.4.5 Caracterización de las probetas sometidas a ensayos de corrosión

La caracterización micro estructural de las probetas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (JSM-7600F FEG-SEM) y difracción de rayos X (*BRUKER D8 ADVANCE*). En el

análisis de las muestras corroídas es importante la examinación morfológica y la determinación de las fases presentes.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

La electrodeposición se efectuó sobre sustratos de acero al carbón grado herramienta (acero AISI-O1) empleando sales de níquel y cobalto como fuente de iones metálicos. Se aplicaron densidades de corriente de 2, 3, 4, 5 y 10 A/dm² y su efecto en la micro estructura se relacionó con las propiedades físicas y resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Se obtuvieron diez depósitos diferentes, lisos y con apariencia brillante, de los cuales cinco fueron sintetizados con incorporación de partículas de TiO₂. A efecto de distinguir las muestras en estudio, la **Tabla 4.1** muestra la nomenclatura empleada; *NC* representa los recubrimientos binarios Ni-Co, *T* indica recubrimientos con incorporación de partículas TiO₂, y el número al final indica la densidad de corriente aplicada.

Tabla 4. 1 Nomenclatura empleada para nombrar a los recubrimientos electrodepositados

Densidad de corriente (A/dm ²)	Nomenclatura	
	Ni-Co	Ni-Co/TiO ₂
2	NC2	NCT2
3	NC3	NCT3
4	NC4	NCT4
5	NC5	NCT5
10	NC10	NCT10

4.1 Caracterización de los polvos de TiO₂

Las partículas de TiO₂ incorporadas a los recubrimientos consisten en nano polvos de TiO₂ (Aeroxide P25, ≥99.5%, *Sigma –Aldrich*) con tamaño de partícula promedio de 21 nm, de acuerdo a especificaciones del proveedor. En el estudio de las propiedades de los recubrimientos se requiere conocer las características del nano polvo, para lo cual fueron analizados mediante difracción de rayos X con objeto de determinar la fase cristalina en que se encuentra presente la fase TiO₂. La **Figura 4.1** presenta el difractograma de los polvos; la indexación se efectuó para los componentes rutilo y anatasa, dos fases estables del óxido de titanio con estructura cristalina tetragonal.

El difractograma fue analizado mediante el software *X'Pert High Score Plus*, con el que se corroboró que las fases presentes corresponden a las fases anatasa y rutilo del TiO_2 , cuyas fichas técnicas son Anatasa (03-065-5714) y Rutilo (03-065-0190). Con la técnica de análisis no se identifica alguna otra fase presente, por lo que se presume que la pureza de $\geq 99.5\%$ reportada por el proveedor es apropiada.

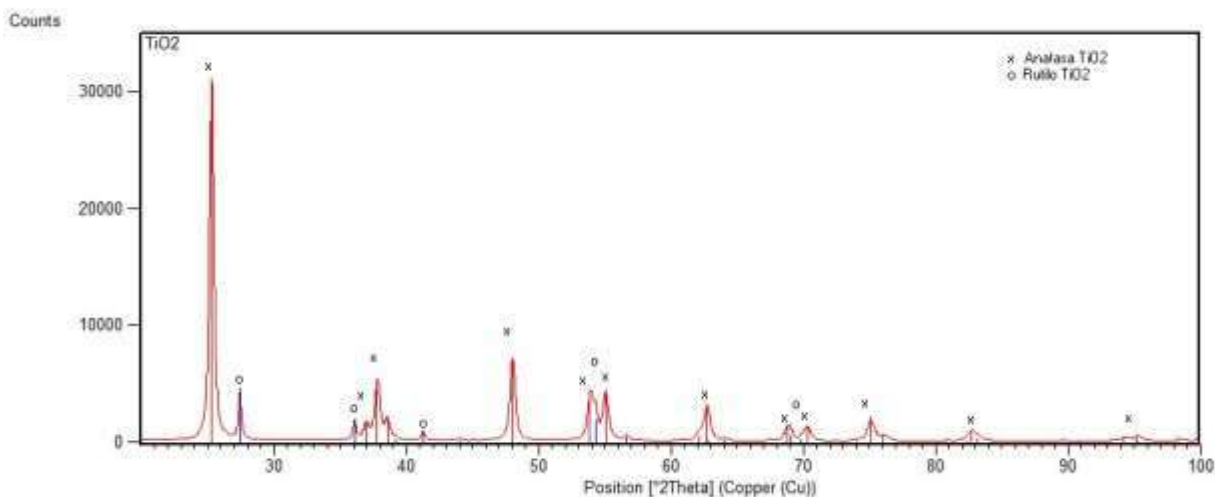


Figura 4. 1 Difractograma de polvos de TiO_2 .

Con el propósito de examinar la morfología de los polvos se realizó un análisis por microscopía electrónica de barrido. Como se aprecia en la **Figura 4.2**, el tamaño de partícula del polvo es del rango nanométrico. A menor magnificación (**Figura 4.2a**) es evidente que existe aglomeración de partículas; la aglomeración resulta por la atracción de cargas de superficie que desarrollan las partículas nanométricas por fenómenos de fricción del alta área dispuesta. De la imagen a mayor magnificación (**Figura 4.2b**) se aprecia que el tamaño de las partículas es de alrededor de 20 nm; se aprecian también detalles del grado de aglomeración y que, aun cuando las partículas no son esféricas, tienen un alto grado de redondez al no presentar formas angulares ni formas con aristas pronunciadas.

De manera complementaria, mediante análisis de espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se observó que no hay presencia de trazas de otros componentes elementales en los polvos (**Figura 4.3**), ya que únicamente se observan picos característicos de los elementos constituyentes oxígeno y titanio que conforman el TiO_2 .

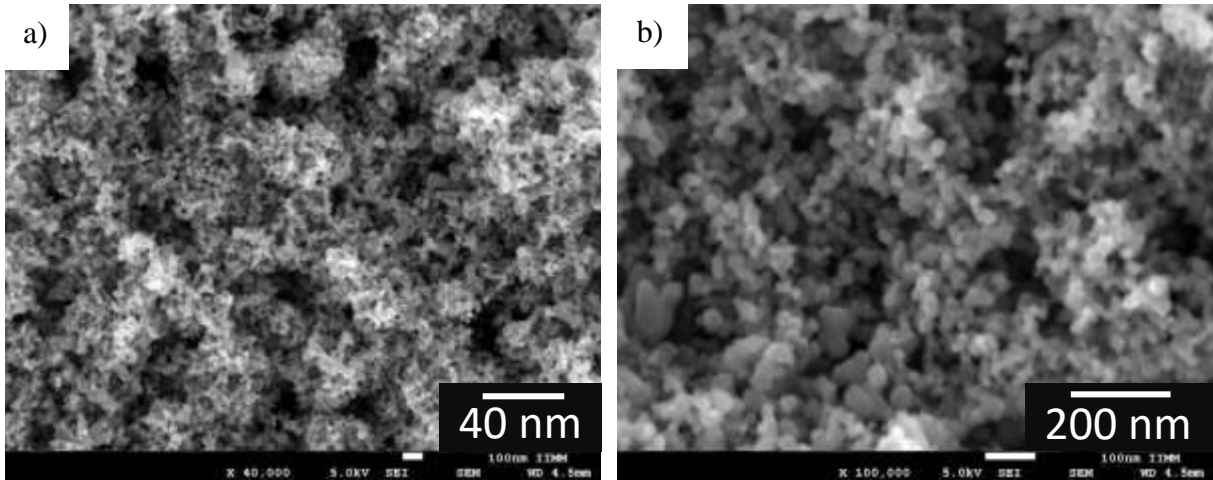


Figura 4. 2 Imagen de los polvos de TiO_2 obtenidas por MEB.

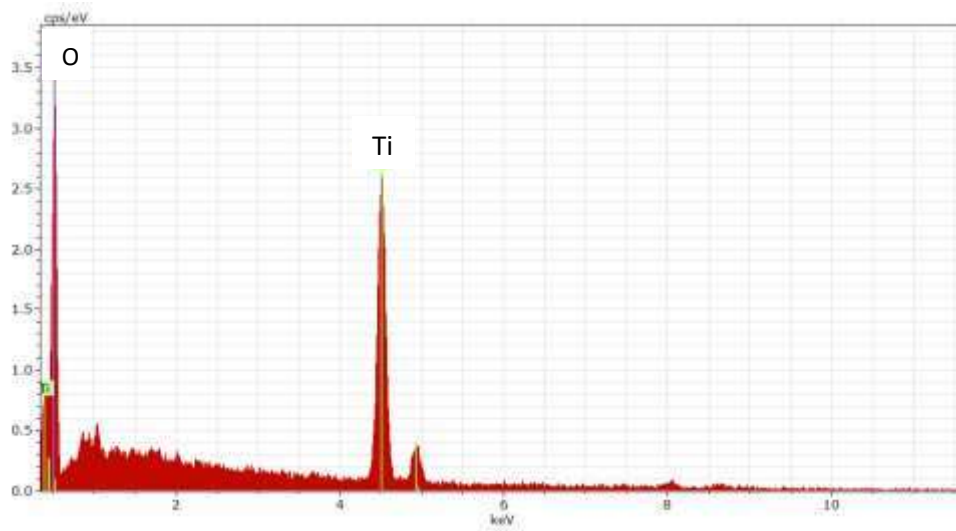
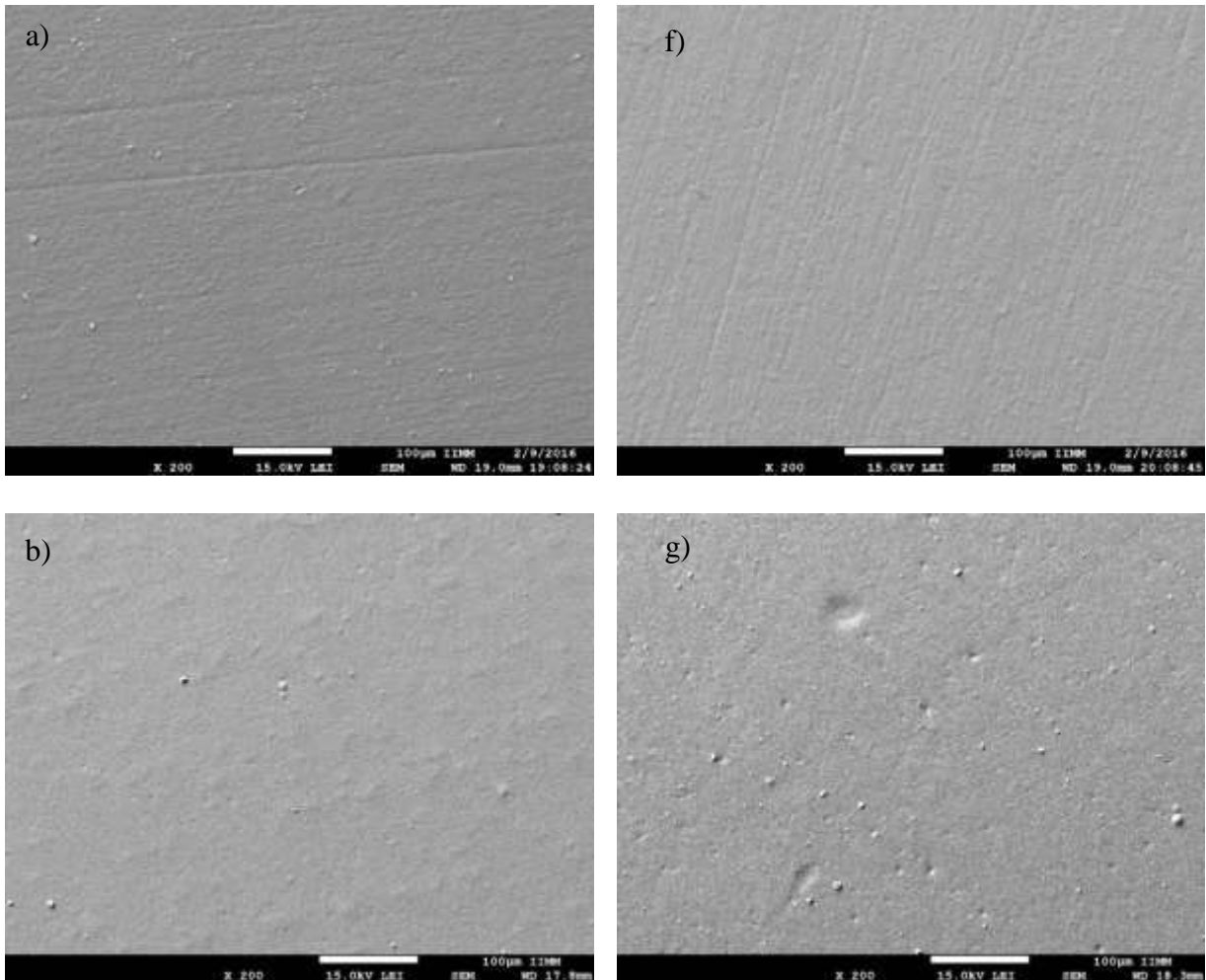


Figura 4. 3 Picos característicos del oxígeno y titanio constituyentes del TiO_2 .

4.2 Efecto de la densidad de corriente en la morfología y composición de los recubrimientos

4.2.1 Morfología de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

La examinación por microscópica electrónica de barrido permitió caracterizar la morfología superficial de los recubrimientos aplicados. La **Figura 4.4** compara las características superficiales de los recubrimientos Ni-Co depositados, con y sin incorporación de partículas, a las distintas densidades de corriente aplicada. En general, todos los recubrimientos presentan una superficie continua; la existencia de líneas en todas las muestras es resultado de la preparación metalográfica a la que fue sometido el sustrato antes de ser recubierto. Como se observa en la **Figura 4.4** a medida que la densidad de corriente incrementa, las líneas de rayado son menos perceptibles, lo cual se atribuye al incremento del espesor del recubrimiento.



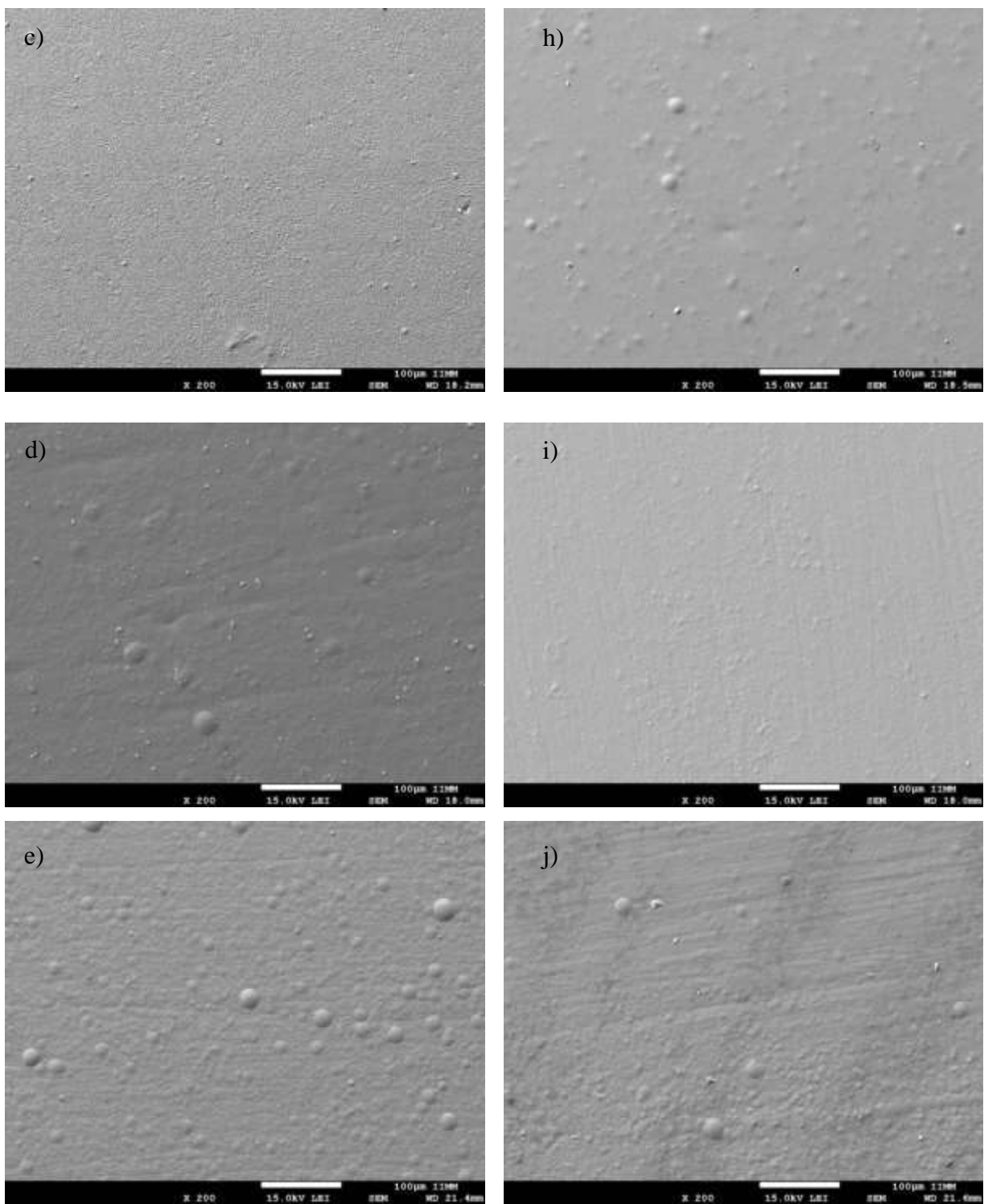


Figura 4. 4 Micrografías de MEB de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ electrodepositados a diferentes valores de densidad de corriente a pH 4.5 y 45° C.

a) NC2; b) NC3; c) NC4; d) NC5; e) NC10; f) NCT2; g) NCT3; h) NCT4; i) NCT5; j) NCT10.

La presencia de relieves convexos que sobresalen en la superficie de los depósitos se atribuye a la reacción de evolución de hidrógeno durante el proceso de electrodeposición. A partir de valores de densidad de corriente aplicada de 4 A/dm^2 , los recubrimientos presentan más imperfecciones por el incremento de la densidad de corriente, siendo más evidente para los depósitos NC10 y NCT10. Comparando el efecto causado entre recubrimientos, se observa que el número de relieves es mayor en los recubrimientos Ni-Co libres de TiO_2 . La menor evolución de hidrógeno en recubrimientos con partículas de TiO_2 se debe a que durante la electrodeposición toma lugar la adsorción de iones metálicos en la superficie de las partículas, las cuales son transportadas directamente al cátodo, donde la reducción de las especies Ni y Co tiene lugar; mientras que en los recubrimientos que no contienen partículas cerámicas existe mayor interacción entre los iones metálicos y las moléculas del agua, dando como resultado la liberación de gas H_2 [31].

Del mecanismo de incorporación de partículas duras en recubrimientos metálicos, Bakhit y col. [32] proponen un modelo en seis etapas en un estudio de depósitos Ni-Co/SiC (**Figura 4.5**): 1) adsorción de los iones metálicos en la superficie de la partícula (carga de la partícula); 2) transferencia de la partícula cargada (partículas rodeadas por un sinfín de iones) en el interior del electrolito; 3) difusión de la partícula cargada a través de la capa límite (efectos hidrodinámicos y de concentración); 4) adsorción de las partículas cargadas sobre la superficie del cátodo; 5) partícula parcialmente atrapada dentro de la matriz; 6) partícula es totalmente cubierta. En este mecanismo la reducción de los iones metálicos se lleva a cabo en la etapa de atrapamiento parcial en la matriz; en adición, la reducción de iones metálicos del baño en los vértices o esquinas de las partículas origina una fuerte unión entre las partículas y la matriz. Existen otros trabajos que proponen mecanismos similares de deposición [33, 34]. Relacionando este mecanismo con los recubrimientos sintetizados, los cationes reducidos son los iones Ni^{2+} y Co^{2+} y el TiO_2 toma el lugar de las partículas suspendidas, destacando que en los depósitos Ni-Co/ TiO_2 no se observan partículas cerámicas individuales ni la formación de aglomerados en la superficie.

Es importante destacar que no existen grietas o fracturas en ninguno de los recubrimientos, lo cual llega a ser común por esfuerzos al interior, como se reporta en la bibliografía. Tal es el caso de los depósitos Ni-Mo sintetizados a alta densidad de corriente por Stefania Costovici y col.

[35], quienes emplearon distintas relaciones $\text{Ni}^{2+}/\text{Mo}^{6+}$ y densidades de corriente a temperaturas de 40°C - 60°C bajo agitación mecánica; aun cuando obtienen recubrimientos de superficie tersa, buena adherencia sustrato-recubrimiento y una apariencia brillante, observaron la presencia de micro grietas atribuibles a la alta densidad de corriente utilizada que acelera la reacción de evolución de H_2 .

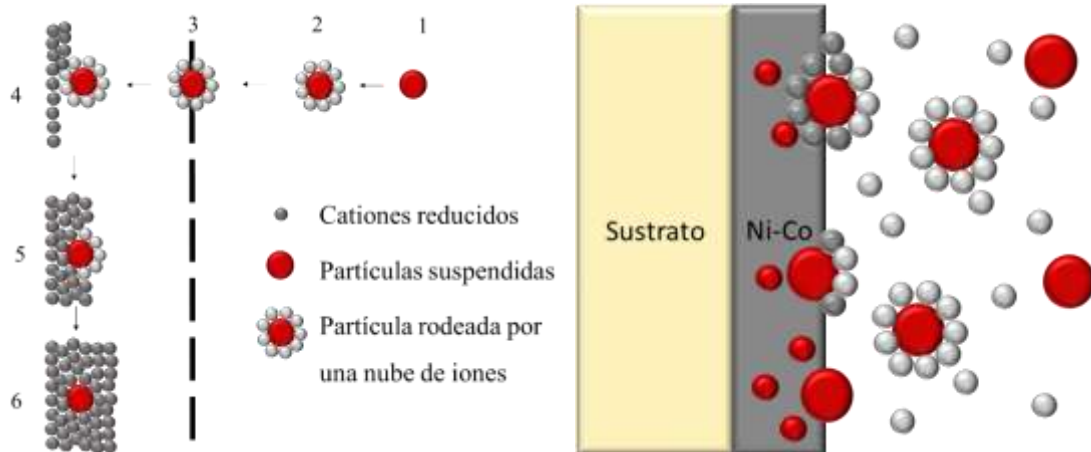


Figura 4. 5 Ilustración esquemática de la incorporación de partículas cerámicas en la matriz metálica [32].

Como se menciona en el Capítulo 2, el método de electrodeposición origina recubrimientos de morfología nodular que se ajustan exactamente a la geometría del sustrato base. La incorporación de partículas duras en la aleación Ni-Co dio paso a cambios morfológicos en los depósitos. La **Figura 4.6** muestra micrográficas a mayor magnificación donde se compara la superficie de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 depositados a una densidad de corriente de $4 \text{ A}/\text{dm}^2$. Se observa que los recubrimientos Ni-Co tienen porosidades aisladas de forma esférica en la superficie, mientras que los recubrimientos Ni-Co/ TiO_2 no muestran porosidad, lo que resulta en un recubrimiento más compacto y morfológicamente más apto para exposición a la corrosión.

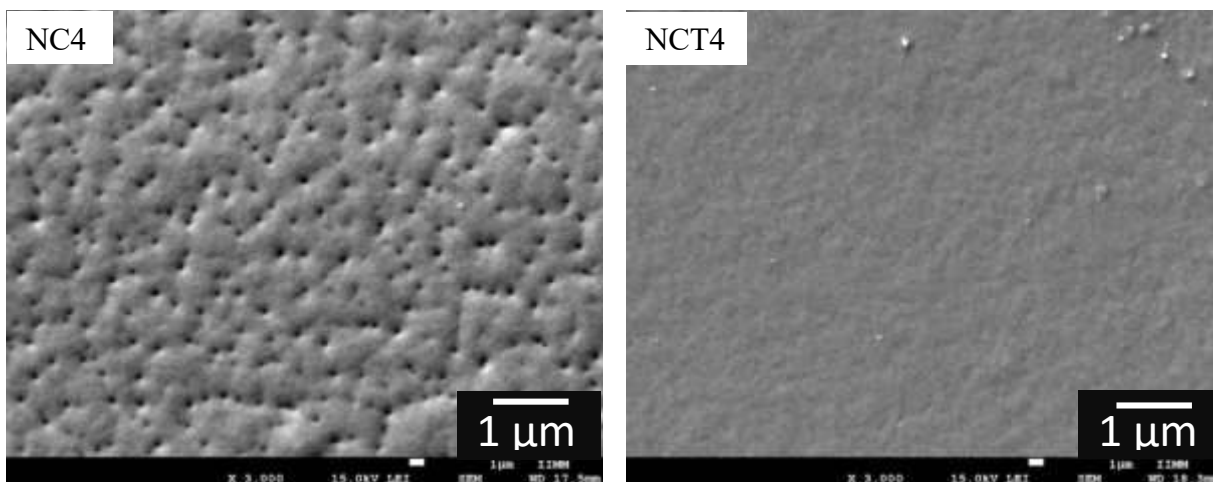


Figura 4. 6 Micrografías MEB de recubrimientos NC4 y NCT4 a incremento de 3000x.

4.2.2 Análisis químicos EDS de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

Se efectuaron análisis químicos elementales EDS en cinco regiones diferentes a los recubrimientos sintetizados. Se encontró que la composición elemental entre posiciones para una misma muestra es similar, lo que implica recubrimientos homogéneos en composición, sin deposición preferencial de los componentes elementales. Como lo muestran las **Tablas 4.2 y 4.3**, se encontró que al incrementar la intensidad de corriente, el porcentaje de níquel incrementa, con la consecuente disminución de cobalto. En el caso de los recubrimientos binarios Ni-Co, el níquel incrementa de 55.4% a 67.4% con el cambio de intensidad de corriente de 2 a 10 A/dm², mientras que en los recubrimientos ternarios Ni-Co/TiO₂, el aumento es de 55.9% a 60.8% con la corriente. Ambos recubrimientos siguen la misma tendencia con respecto a la composición química, sin embargo, como se puede ver en los valores de la desviación estándar, los resultados de los recubrimientos Ni-Co presentan mayor dispersión en comparación a los recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

Tabla 4. 2 Variación del contenido de níquel (% peso) con respecto a la variación de la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición en recubrimientos Ni-Co.

Recubrimiento	% Ni	%Co	D.E.
NC2	55.4	44.6	0.89
NC3	58.1	41.9	1.79
NC4	57.2	42.8	1.79
NC5	58.7	41.3	0.67
NC10	67.4	32.6	3.47

Tabla 4. 3 Variación del contenido de níquel (% peso) con respecto a la variación de la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición en recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

Recubrimiento	% Ni	%Co	D.E.
NCT2	55.9	44.1	0.42
NCT3	57.1	42.9	0.46
NCT4	58.4	41.6	1.55
NCT5	58.4	41.6	1.37
NCT10	60.8	39.2	0.88

Vázquez-Arenas y col. [3] analizaron el efecto de la densidad de corriente en baños electrolíticos con distinta composición en sales de níquel y cobalto. Similar al presente trabajo, reportan un incremento de níquel con el aumento en la densidad de corriente, esto es, la depositación de cobalto se da preferencialmente a bajas densidades de electrodeposición. B. Bahadormanesh y col. [26] atribuyen que la menor concentración de Co a alta densidad de corriente se debe a la baja concentración de cobalto en el baño, lo que conduce a una deposición bajo control difusional, mientras que el níquel es controlado cinéticamente debido a su alta concentración en el baño. Puesto que a alta densidad de corriente se promueve la reducción de iones metálicos, es mayor la energía de activación para la deposición de especies controladas cinéticamente que para aquellas controladas por difusión. Por ello, al incrementar la densidad de corriente la contribución de electrones transferidos por iones de níquel es mayor y por lo tanto, el contenido de níquel en el depósito incrementa.

4.2.3 Análisis por Espectroscopia de Absorción Atómica

Las **Tablas 4.4 y 4.5** presentan los resultados de composición química obtenidos por la técnica de espectroscopia de absorción atómica. Estas mediciones son posibles por la disolución

completa del depósito logrado, por lo que se considera una medición más representativa del bulto que aquella obtenida por análisis EDS. Aun cuando la medición elemental de Ni y Co se realizó experimentalmente por absorción atómica, debido a la facilidad de detección del elemento níquel por la técnica en cuestión en el rango de composición analizado, se optó por considerar como confiable la medición de éste, de tal manera que la composición de cobalto se calculó por diferencia al cien por ciento considerando que únicamente éstos son los constituyentes de la matriz. De las tablas se aprecia que mediante esta técnica de cuantificación, el contenido de níquel incrementa con la corriente aplicada, de 66% a 78.5% para los recubrimientos Ni-Co, con la consecuente disminución de cobalto; en los depósitos Ni-Co/TiO₂ el cambio de composición de níquel es de 40.5% a 60.7% a la máxima intensidad. En general, se confirma que los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ contienen menor cantidad de níquel que los Ni-Co, particularmente a baja y alta densidad de corriente, pues a 3 y 4 A/dm² las composiciones entre depósitos son similares. En la deposición de recubrimientos Ni-Co con SiC, B. Bahadormanesh y col. [26] coinciden en reportar el incremento de cobalto con la presencia de la fase cerámica, lo que atribuyen a una mayor adsorbabilidad de los iones Co²⁺ que los iones Ni²⁺ en la superficie de las partículas cerámicas.

Tabla 4. 4 Variación del contenido de níquel y cobalto con la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición de recubrimientos Ni-Co

Muestra	% Ni	%Co*
NC2	66.0	34.0
NC3	58.9	41.1
NC4	59.9	40.1
NC5	75.1	24.9
NC10	78.5	21.5

Tabla 4. 5 Variación del contenido de níquel y cobalto con la densidad de corriente aplicada durante la electrodeposición en recubrimientos compuesto Ni-Co/TiO₂

Muestra	% Ni	%Co*
NCT2	40.5	59.5
NCT3	58.8	41.2
NCT4	61.7	38.3
NCT5	67.2	32.8
NCT10	60.7	39.3

4.3 Ensayo micro estructural por Difracción de rayos X

Las **Figuras 4.7 y 4.8** presentan los patrones de difracción de rayos x de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ preparados a distintas densidades de corriente. En ambos difractogramas se observan las reflexiones características de los constituyentes de la matriz: níquel y cobalto. De acuerdo a las tarjetas de indexación, ambos metales presentan estructura cúbica; se encuentran formando una solución sólida, pues al comparar los patrones con aquellos de aleaciones Ni-Co, los picos de los recubrimientos no coinciden. Se puede observar que los picos de ambos constituyentes se ubican en posiciones 2θ muy cercanas.

A medida que la densidad de corriente incrementa, se observa que existe mayor preferencia por los planos (111) y (200), pues estos picos incrementan considerablemente en intensidad. Respecto a la fase TiO₂, no se encontró reflexión característica en los patrones de difracción la razón de ello deber ser el bajo contenido de partículas de TiO₂ en el recubrimiento, es decir menor al 1% vol. que es la sensibilidad de detección del equipo.

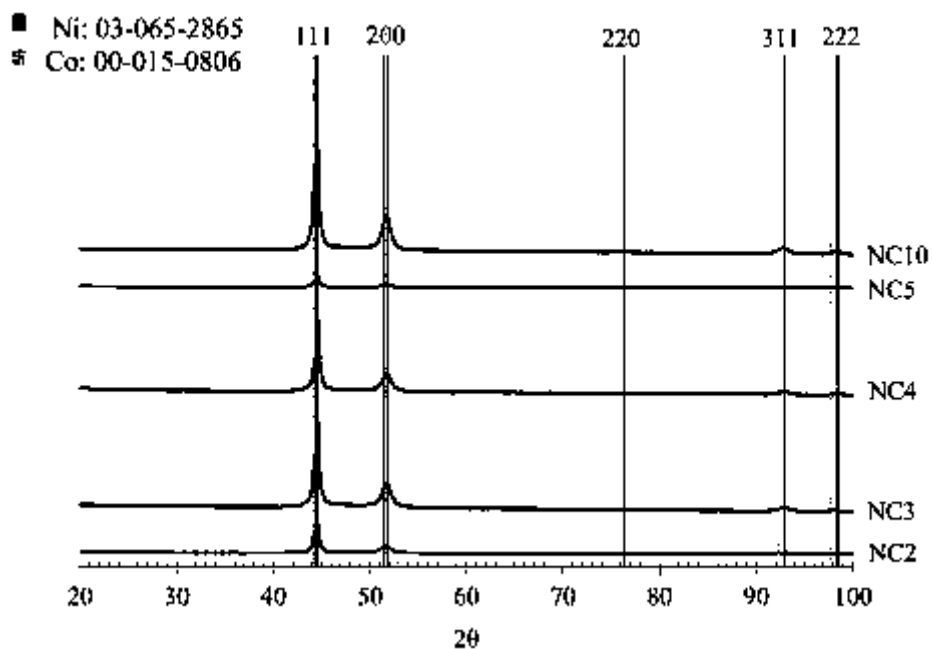


Figura 4. 7 Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos Ni-Co.

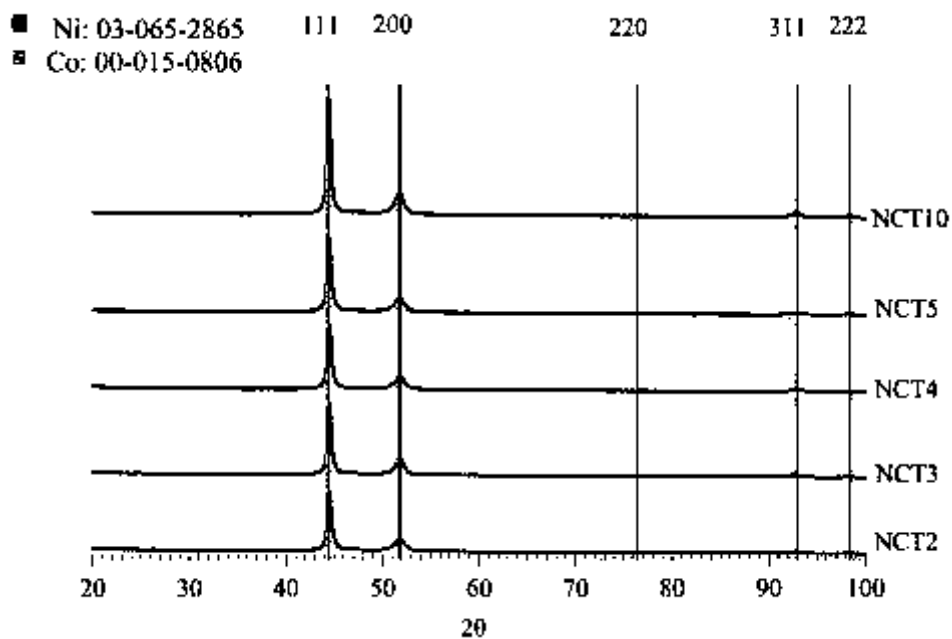


Figura 4. 8 Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

En un trabajo similar de recubrimientos Ni-Co/TiO₂ reportado por X. K. Yang y col. [24], los análisis de rayos x mostraron la presencia de níquel con estructura cúbica centrada en las caras (fcc); los picos de cobalto no fueron encontrados en el espectro, explicando que el parámetro de

red del níquel fue modificada por el cobalto que se encuentra en solución sólida (**Figura 4.9a**). La presencia de cobalto fue comprobada por análisis EDS, así como la presencia del elemento titanio proveniente de las partículas de TiO_2 (**Figura 4.9b**).

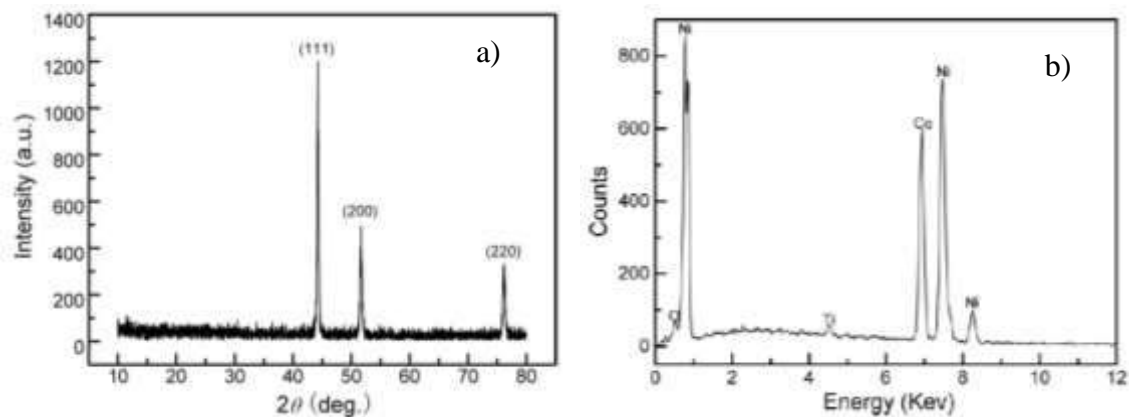


Figura 4. 9 a) Difractograma de rayos X de recubrimientos compósitos Ni-Co/ TiO_2 . b) Espectro EDS del recubrimiento Ni-Co/ TiO_2 . Ambos de recubrimientos por X. K. Yang y col. [24].

4.3.1. Tamaño de cristalita de la fase Ni-Co

El tamaño de cristalita de la fase Ni-Co en los recubrimientos con y sin partículas de TiO_2 se estimó empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual considera que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra, además de la óptica del instrumento de rayos x. El tamaño de cristal se midió para el pico de difracción del plano de dominio coherente predominante (111). El valor del ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM) se obtuvo de manera automática con el software (*DIFFRACT.EVA V3.2*), el cual corresponde a la concurrencia de las fases cristalográficas (111) de Ni y Co mostradas en las **Figuras 4.7 y 4.8**, cuyas tarjetas de identificación son JCPDS 03-065-2865 y JCPDS 00-015-0806, respectivamente. En las figuras se observan picos de difracción anchos debido al tamaño nanométrico de los cristallitos que resultan del proceso de electrodeposición.

La variación del tamaño de cristalita en los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 en función de la intensidad de corriente se grafica en la **Figura 4.10**. En general, a la mínima densidad de corriente se obtiene el menor tamaño de cristalita, el cual incrementa con la corriente de 3 A/dm^2 , para nuevamente disminuir ligeramente a las intensidades de 4 y 5 A/dm^2 , donde la cristalita tiene un tamaño entre 19-20 nm, y finalmente alcanza el tamaño máximo de casi 21 nm a la máxima intensidad de 10 A/dm^2 . Aun cuando el comportamiento no está bien definido,

de manera aproximada, el tamaño de cristalita aumenta con la intensidad de corriente, lo que coincide con el aumento del contenido de níquel en la matriz Ni-Co. La mayor diferencia entre los recubrimientos con y sin adición de partículas de TiO_2 se presenta a la intensidad de corriente de 2 A/dm^2 , donde el tamaño de cristalita de Ni-Co es 14.6 nm comparado con 19 nm para Ni-Co/ TiO_2 ; en este caso la diferencia entre las muestras es el menor contenido de níquel en el recubrimiento Ni-Co/ TiO_2 .

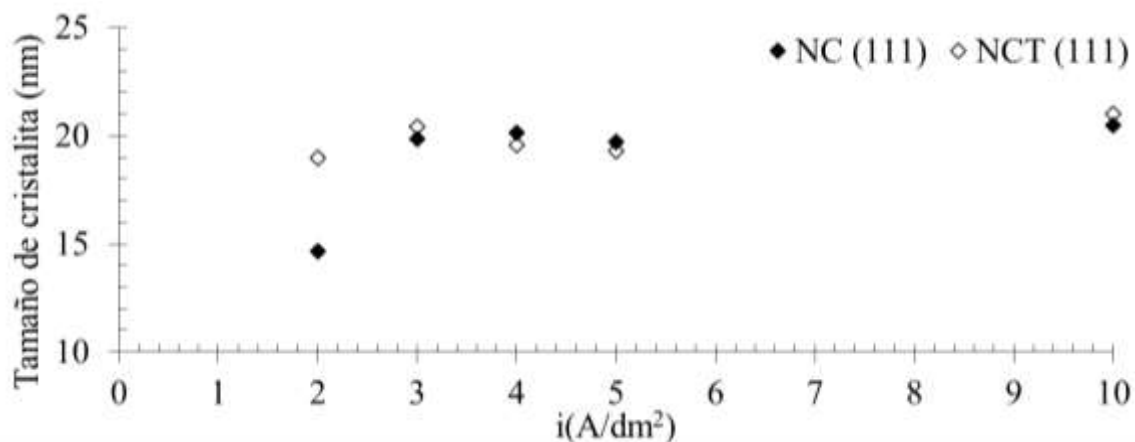


Figura 4. 10 Variación del tamaño de cristalita con la densidad de corriente en la electrodeposición.

El comportamiento observado es similar al reportado por N.P. Wasekar y col. [36] para recubrimientos binarios Ni-Co, resultados mostrados en la **Figura 4.11**. Concluyen que el tamaño de cristalita es independiente del cambio en la densidad de corriente, y que es preferentemente dependiente de la composición química de la fase metálica. En ese trabajo los tamaños de cristalina fueron mayores a los obtenidos en los presentes recubrimientos.

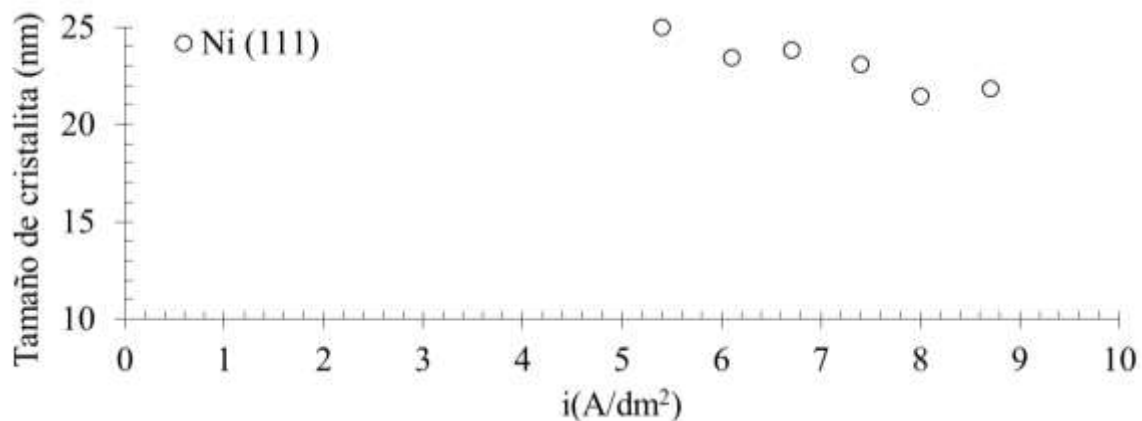


Figura 4. 11 Variación en el tamaño de cristalita con la densidad de corriente [36].

M. Srivastava y col. [37] también proponen que la variación en el tamaño de cristalita de recubrimientos Ni-Co-CeO₂ no depende de las partículas contenidas, sino de la adición de cobalto en la fase metálica. Por el contrario, A. Laszczynska y col. [38] reportan que para contenidos de 3 a 4.5% de ZrO₂ en recubrimientos Ni-Mo-ZrO₂, se tiene una disminución del tamaño de cristalita de 9 a 6 nm, esto debido a que en la electrodeposición las partículas quedan atrapadas dentro de la matriz metálica impidiendo el crecimiento, promoviendo así la nucleación cristalina. De acuerdo a lo anterior, en el presente trabajo la cantidad de TiO₂ adicionada al baño es insuficiente para lograr una co-deposición significativa que modifique el tamaño de cristalita; por lo tanto, la ligera variación del cristalito depende únicamente del contenido de cobalto en los recubrimientos, el cual disminuye ligeramente con el incremento de la densidad de corriente.

4.4 Espesor de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

4.4.1 Determinación del espesor de recubrimientos por gravimetría

La gravimetría constituye un método indirecto para determinar el espesor del recubrimiento; la masa depositada se cuantificó midiendo el cambio de peso del sustrato antes y después del recubrimiento para el área expuesta de 1 cm². En la **Figura 4.12** se observa que, hasta para tres experimentos efectuados bajo las mismas condiciones, no existe diferencia significativa en la cantidad de metal depositado, lo que indica alta reproducibilidad entre muestras. Un resultado similar se obtiene para los experimentos con adición de TiO₂.

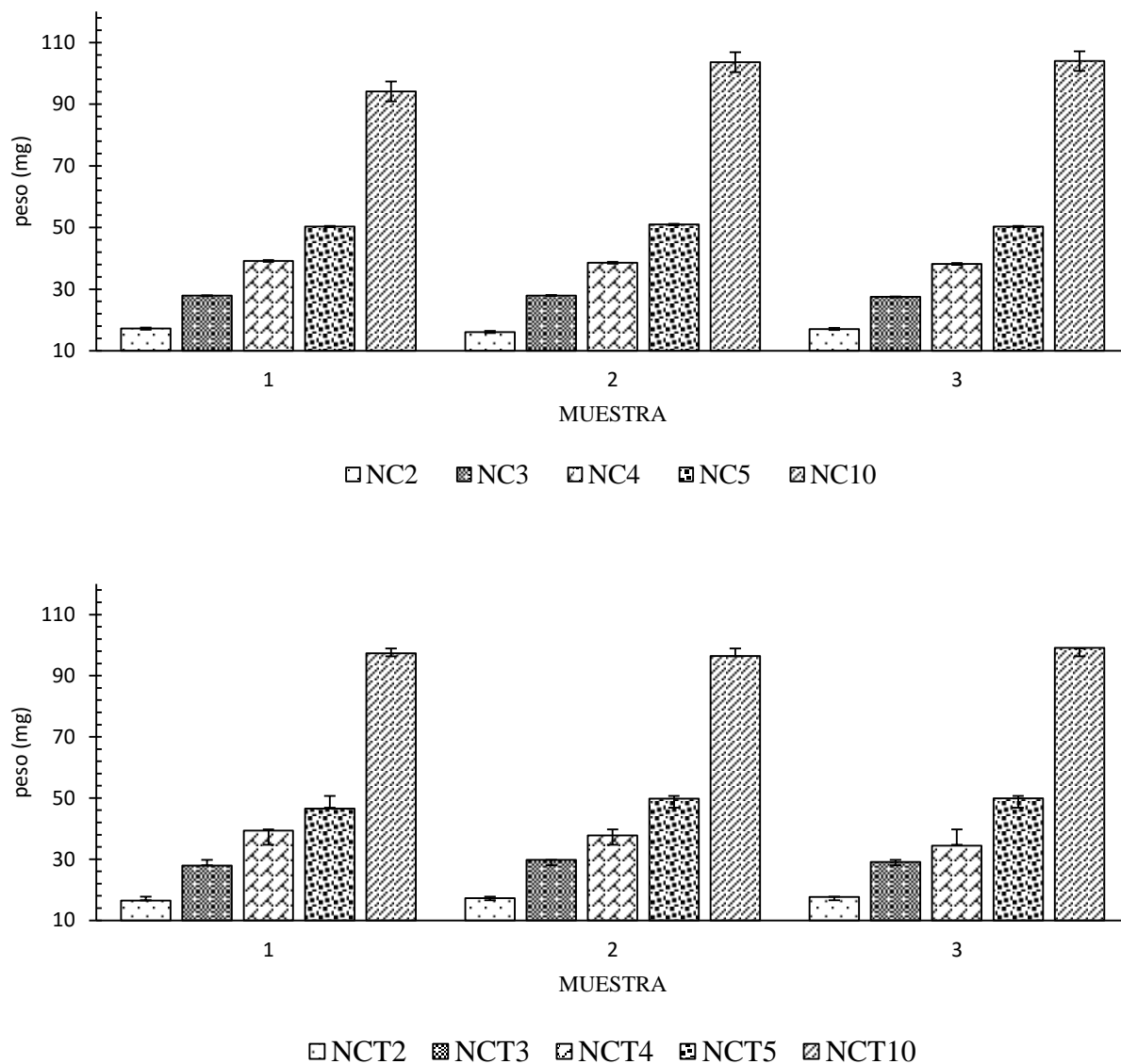


Figura 4. 12 Comparación del peso de recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ entre muestras.

La **Tabla 4.6** resume las cantidades de depósito logrado en l superficie de 1 cm² a las diferentes condiciones experimentales. La cantidad de metal depositado desde 2 hasta 10 A/dm² incrementa de 16.79 mg a 100.59 mg para los recubrimientos Ni-Co y de 17.17 mg a 97.63 mg para Ni-Co/TiO₂, lo que representa un incremento en la masa depositada mayor a 450%.

Tabla 4. 6 Peso promedio y desviación estándar de los recubrimientos sintetizados

Muestra	Peso del depósito (mg)	Desviación Estándar
NC2	16.79	0.60
NC3	27.76	0.26
NC4	38.61	0.49
NC5	50.51	0.38
NC10	100.59	5.57
NCT2	17.14	0.57
NCT3	28.89	0.91
NCT4	37.19	2.52
NCT5	48.74	1.93
NCT10	97.63	1.32

Empleando la información de la **Tabla 4.6** y la ecuación (4.1) se estimó teóricamente el espesor promedio de los recubrimientos. Para el cálculo del espesor de los recubrimientos con TiO₂, al no tener evidencia de la cantidad de TiO₂ co-depositada, y ser además imperceptible a la determinación por difracción de rayos x, únicamente se consideró la contribución de Ni y Co en el depósito.

$$t = \frac{10000m_T}{A_T(\rho_{Ni}X_{Ni} + \rho_{Co}X_{Co})} \quad (4.1)$$

Donde t es el espesor en μm , m_T es el peso del recubrimiento obtenido por gravimetría en g, A_T es el área total recubierta en cm^2 , ρ son las densidades teóricas de cada metal en g/cm^3 y X son las fracciones de cada metal en el recubrimiento; el número 10000 es un factor de conversión de unidades de cm y μm .

Aplicando la ecuación y las composiciones determinadas mediante espectroscopia de absorción atómica, se obtienen los espesores de recubrimiento mostrados en la **Figura 4.13**. Puesto que la variación de la ganancia en peso entre recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ no es significativa, los espesores de los recubrimientos con y sin partículas a las mismas condiciones de intensidad de corriente son muy parecidos. Se observa que el incremento de espesor en los recubrimientos se comporta de manera lineal. Esta gráfica puede ser empleada como elemento de diseño para

predecir el deseado de un depósito en función de la densidad de corriente aplicada para recubrimientos binarios Ni-Co y compósitos Ni-Co/TiO₂.

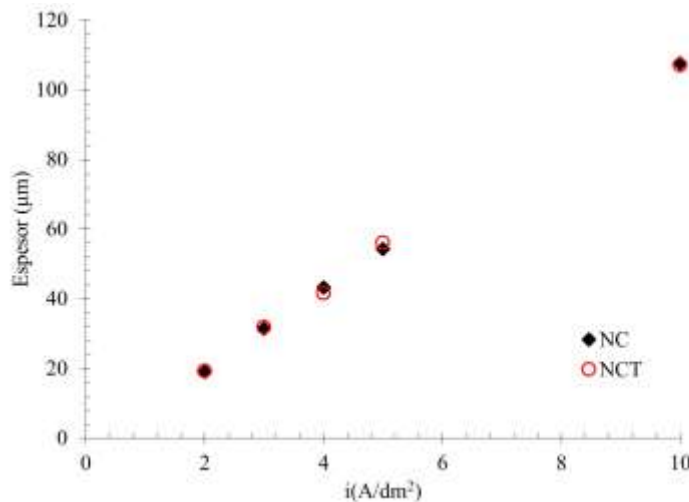
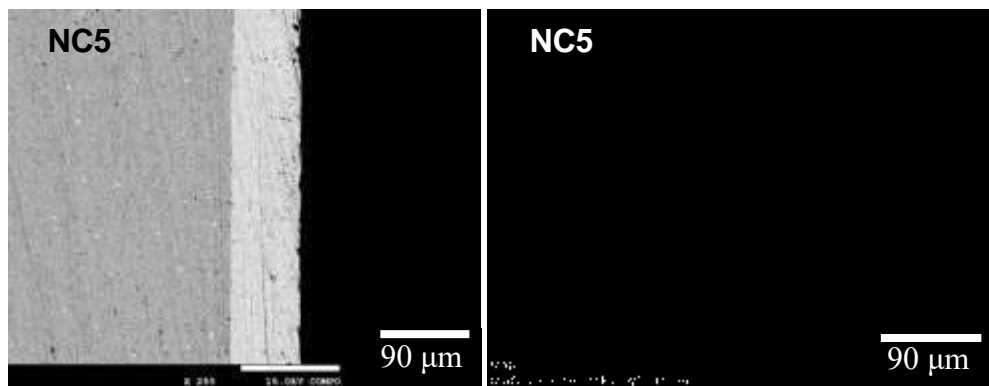
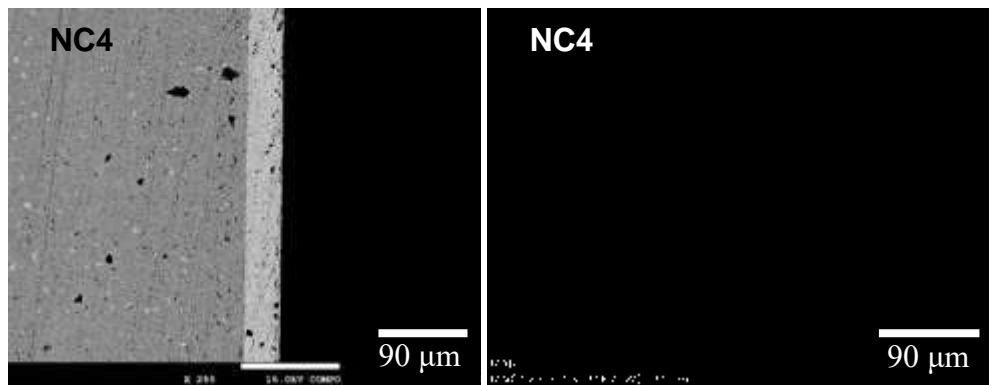
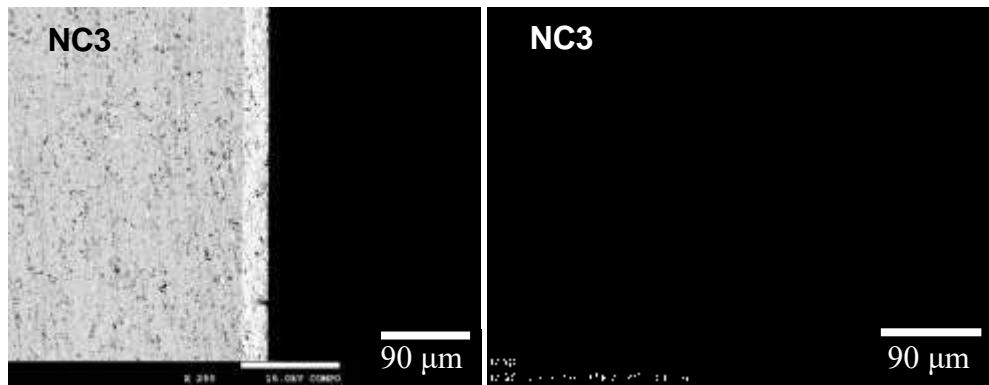
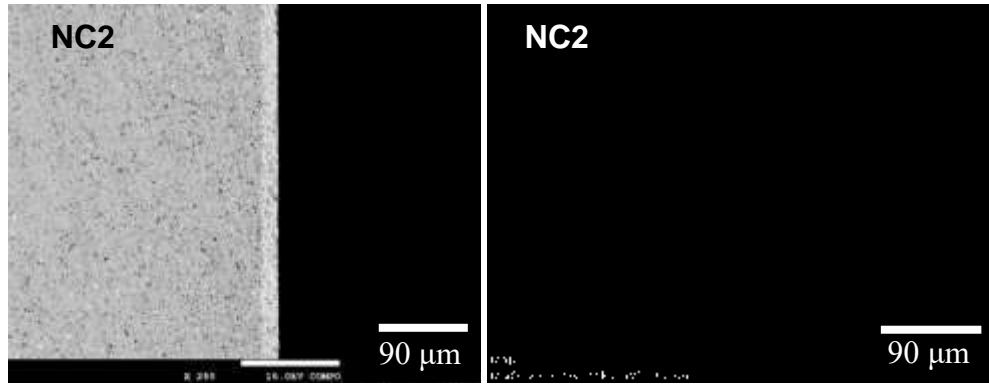


Figura 4.13 Variación del espesor teórico con respecto a la densidad de corriente aplicada durante el proceso de electrodeposición.

Se efectuaron análisis de mapeo de distribución elemental por EDS en cortes transversales de las muestras recubiertas, confirmando que a medida que la densidad de corriente incrementa, el espesor del recubrimiento también incrementa. La **Figura 4.14** presenta imágenes por electrones retrodispersados y el mapeo de distribución de níquel para secciones de los recubrimientos Ni-Co en función de la densidad de corriente aplicada. Es evidente la continuidad y uniformidad del espesor de los recubrimientos, además de no haber una zona de transición elemental por posible difusión de los componentes del recubrimiento al sustrato. Los análisis de mapeo elemental para los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ mostraron exactamente el mismo patrón.



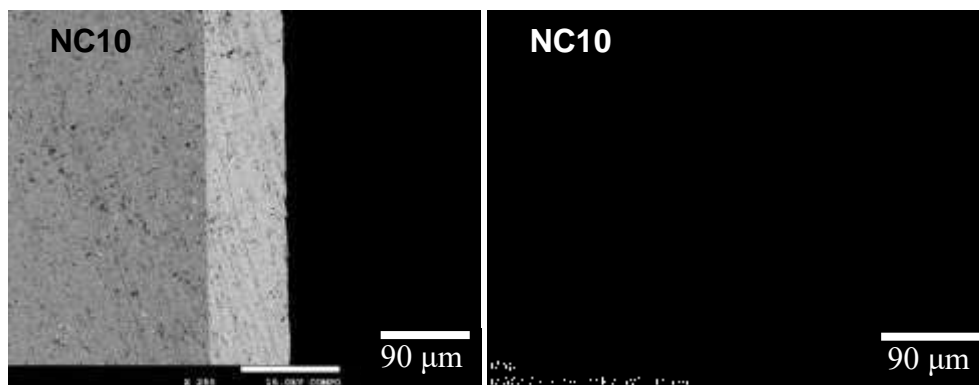


Figura 4. 14 Micrografías y mapeo elemental de níquel en imágenes a 250x donde se muestra el espesor de los recubrimientos Ni-Co sintetizados a las distintas densidades de corriente.

4.4.2 Determinación del espesor mediante examinación directa

La examinación directa por microscopía electrónica permitió determinar el espesor de los recubrimientos. Las **Figuras 4.15 y 4.16** presentan los análisis composicionales EDS de una línea de barrido (*linescan*) a través del espesor de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂. Los análisis no solamente permitieron evaluar el espesor, sino también confirmar que la concentración de níquel y cobalto se mantiene invariable a través del mismo. Esto es, no hay evidencia de gradiente composicional de Ni y Co en los recubrimientos con el avance de la electrodeposición para cualquiera de las intensidades de corriente aplicadas.

Se observa que los perfiles de composición en la zona de adhesión sustrato-recubrimiento no indican difusión de especies entre las partes, lo que responde a que el proceso de electrodeposición genera una unión meramente física. La **Tabla 4.7** resume el espesor de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂. En general, el espesor de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ es ligeramente mayor. La tendencia es similar a las mediciones hechas a partir de gravimetría, pero los espesores son menores por examinación directa. Es posible que la técnica de gravimetría introduzca mayor grado de error, ya que además del preciso pesado de la muestra, implica la disolución del recubrimiento de su superficie y posterior secado. En el caso de examinación directa, el error experimental puede ser por la deformación del depósito durante el corte con disco de diamante y el incorrecto posicionamiento de la muestra al haz de electrones.

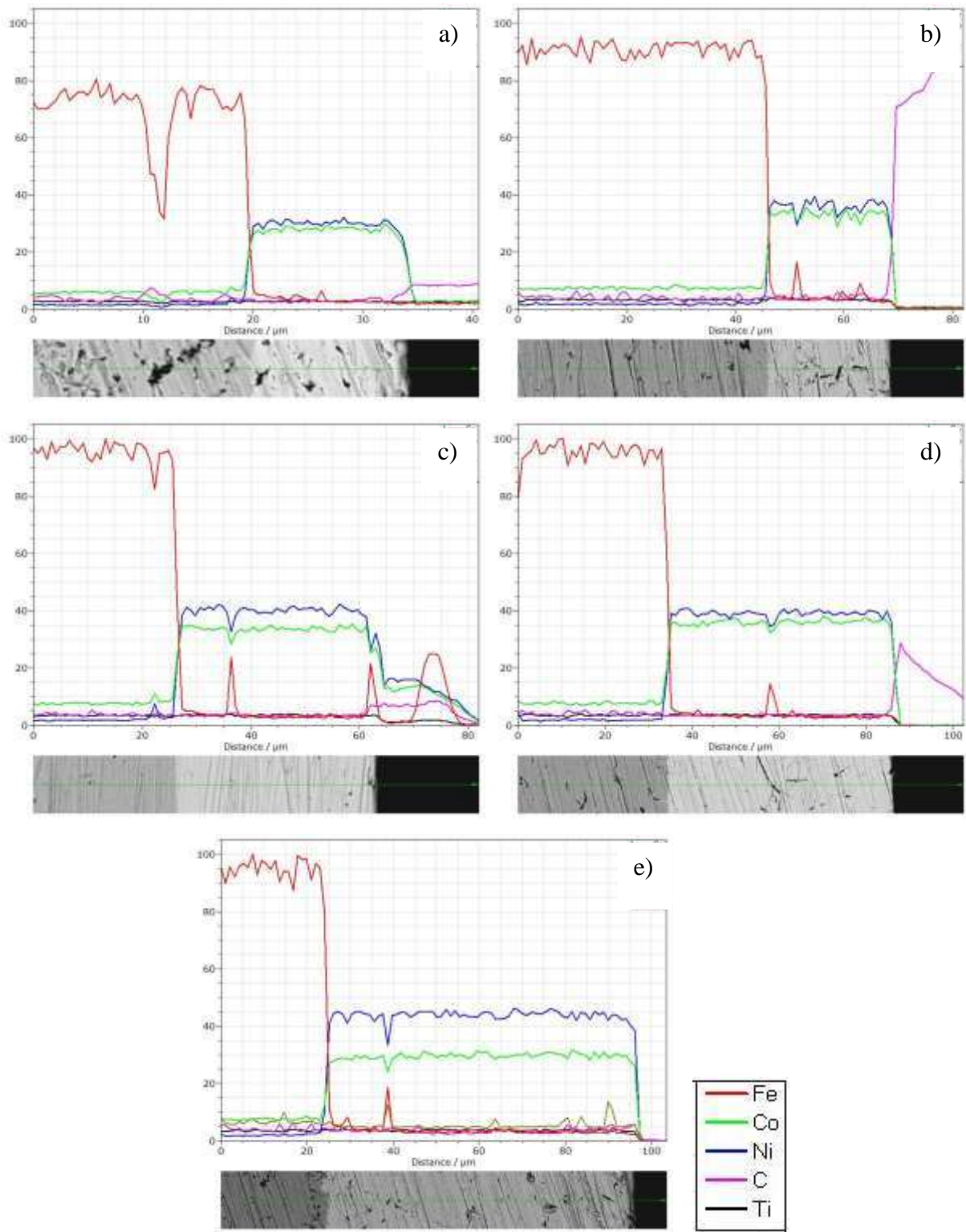


Figura 4. 15 Perfil de concentraciones en el espesor del recubrimiento Ni-Co.
a) NC2, b) NC3, c) NC4, d) NC5, e) NC10.

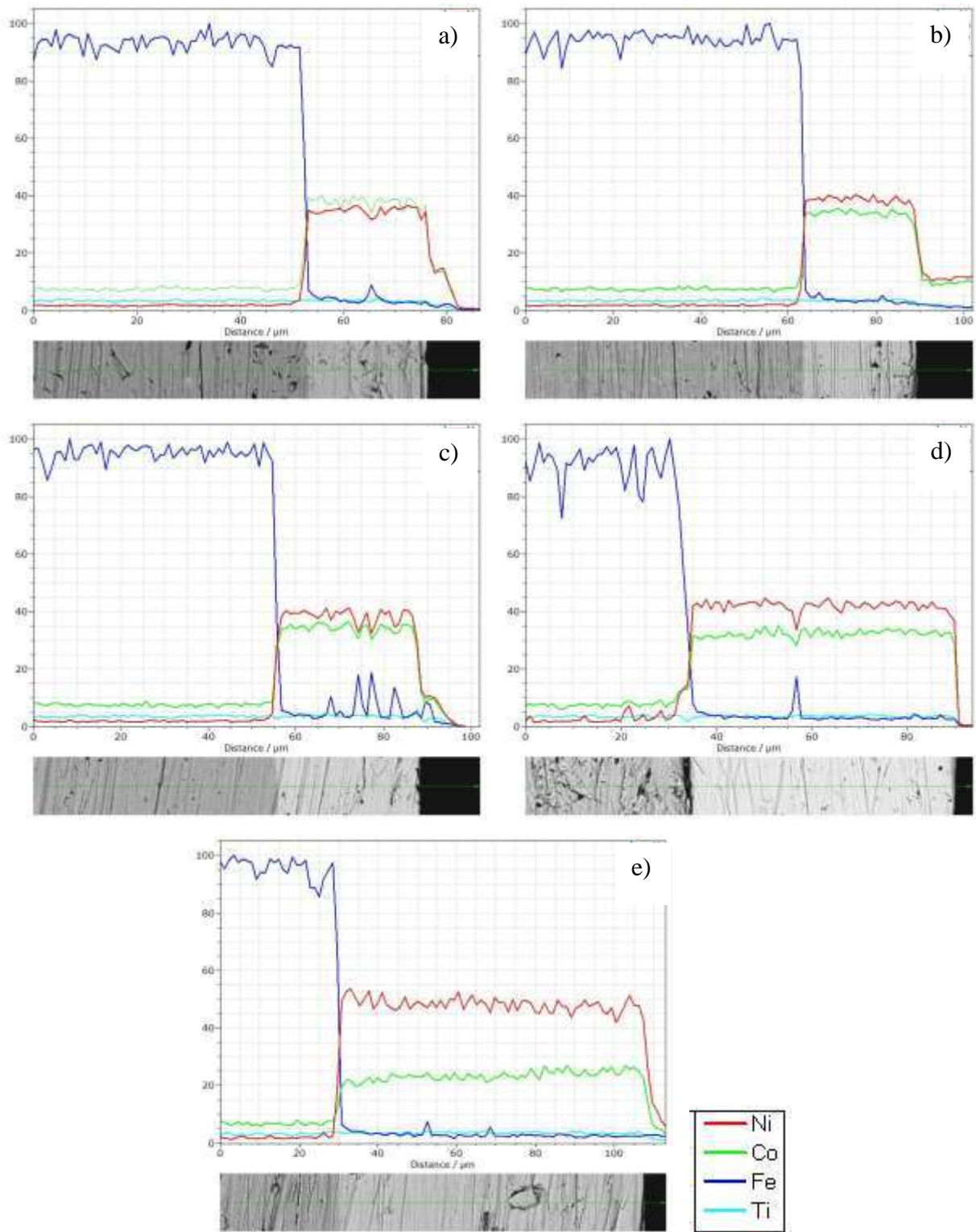


Figura 4. 16 Perfil de concentraciones en el espesor del recubrimiento Ni-Co/TiO₂.
a) NCT2, b) NCT3, c) NCT4, d) NCT5, e) NCT10.

Tabla 4. 7 Espesor de recubrimiento con la densidad de corriente aplicada a través de medición directa por microscopia electrónica

Densidad de corriente (A/dm ²)	Ni-Co Espesor (μm)	Ni-Co/TiO ₂ Espesor (μm)
2	16.0	23.0
3	23.0	26.0
4	36.0	32.0
5	52.0	57.0
10	72.0	77.0

4.4.3 Eficiencia de corriente en la electrodeposición

Una forma de evaluar la eficacia de un proceso de electrodeposición es calcular la eficiencia de corriente de la densidad de corriente empleada. La ecuación (4.2) relaciona la cantidad teórica de níquel y cobalto disponible en el baño que debiera depositarse si no existieran pérdidas de densidad de corriente (m_{Teo}), con la cantidad de níquel y cobalto que realmente se deposita sobre la superficie del sustrato (m_T).

$$E.C. = \frac{m_T}{m_{Teo}} \times 100 \quad (4. 2)$$

La **Figura 4.17** muestra la eficiencia de corriente para los recubrimientos sintetizados. Se observa que a la densidad de corriente de 2 A/dm² la eficiencia de corriente es menor a 78%, mientras que a valores altos de densidad de corriente la eficacia aumenta hasta el 89% para depósitos con incorporación de TiO₂. Se encontró que la eficiencia de corriente para los recubrimientos compuesto Ni-Co/TiO₂ es mayor que para los recubrimientos binarios Ni-Co, sin embargo, presentan la misma tendencia con la densidad de corriente. La presencia de partículas en el baño permite la adsorción de iones metálicos en su superficie; esta puede ser la razón a la que se debe un ligero aumento de eficacia en la aplicación de los recubrimientos compósitos.

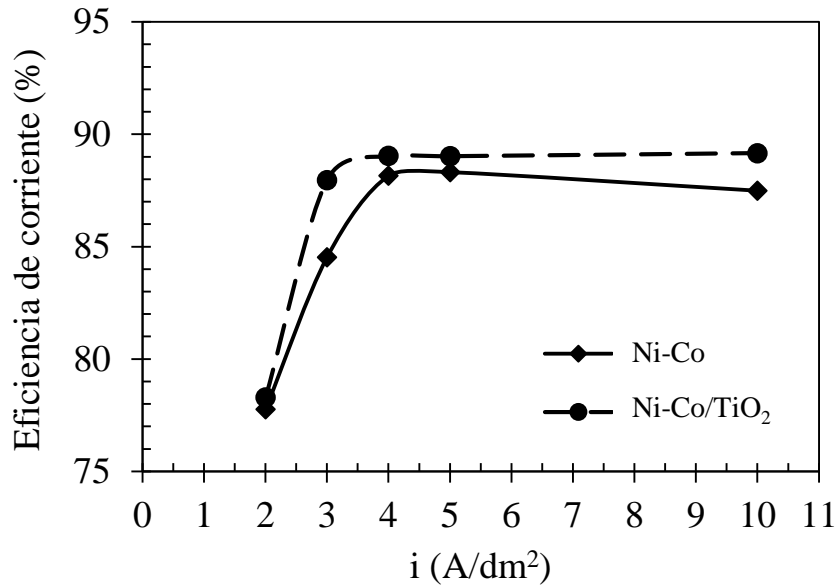


Figura 4. 17 Eficiencia de corriente de la cantidad de masas depositada de los distintos depósitos sintetizados contra la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición.

Liangliang y col. [10] calcularon la eficiencia de corriente para recubrimientos compuestos de Ni-Co y observaron que la variación del pH de 2.0 hasta 5.4, incrementa la eficiencia de corriente de 52.1% a 81.2%. Este comportamiento lo atribuyen a que a bajos valores de pH, la concentración de H^+ favorece la evolución de hidrógeno, por lo que más corriente es consumida. Con respecto a la densidad de corriente Vázquez Arena y col. [3] muestran que la eficiencia de corriente es favorecida a altas densidades de corriente durante la electrodeposición, atribuyendo el fenómeno a que a bajas densidades de corriente la reducción del H^+ es dominante en relación a la reducción del níquel y el cobalto, lo cual es similar a los resultados reportados en el presente trabajo.

4.5 Dureza y adhesión de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

4.5.1 Determinación de la dureza de los recubrimientos

La **Figura 4.18** muestra la variación de la dureza (H_v) de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ en función de la intensidad de corriente aplicada. Aun cuando el espesor no fue el mismo para todos los recubrimientos, éste no fue factor para evitar realizar adecuadamente la medición. Se obtuvo que la dureza sigue una misma tendencia respecto del contenido de níquel

y el tamaño de cristalita en los recubrimientos; esto es, a mayor intensidad de corriente, mayor es la dureza de los recubrimientos, teniendo un valor mínimo de 510 Hv para la intensidad de 2 A/dm² y valores de 530 a 560 Hv entre 4 a 10 A/dm². Como muestran las figuras, la dureza de los recubrimientos incrementa en más de 100% respecto del acero base. Aun cuando la dureza es similar entre recubrimientos, con o sin partículas de TiO₂, la desviación estándar de las diez mediciones efectuadas en los recubrimientos Ni-Co fue mayor. Esta dispersión puede tener origen en la superficie con micro huecos mostrada para los recubrimientos Ni-Co en la **Figura 4.6**. El aumento de dureza de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ respecto de los recubrimientos Ni-Co es marginal.

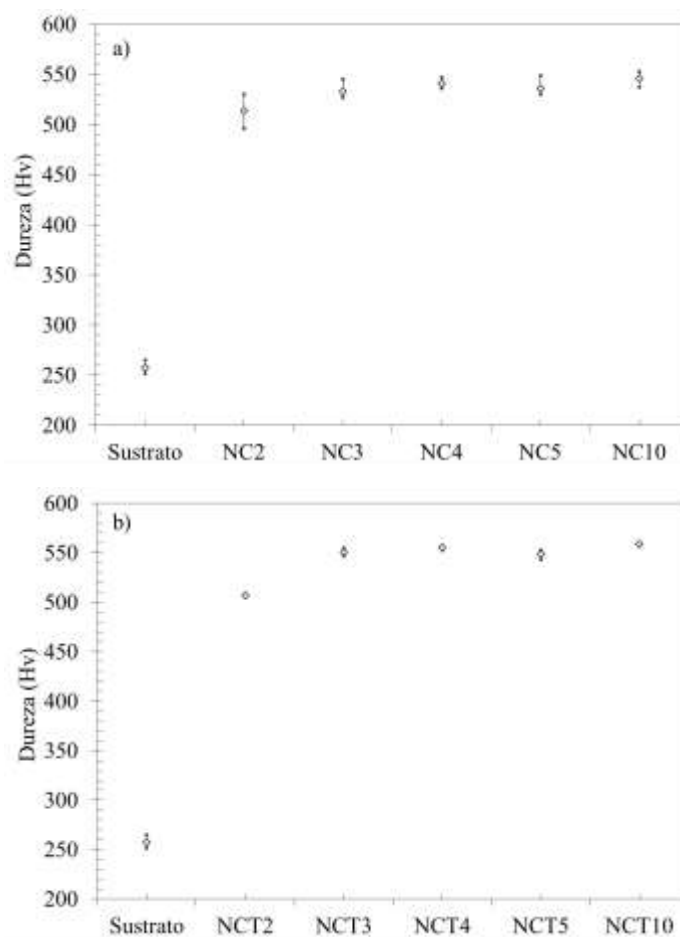


Figura 4. 18 Dureza de los recubrimientos sintetizados: a) Ni-Co y b) Ni-Co/TiO₂.

S.A. Lajevardi y col. [39] sintetizaron recubrimientos Ni-TiO₂ a densidades de corriente de 2, 4 y 8 A/dm², encontrando que la dureza de los recubrimientos incrementa con la presencia de partículas de TiO₂, ya que al estar dispersas uniformemente en el interior del recubrimiento impide el crecimiento de granos de níquel y al mismo tiempo se reduce la deformación plástica de la matriz. En tales recubrimientos se registra una dureza menor a los 400 Hv.

4.5.2 Determinación de la adhesión de los recubrimientos

La fuerza de adhesión de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ a la superficie del sustrato se determinó cualitativamente aplicando la norma VDI 3198 [29]. La prueba de adhesión y cohesión de los materiales de recubrimiento es una prueba estandarizada de tensión elástica y plástica que implica la evaluación de la superficie deformada y la correspondiente clasificación de la calidad de la superficie en una escala de seis puntos, patrones de escala comparativa mostrados en la **Figura 3.4**. Las **Figuras 4.19** y **4.20** muestran las micrográficas realizadas mediante microscopía óptica de las huellas realizadas por la prueba Rockwell (VDI 3198) para los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, respectivamente.

El método de prueba no provee información sobre el comportamiento de las estructuras de material en su volumen (a través del espesor), pero indicios de fractura en la periferia de la huella puede dar paso a calificar de poco aceptable a inaceptable el grado de adhesión sustrato-recubrimiento. La inspección de las huellas mostró que para las diferentes condiciones de intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición de Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, no existe presencia de delaminación interfacial ni agrietamiento en los bordes, concluyendo en base a los patrones comparativos que todos los recubrimientos tienen un grado de adhesión aceptable.

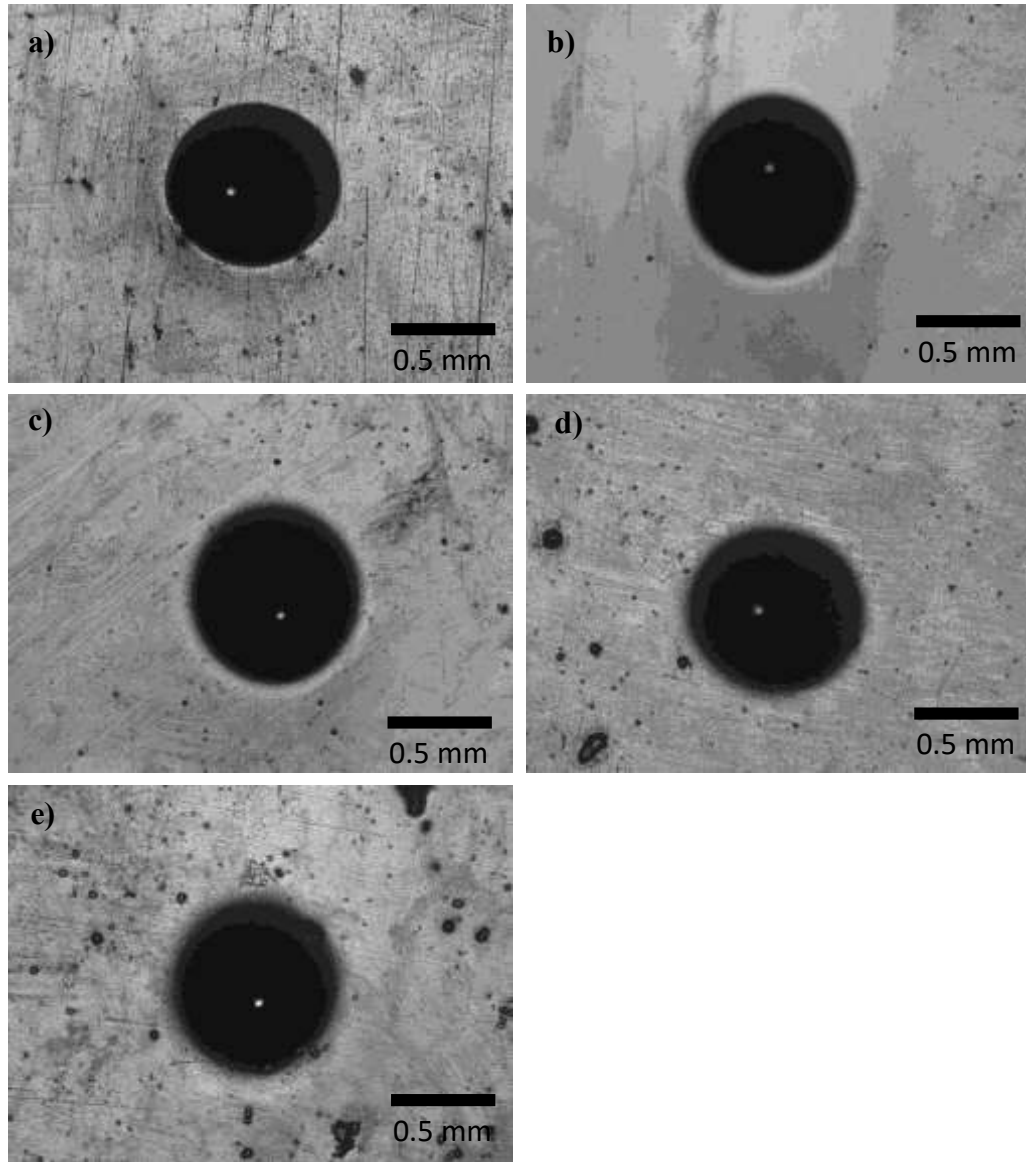


Figura 4. 19 Huellas de prueba Rockwell C (VDI 3198) en los recubrimientos Ni-Co.
a) NC2, b) NC3, c) NC4, d) NC5, d) NC10.

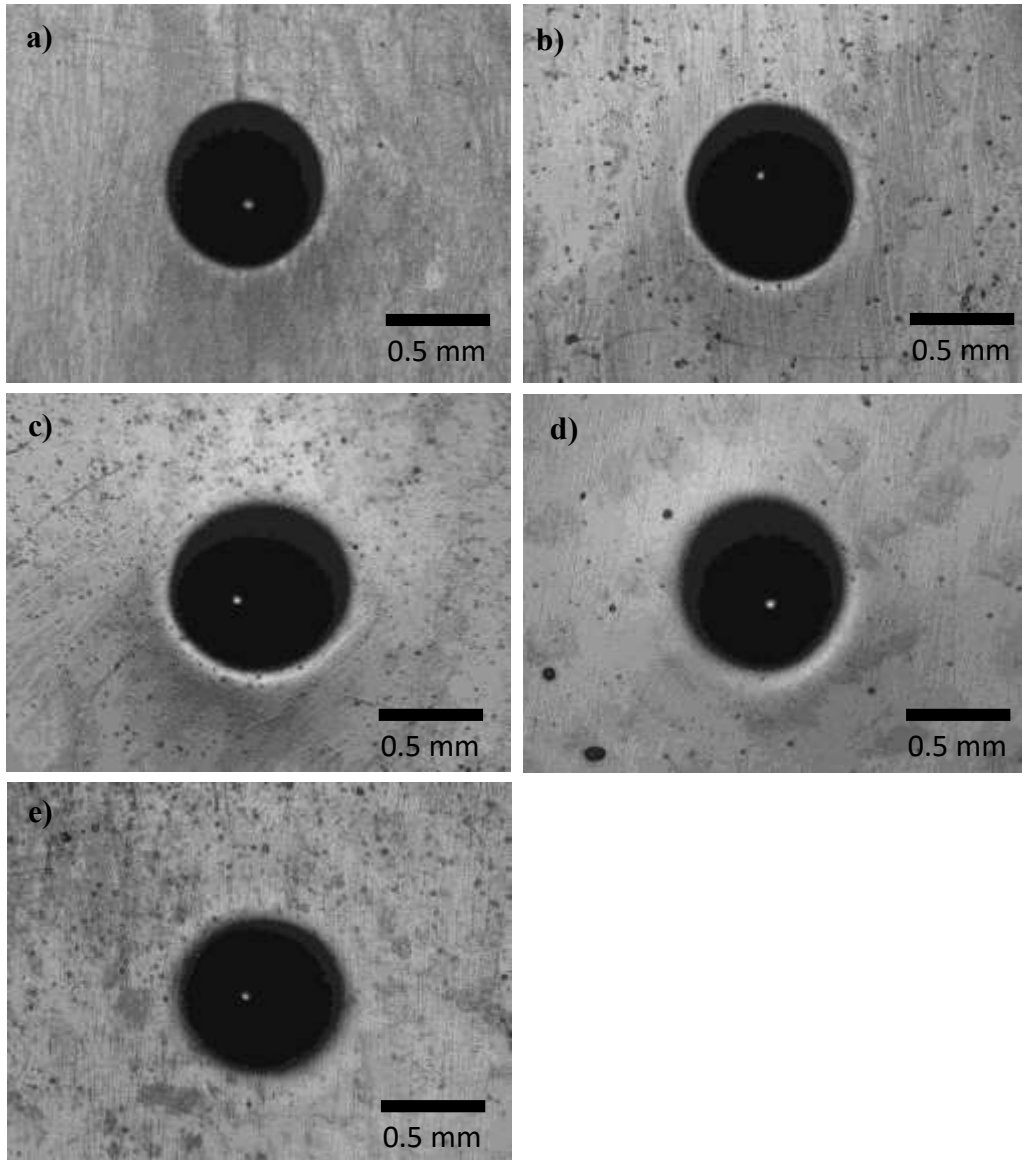


Figura 4. 20 Huellas de prueba Rockwell C (VDI 3198) en recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

a) NCT2, b) NCT3, c) NCT4, d) NCT5, e) NCT10.

4.6 Evaluación electroquímica de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂

4.6.1 Seguimiento del potencial

La **Figura 4.21** presenta el potencial de corrosión con respecto al tiempo de exposición de los electrodos de sustrato AISI-O1 y sustrato con recubrimientos Ni-Co inmersos en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica. Es claro que el potencial de corrosión del sustrato con recubrimientos tiene una tendencia hacia potenciales más positivos, siendo aquellos aplicados a baja densidad de corriente los que presentan mayor crecimiento; el potencial del sustrato de acero presenta un valor de -0.717 V después de una hora de inmersión, mientras que el potencial más positivo entre los recubrimientos es para NC2 con valor de -0.342 V.

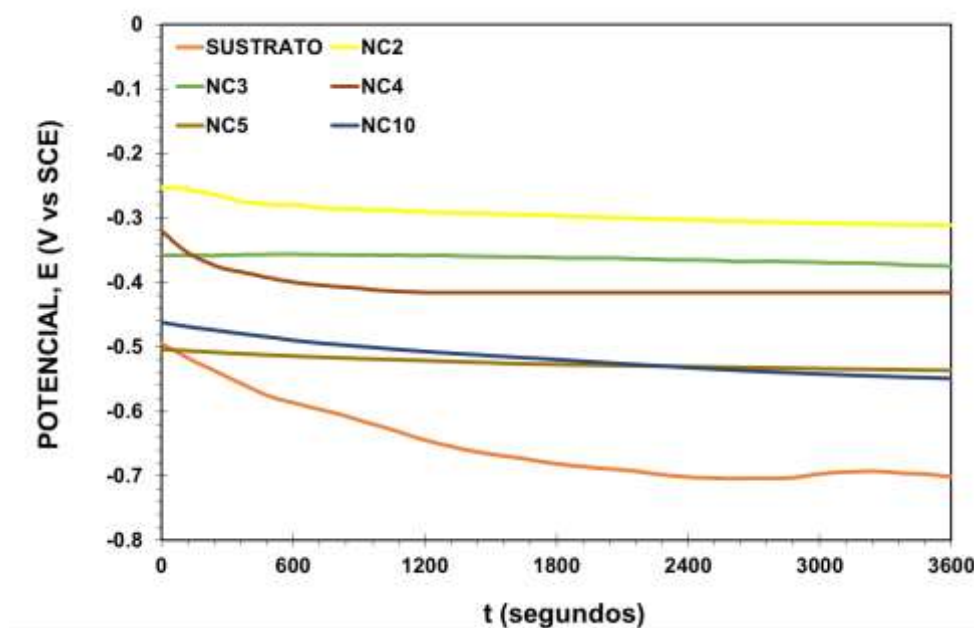


Figura 4. 21 Potencial vs tiempo del sustrato y del sustrato con recubrimientos Ni-Co, expuestos en agua de mar sintética.

La **Figura 4.22** presenta la variación del potencial con respecto al tiempo de exposición de los electrodos de sustrato y sustrato con recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO₂ a temperatura ambiente y presión atmosférica. De manera contraria a los recubrimientos Ni-Co, en el caso de

los recubrimientos con TiO_2 se observa que existe una tendencia a incrementar el potencial de los recubrimientos aplicados a mayor densidad de corriente en la electrodeposición, quedando fuera de la tendencia creciente el recubrimiento NCT5 que presenta una reducción del potencial. Así, se presenta el potencial de corrosión más electropositivo para el recubrimiento NCT10 con un valor de -0.358 V .

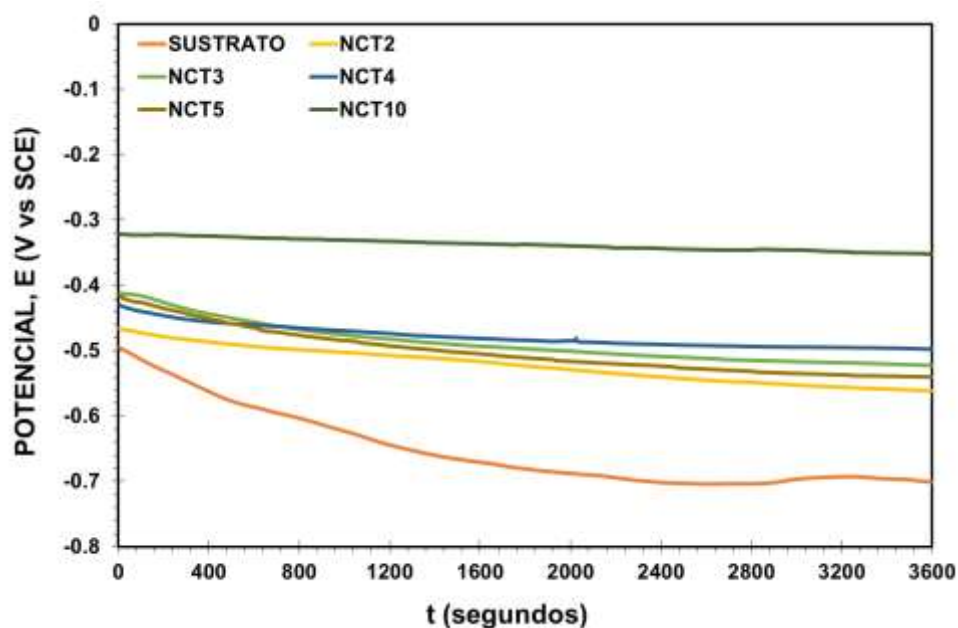


Figura 4. 22 Potencial vs tiempo del sustrato y del sustrato con recubrimientos Ni-Co/ TiO_2 , expuestos en agua de mar sintética.

En la **Figura 4.23** se presenta la comparación de los potenciales de corrosión para el sustrato de acero y los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 . Como se mostró en las curvas de potencial vs. tiempo, se aprecia que el sustrato de acero es quien presenta el menor potencial de corrosión con un valor de -0.717 V . Los recubrimientos Ni-Co que tienen potenciales más positivos corresponden a densidades de corriente de electrodeposición bajas, mientras que para los recubrimientos Ni-Co/ TiO_2 la conducta es opuesta, obteniendo potenciales más electropositivos a altas densidades de corriente de electrodeposición.

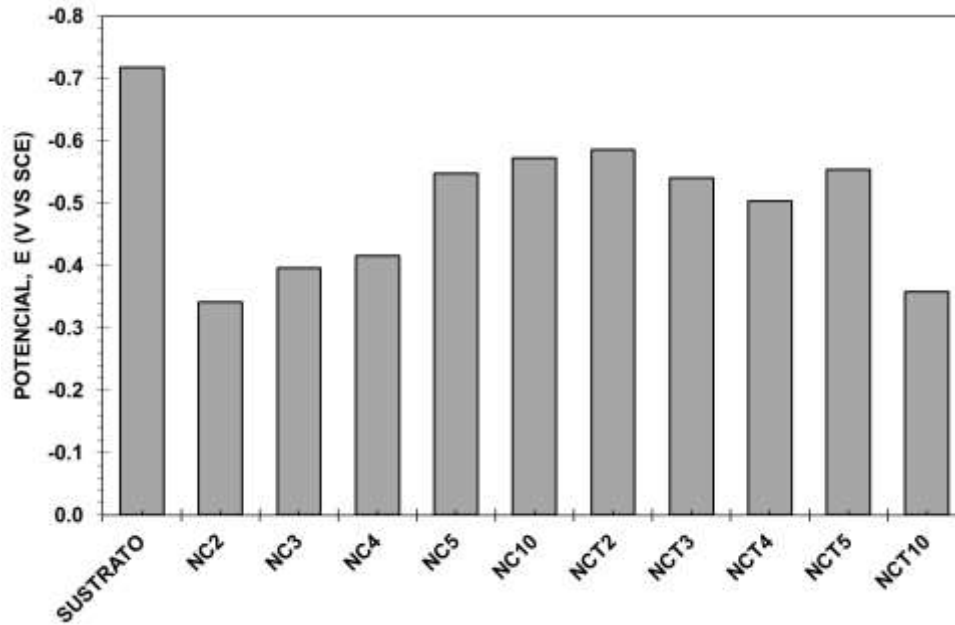


Figura 4. 23 Comparación de los potenciales de corrosión del sustrato base y recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ para un tiempo de 7200 segundos a temperatura ambiente y presión atmosférica.

4.6.2 Análisis de las curvas potenciodinámicas

Sustrato de acero AISI-O1

La **Figura 4.24** muestra las curvas de polarización de dos pruebas independientes que resultan al polarizar potenciodinámicamente el sustrato de acero AISI-O1 inmerso en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se obtiene que a medida que aumenta la polarización, existe incremento en la densidad de corriente en la rama anódica. Las pendientes de Tafel anódicas corresponden a un proceso de transferencia de carga, lo que conduce a establecer que existe una disolución activa del metal y que la reacción anódica es un proceso de corrosión libre.

En el caso de la rama catódica, las pendientes catódicas son mayores (aproximadamente 0.385 V); la reacción catódica es un proceso de transferencia de carga que tiene gran influencia de un proceso difusional. Las curvas de polarización muestran buena reproducibilidad; la **Tabla 4.8** muestra los parámetros electroquímicos obtenidos, donde E_{corr} es el potencial de corrosión, i_{corr} es la densidad de corrosión, y β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente. Estos parámetros fueron adquiridos mediante el método de extrapolación de Tafel.

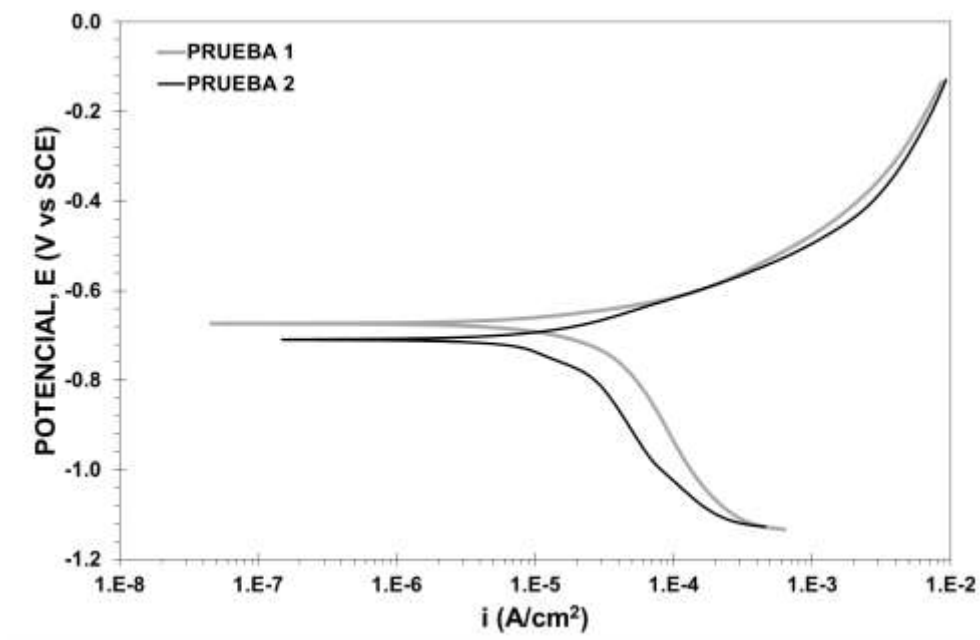


Figura 4. 24 Curvas de polarización del sustrato de acero AISI-O1 expuesto en agua de mar sintética.

Tabla 4. 8 Parámetros electroquímicos del sustrato expuesto en agua de mar sintética obtenidos a partir de las curvas de polarización de la **Figura 4.24**.

Experimento	E_{corr} (V)	β_a (mV)	β_c (mV)	i_{corr} (A/cm ²)
Prueba 1	-0.6734	106.31	417.04	2.672E-5
Prueba 2	-0.7094	100.81	350.28	1.320E-5

Recubrimientos Ni-Co

La **Figura 4.25** muestra las curvas de polarización del proceso de corrosión del sustrato recubierto con Ni-Co sintetizado a diferentes densidades de corriente de electrodeposición. En las curvas de polarización anódica y catódica se observa gráficamente la buena reproducibilidad que hay de los valores de densidad de corriente y potencial para las diferentes densidades de corriente de electrodeposición aplicadas.

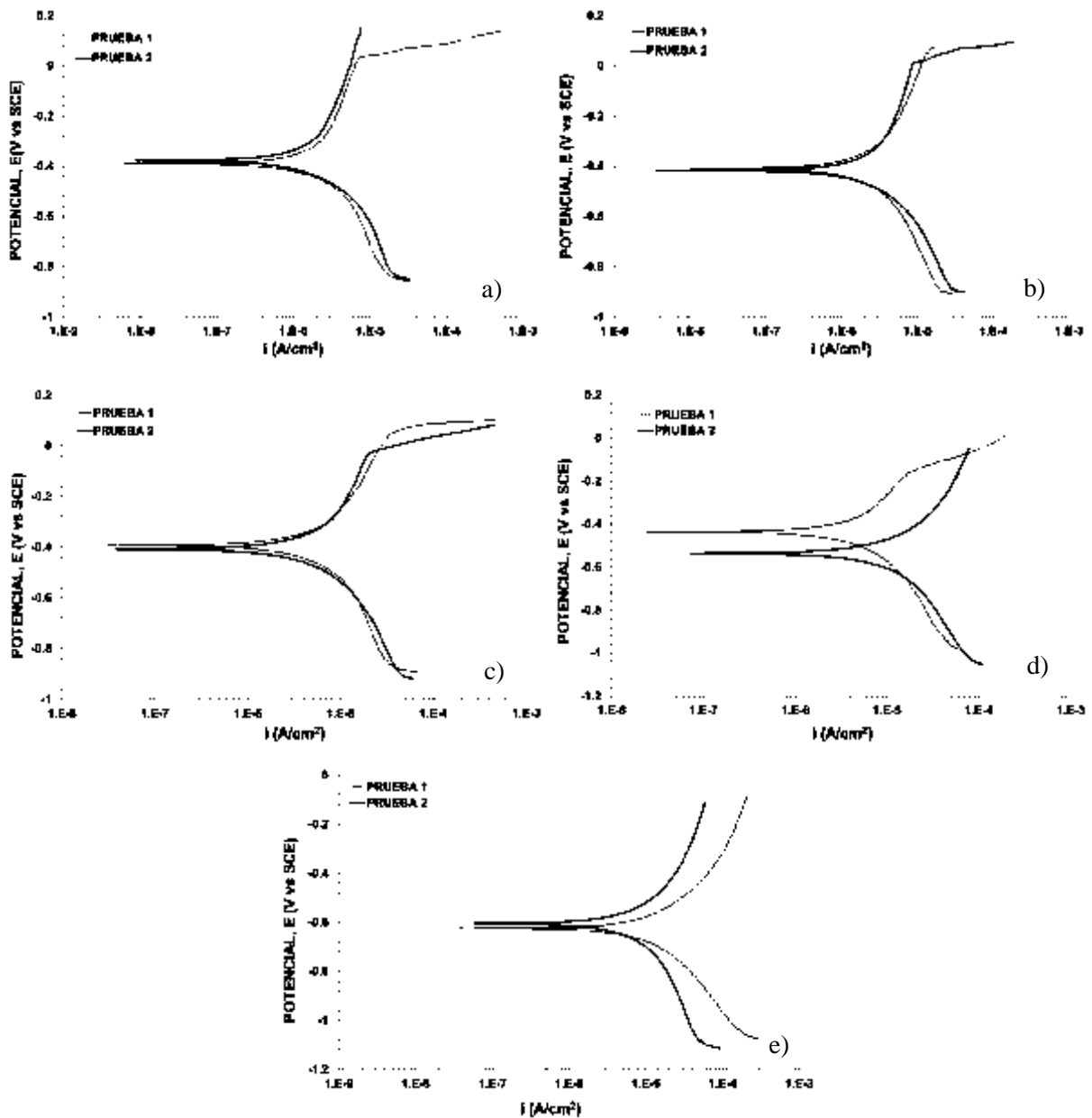


Figura 4. 25 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos de Ni-Co inmerso en agua de mar sintética. a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 10 A/dm².

De las **Figuras 4.25a, b y c**, correspondientes a la aplicación de densidades de corriente de 2, 3 y 4 A/dm² de electrodeposición, se observa que en la rama anódica el proceso de transferencia de masa o difusional es dominante, ya que a medida que el potencial incrementa, la densidad de corriente registra cambios menores debido a la presencia del recubrimiento Ni-Co, el cual crea una interface protectora entre la solución y la superficie metálica. También en la rama anódica

se presenta una zona de transpasividad producto del rompimiento de la película protectora, dando paso nuevamente al fenómeno de transferencia de carga, es decir que al eliminarse la película de óxido pasiva, una nueva superficie del recubrimiento se expone nuevamente al electrolito continuando el proceso de corrosión. En las **Figuras 4.25d y e**, correspondientes a la aplicación de densidades de corriente de 5 y 10 A/dm² de electrodeposición, en la rama anódica se presentan pendientes más pronunciadas, resultado de un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia de masa, lo que representa la protección del sustrato por los recubrimientos Ni-Co. De la misma **Figura 4.25**, se observa que la rama catódica a las diferentes condiciones de deposición muestran un comportamiento similar, representado por una pendiente de mayor inclinación, es decir, un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia masa. Este comportamiento indica que la reducción del oxígeno está limitada por la difusión del mismo a través de los recubrimientos.

La **Figura 4.26** presenta el conjunto de curvas de polarización para el sustrato y recubrimientos Ni-Co. Se aprecia que el potencial de las muestras recubiertas con Ni-Co es más electropositivo respecto del sustrato base, lo que significa mayor resistencia a la corrosión.

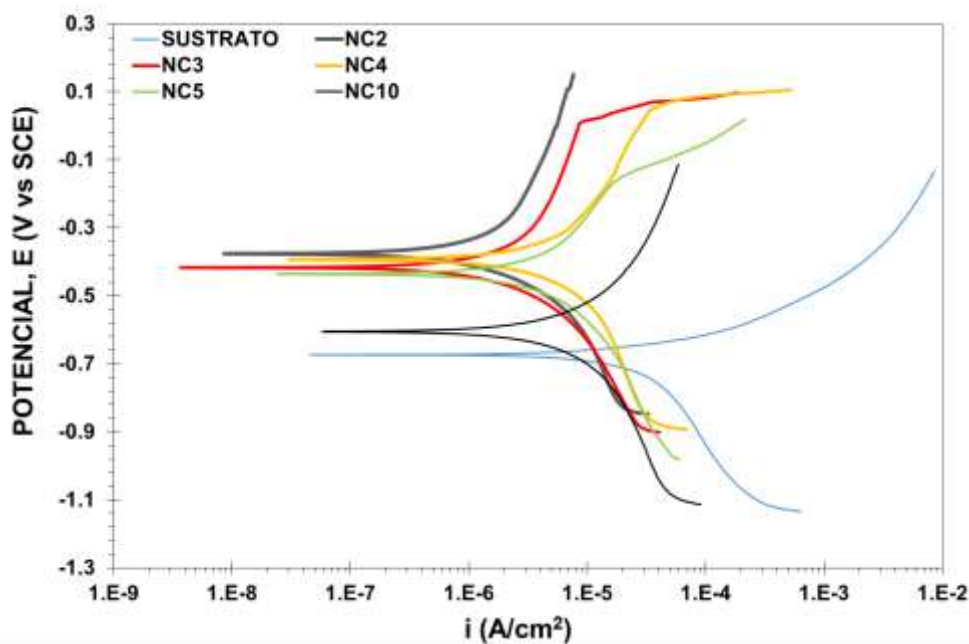


Figura 4. 26 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos Ni-Co aplicados a diferente densidad de corriente, expuesto en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica.

De manera general, en la rama anódica se observa una tendencia a la pasivación, mientras que en la rama catódica se observa un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia de masa. Al comparar el potencial de corrosión del recubrimiento depositado a la mayor densidad de corriente, E_{corr} -0.62554 V (valor más negativo dentro de los recubrimientos), con el del sustrato de acero, se encuentra que es más positivo, además de que los valores i_{corr} de los recubrimientos son desplazados a valores por debajo de la i_{corr} del sustrato, resultado de lo cual las velocidades de corrosión V_{corr} son menores que la del sustrato. Los parámetros electroquímicos obtenidos gráficamente por extrapolación de Tafel se resumen en la **Tabla 4.9**; es claro que la presencia del recubrimiento Ni-Co protege al sustrato haciendo que la V_{corr} disminuya más del 55%. El menor valor de V_{corr} entre los recubrimientos corresponde a la muestra NC2 (recubrimiento Ni-Co sintetizado a 2 A/dm²) con una pérdida de 0.0254 mm año⁻¹, mientras que la mayor V_{corr} corresponde al sustrato con la película de Ni-Co depositada a 10 A/dm² con un valor de 0.1377 mm año⁻¹. Estos valores son menores que la V_{corr} del acero base de 0.3098 mm año⁻¹.

Tabla 4. 9 Parámetros electroquímicos del sustrato base y con recubrimientos Ni-Co, obtenidos a partir de las curvas de polarización de la **Figura 4.26**

Experimento	E_{corr} (volts)	i_{corr} (A/cm²)	V_{corr} (mm/año)
Sustrato	-0.6734	2.672E-5	0.3098
NC2	-0.3762	2.187E-6	0.0254
NC3	-0.4170	2.608E-6	0.0302
NC4	-0.3933	6.352E-6	0.0736
NC5	-0.4365	5.806E-6	0.0673
NC10	-0.6255	1.187E-5	0.1377

Recubrimientos Ni-Co/TiO₂

La **Figura 4.27** muestra las curvas de polarización obtenidas para el proceso de corrosión del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂, las cuales se llevaron a cabo en agua de mar sintética a temperatura ambiente y presión atmosférica. La reproducibilidad de los experimentos es alta,

como lo muestran los gráficos obtenidos; esto es, los parámetros electroquímicos para cada densidad de corriente de electrodeposición, E_{corr} , i_{corr} , son similares entre sí, y por lo tanto lo es la V_{corr} .

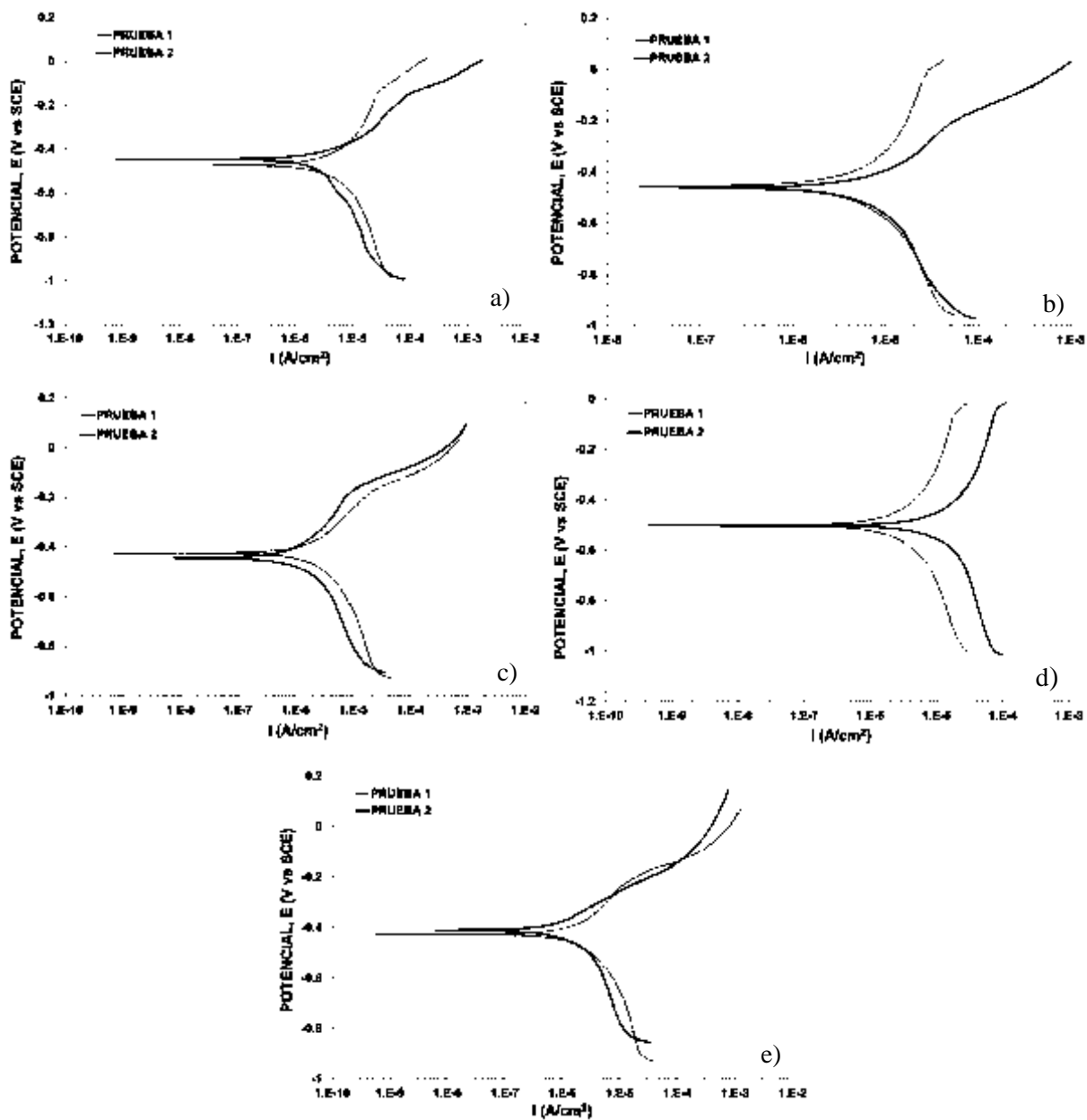


Figura 4. 27 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂ inmersos en agua de mar sintética. a) 2, b) 3, c) 4, d) 5, e) 10 A/dm².

De las **Figuras 4.27a, b, c y e**, correspondientes a la aplicación de densidades de corriente de 2, 3, 4 y 10 A/dm² de electrodeposición, se observa que en la rama anódica existe un proceso de transferencia de carga fuertemente influenciado por un proceso de transferencia de masa, ya que las pendientes son de mayor inclinación, además de que presentan un ligero proceso de transpasivación. En el caso de la muestra de densidad de corriente 10 A/dm² de electrodeposición (**Fig. 4.27d**), se observa un proceso limitado por la transferencia de masa, ya que la pendiente indica que existe un proceso que tiende a la pasivación, es decir, el recubrimiento protege al sustrato impidiendo que exista contacto con la solución. En el caso de la rama catódica, a todas las condiciones se presenta un comportamiento similar, correspondiente a un proceso de transferencia de carga fuertemente influenciado por un proceso de masa.

La **Figura 4.28** compara a manera de resumen gráfico las curvas de polarización para el sustrato base y para los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ en función de la densidad de corriente de electrodeposición. Se observa que existe un desplazamiento del E_{corr} hacia valores positivos y de la densidad de corrosión i_{corr} hacia valores menores para las muestras recubiertas con Ni-Co/TiO₂, en comparación con los parámetros electroquímicos del sustrato base. Para los recubrimientos NCT3 y NCT5, se observa en la rama anódica la tendencia a la pasivación, mientras que los demás recubrimientos evidencian un proceso de transferencia de carga influenciado por un proceso de transferencia de masa. La velocidad de corrosión V_{corr} de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ resulta menor que la del sustrato de acero AISI-O1.

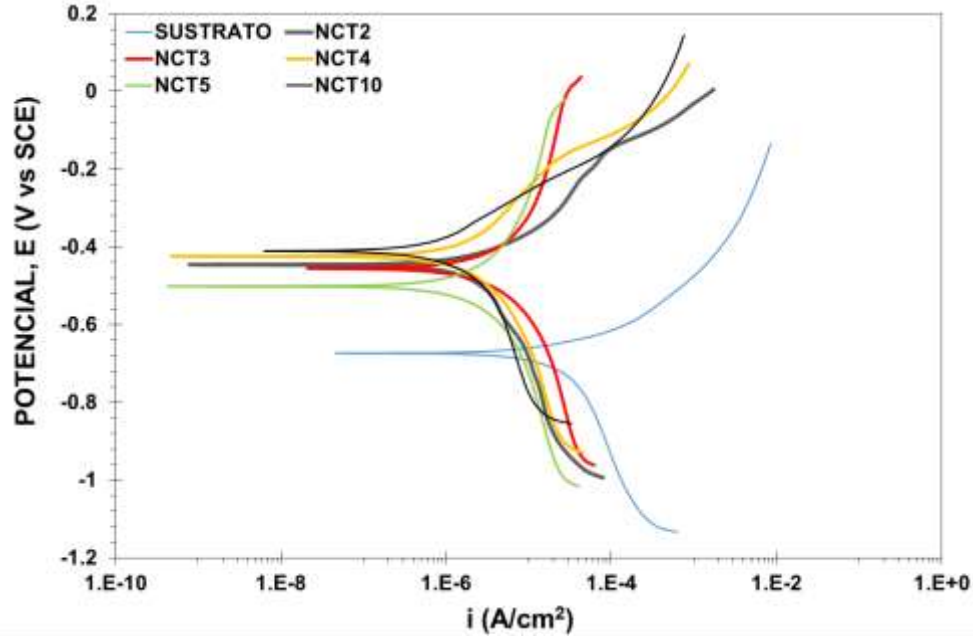


Figura 4. 28 Curvas de polarización del sustrato con recubrimientos de Ni-Co/TiO₂ expuesto en agua de mar sintética, sintetizados a diferentes densidades de corriente.

La **Tabla 4.10** presenta los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización para el sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂. Se observa que los valores calculados de velocidad de corrosión V_{corr} presentan una disminución considerable respecto del acero base. De acuerdo a los valores obtenidos, el recubrimiento que presenta la mínima V_{corr} es el recubrimiento NCT10 (Ni-Co/TiO₂ a 10 A/dm²), el cual disminuye casi veinte veces la velocidad de corrosión respecto del acero AISI-O1, mientras que los otros recubrimientos también presentan una disminución importante del grado de corrosión en el orden de 900% con relación al sustrato.

Tabla 4. 10 Parámetros electroquímicos del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂ expuesto en agua de mar sintética, obtenidos a partir de las curvas de polarización de la **Figura 4.28**.

Experimento	E_{corr} (volts)	i_{corr} (A/cm ²)	V_{corr} (mm/año)
Sustrato	-0.6734	2.672E-5	0.3098
NCT2	-0.4457	2.912E-6	0.0338
NCT3	-0.4546	2.747E-6	0.0319
NCT4	-0.4242	3.175E-6	0.0368
NCT5	-0.5013	3.167E-6	0.0367
NCT10	-0.4104	1.447E-6	0.0168

Del análisis de las curvas potenciodinámicas, es evidente el efecto positivo de los recubrimientos para prevenir la corrosión del sustrato de acero base. La **Figura 4.29** compara los valores de V_{corr} para el sustrato AISI-O1, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂. Se observa que la velocidad de corrosión del sustrato con los dos recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, es mucho menor que la del sustrato sin recubrir.

De manera general, la V_{corr} de los sustratos recubiertos con el binario Ni-Co son mayores que para el recubrimiento compósito Ni-Co/TiO₂. Mientras que la V_{corr} incrementa con la densidad de corriente para el recubrimiento Ni-Co, los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ muestran un efecto opuesto al disminuir la velocidad de corrosión con la corriente aplicada. Es claro que para las densidades de corriente de electrodeposición de 2 y 3 A/dm², la V_{corr} es menor para los recubrimientos Ni-Co, pero a medida que la densidad de corriente en la electrodeposición se incrementa, la V_{corr} de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ es menor. La menor velocidad de corrosión correspondió a depósitos con partículas de TiO₂, a las condiciones de mayor corriente utilizada para la electrodeposición, 10 A/dm².

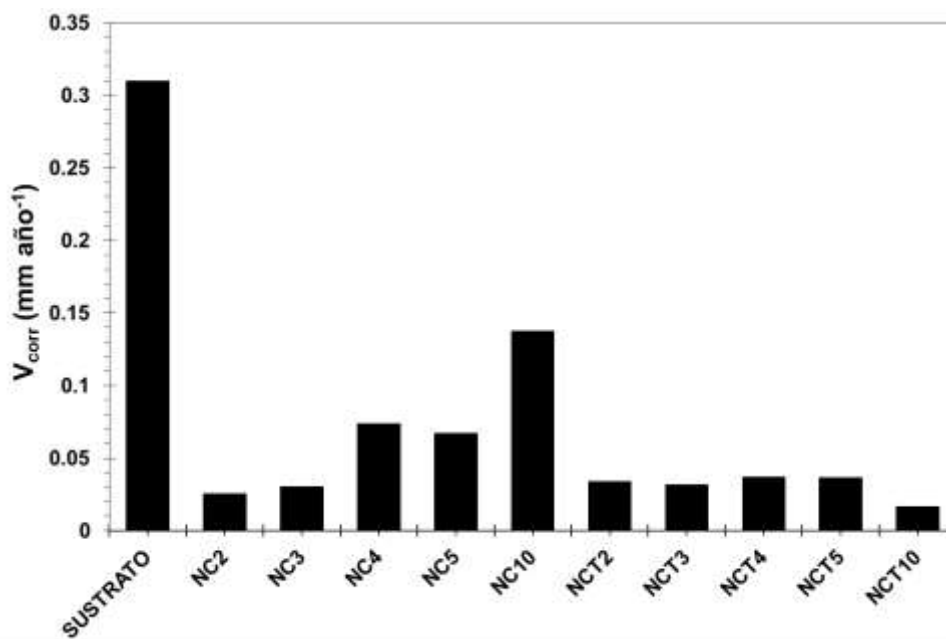


Figura 4. 29 Comparación de la V_{corr} del sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

4.6.3 Análisis de resistencia a la polarización lineal

La **Figura 4.30** compara cualitativamente los valores de V_{corr} obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal (R_p) para el sustrato y el sustrato con recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂. Para esta técnica, la V_{corr} del sustrato (0.6707 mm año⁻¹) es mayor que la que presenta el sustrato con recubrimientos Ni-Co. Gráficamente se observa que existe buena reproducibilidad en ambas pruebas realizadas para cada densidad de corriente en el proceso de electrodeposición. De acuerdo a la **Figura 4.30**, las menores V_{corr} corresponden a los recubrimientos NC2 (0.0391 mm año⁻¹), NC3 (0.0285 mm año⁻¹) y NC10 (0.0380 mm año⁻¹), siendo la más baja la del recubrimiento sintetizado a 3 A/dm². La mayor V_{corr} de los recubrimientos Ni-Co sucede en muestras depositadas a 4 A/dm² (0.1132 mm año⁻¹).

En el caso de los recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO₂, la **Figura 4.31** comprueba la reproducibilidad entre experimentos. En general, a mayor densidad de corriente de electrodeposición, mayor fue la velocidad de corrosión V_{corr} hasta alcanzar su máximo en NCT5, para descender al mínimo en la muestra NCT10. Se observa una gran reducción de la V_{corr} con respecto al sustrato, siendo el recubrimiento NCT10 el de menor V_{corr} (0.0239 mm año⁻¹), mientras que la V_{corr} mayor se presenta para el sustrato con recubrimiento NCT5 (0.0620 mm año⁻¹).

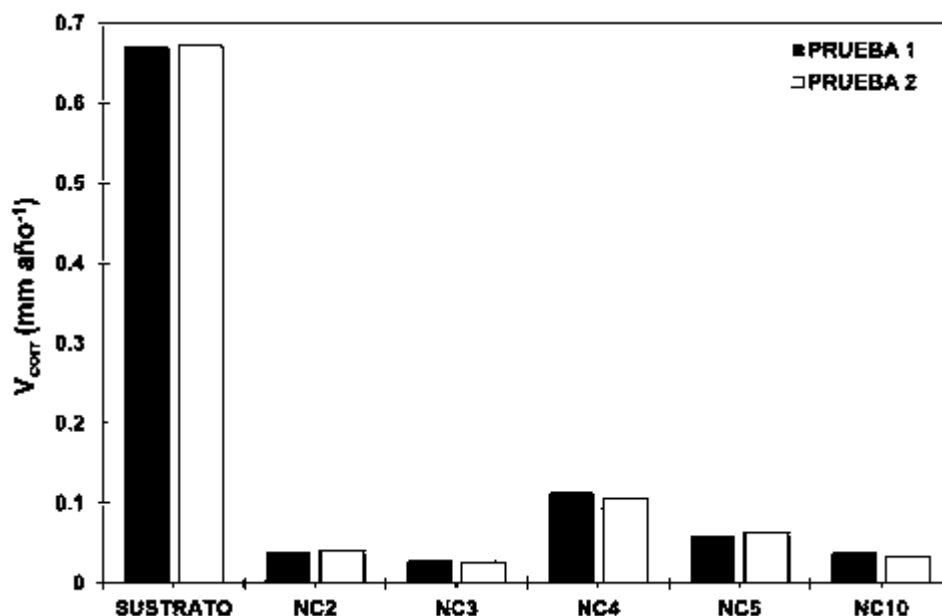


Figura 4. 30 Velocidad de corrosión V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p para el sustrato y los recubrimientos Ni-Co.

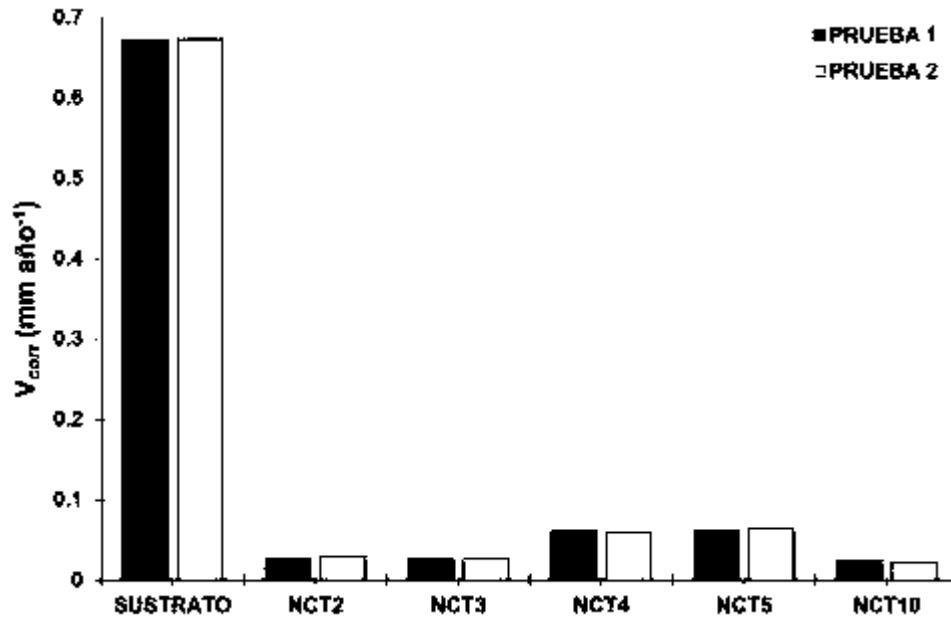


Figura 4. 31 Velocidad de corrosión V_{corr} obtenida a partir de los datos experimentales de R_p para el sustrato y los recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO₂.

La **Figura 4.32** concentra y compara los resultados de velocidad de corrosión V_{corr} obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización lineal (R_p) para el sustrato de acero base y los recubrimientos sintetizados Ni-Co y Ni-Co/TiO₂. La conducta de V_{corr} respecto de la densidad de corriente de electrodeposición es relativamente similar para los recubrimientos con y sin adición de partículas, siendo siempre menor el parámetro V_{corr} en los recubrimientos con adición de TiO₂.

A las densidades de corriente extremas, corresponden bajas V_{corr} , con valores máximos en la región media de densidad de corriente de electrodeposición. Por medio de esta técnica se tiene una reducción de la V_{corr} de hasta 1600% para recubrimientos Ni-Co y de 2200% para los recubrimientos Ni-Co/TiO₂, considerando los recubrimientos con menor V_{corr} , con respecto de la velocidad de corrosión del acero base. Es importante mencionar que los valores de V_{corr} usados para la técnica de R_p se obtuvieron a través del cálculo de la constante B de la ecuación de Stern-Geary, haciendo uso de las pendientes de Tafel experimentales de las curvas presentadas en las **Figuras 4.26 y 4.28**.

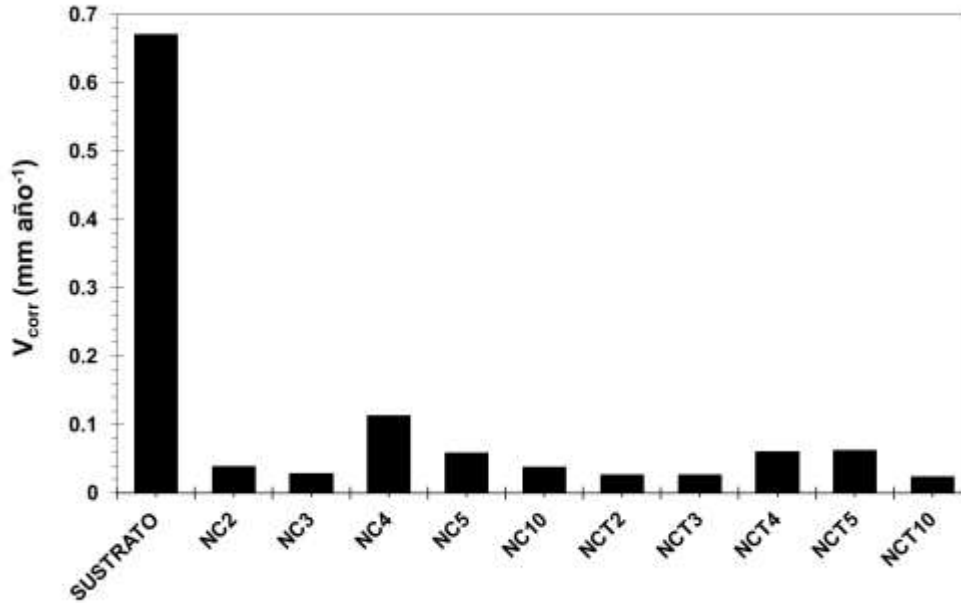


Figura 4. 32 Comparación de las V_{corr} del sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂ obtenidas a partir de datos experimentales de R_p .

4.6.4 Análisis cualitativo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

La **Figura 4.33** muestra los espectros de impedancia para el sustrato de acero base grado herramienta (AISI-O1). En el diagrama de Nyquist (Z_r vs Z_i) de la **Figura 4.33a**, se observa un semicírculo de diámetro pequeño, lo que se asocia a una R_p pequeña; puesto que el parámetro R_p es inversamente proporcional a la i_{corr} , y ésta es directamente proporcional a la V_{corr} , se asevera que el sustrato de acero presenta una V_{corr} alta. Es importante mencionar que el espectro de impedancia presenta la formación inicial de un bucle, el cual puede atribuirse a un proceso inductivo generado por la absorción de productos de corrosión en la superficie metálica.

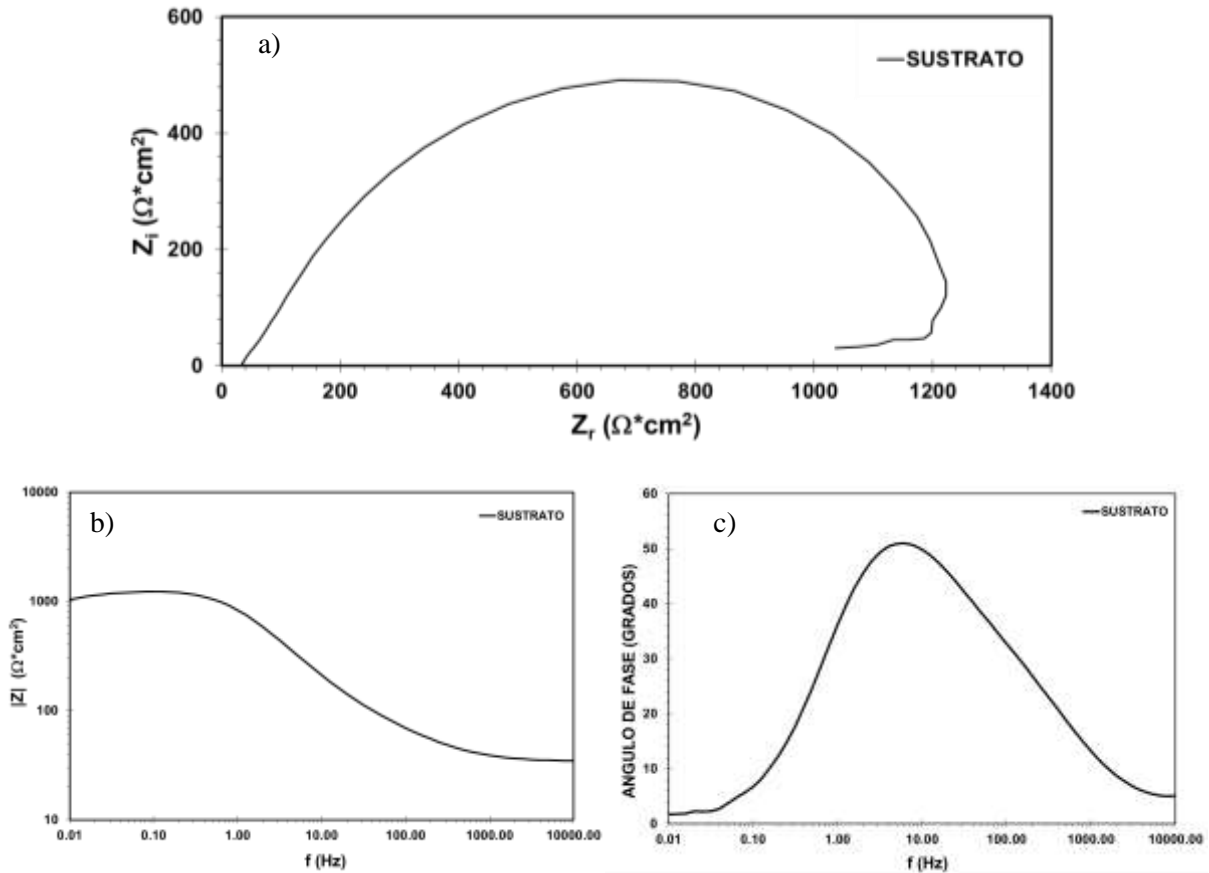


Figura 4. 33 Espectros de impedancia del sustrato de acero en agua de mar. a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f); c) Diagrama de Bode (θ vs f).

Del gráfico de Bode del módulo de impedancia en función de la frecuencia ($|Z|$ vs f) de la **Figura 4.34b**, la resistencia de la solución R_s puede ser determinada a altas frecuencias y la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} a bajas frecuencias; ambas resistencias se determinan cuando intercepta el eje de módulo de impedancia. Puesto que la R_p es pequeña (1000 *ohm* aproximadamente), le corresponde una V_{corr} alta. En la **Figura 4.34c** del gráfico de Bode del ángulo de fase en función de la frecuencia (θ vs f) se observa una sola constante de tiempo, la que se atribuye al proceso de transferencia de carga debido a las frecuencias bajas a las que se presenta.

Recubrimientos Ni-Co

La **Figura 4.34a** presenta los resultados experimentales obtenidos a partir de EIE en diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i) para el sustrato con recubrimientos Ni-Co. La **Figura 4.34b y 4.35c** muestra los datos experimentales de EIE en los gráficos de Bode ($|Z|$ vs f) y (θ vs f), respectivamente.

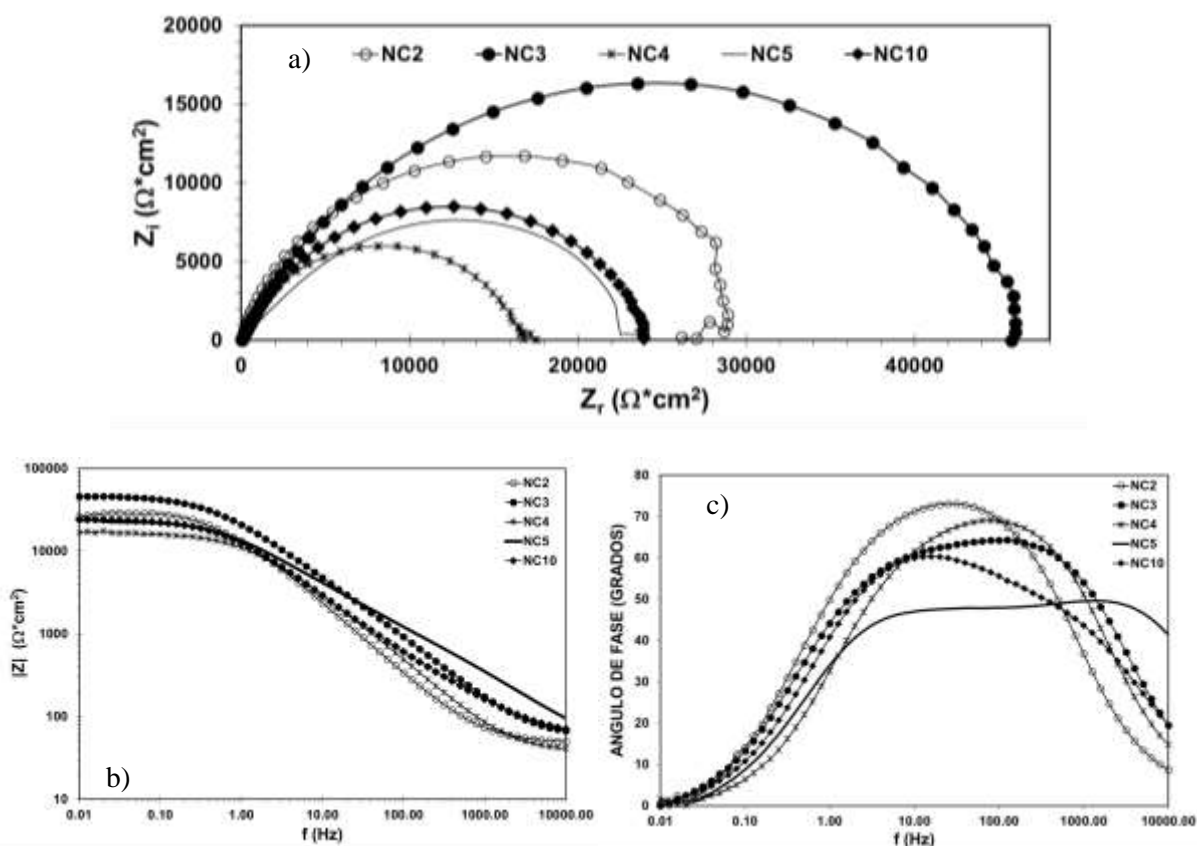


Figura 4. 34 Espectros de impedancia de los recubrimientos Ni-Co en agua de mar.
a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f); c) Diagrama de Bode (θ vs f).

De los diagramas de Nyquist (**Fig. 4.34a**), los espectros de impedancia muestran que el diámetro aumenta para las muestras con densidad de corriente de electrodeposición de 3 a 4 A/dm², para después mantener una conducta creciente de 4 a 5 y 10 A/dm², pero en valores menores que los primeros. La corriente de 4 A/dm² presenta el mínimo en el diámetro del semicírculo, mientras que la corriente de 3 A/dm² presenta el máximo diámetro. Este comportamiento es indicativo de que la mayor R_{tc} corresponde al recubrimiento binario NC3, mientras que la menor R_{tc} corresponde al binario NC4. Ya que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional, el

recubrimiento a densidad de corriente de electrodeposición de 3 A/dm^2 , NC3, es el que presenta una menor velocidad de corrosión V_{corr} , y por lo tanto una mayor resistencia a la corrosión; mientras que NC4 es el más susceptible al proceso de corrosión. Como se observa, únicamente se observa una constante de tiempo en todos los espectros de impedancia.

En el gráfico de Bode de la **Figura 4.34b** se corrobora el comportamiento observado en el diagrama de Nyquist de la (**Fig. 4.34a**); esto es, los valores la tendencia de R_{tc} a aumentar y disminuir en función de la densidad de corriente de electrodeposición.

La **Figura 4.34c** presenta los espectros de impedancia en gráfico de Bode (θ vs f) para el sustrato con recubrimientos Ni-Co. Se observa que para las densidades de corriente 2, 3 y 4 A/dm^2 se presenta solo una constante de tiempo, la cual es atribuida a un proceso de transferencia de carga; mientras que para las densidades de corriente 5 y 10 A/dm^2 se presentan dos constantes de tiempo. La primer constante de tiempo a altas frecuencias se atribuye al proceso de película, mientras que la segunda constante de tiempo a bajas frecuencias, se atribuye al proceso de corrosión.

Comparando estos resultados con los obtenidos para el sustrato sin recubrir (**Fig. 4.33**), se tiene que los semicírculos de todos los recubrimientos de los diagramas de Nyquist tienen un diámetro mucho mayor, lo que indica que tienen una velocidad de corrosión menor que el sustrato de acero base. La densidad de corriente de electrodeposición que presenta la mayor resistencia a la corrosión es a la muestra NC3, mientras que los más susceptibles al proceso de corrosión son los espectros de impedancia correspondientes al sustrato de acero, seguido de la muestra de densidad de corriente aplicada NC4. También se tiene que cuando existe la presencia de recubrimientos la resistencia de la solución se incrementa, así como la resistencia a la transferencia de carga.

Recubrimientos Ni-Co/TiO₂

La **Figura 4.35a** presenta los resultados experimentales obtenidos a partir de EIE en diagramas de Nyquist (Z_r vs Z_i) para el sustrato con recubrimiento Ni-Co/TiO₂. Las **Figuras 4.35b y 4.35c** muestran los datos experimentales de EIE en gráfico de Bode ($|Z|$ vs f) y (θ vs f), respectivamente.

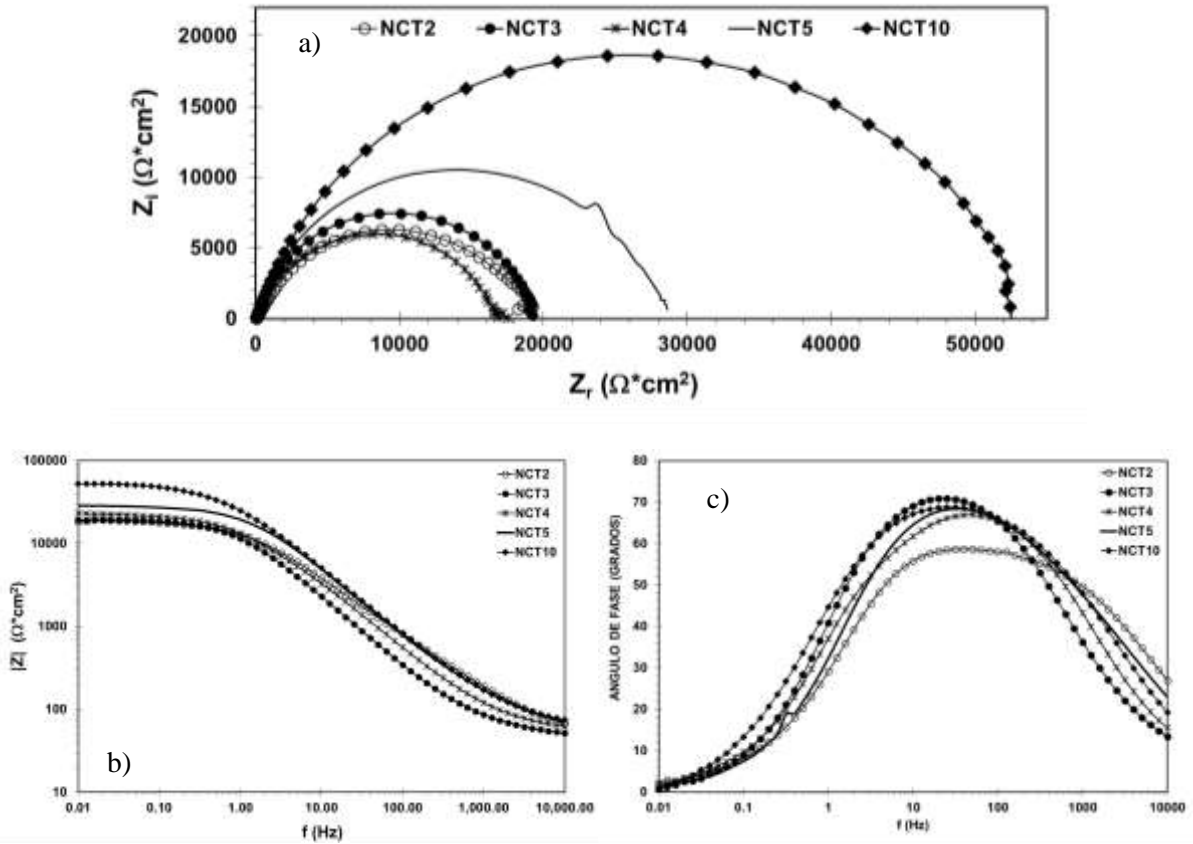


Figura 4. 35 Espectros de impedancia del sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂ en agua de mar.
a) Diagrama de Nyquist; b) Diagrama de Bode ($|Z|$ vs f); c) Diagrama de Bode (θ vs f).

En los diagramas de Nyquist de la **Figura 4.35a**, los espectros de impedancia muestran que el diámetro tiene una tendencia a incrementar con respecto de la densidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición; el recubrimiento NCT4 se sale de esta conducta, presentando el semicírculo con menor diámetro. Se tiene que la mayor R_{ct} la presenta el recubrimiento NCT10, y la menor la presenta el recubrimiento compuesto NCT4. Ya que la R_p es inversamente proporcional a la i_{corr} y esta a su vez es directamente proporcional a la V_{corr} , el recubrimiento que presenta mayor resistencia a la corrosión es aquel aplicado a densidad de corriente de electrodeposición de 10 A/dm², NCT10, quien por tanto tiene la menor V_{corr} . Como se aprecia, únicamente se tiene una constante de tiempo en todos los espectros de impedancia, la cual se atribuye al proceso de corrosión.

Del gráfico de Bode de la **Figura 4.35b** se observa el mismo comportamiento que los diagramas de Nyquist, donde la R_{tc} incrementa con respecto a la densidad de corriente del proceso de electrodeposición.

En la **Figura 4.35c** se observa que existe únicamente una constante de tiempo para todos los recubrimientos Ni-Co/TiO₂, es decir para todas las densidades de corriente aplicadas en la electrodeposición. Esta tendencia corresponde a la resistencia de transferencia de carga o proceso de corrosión.

Realizando una comparación entre los espectros de impedancia del sustrato y los espectros del sustrato con recubrimientos de Ni-Co y Ni-Co/TiO₂, los sustratos recubiertos presentan mayor resistencia a la corrosión. Todos los recubrimientos presentan semicírculos con mayor diámetro respecto al sustrato, es decir, les corresponde una menor V_{corr} . En los diagramas de Bode para el sustrato y recubrimientos Ni-Co/TiO₂ se puede observar que cuando el sustrato se encuentra recubierto, las R_{tc} son mayores que aquellas del sustrato base y de los recubrimientos Ni-Co, observándose también que existe solo una constante de tiempo al igual que en recubrimientos binarios Ni-Co a densidades de corriente de electrodeposición menores a 5 A/dm². Los semicírculos con mayor diámetro fueron para las muestras con adición de TiO₂, de ambos recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂; se tiene que el recubrimiento con mayor resistencia a la corrosión es aquel con partículas de TiO₂.

4.6.5 Análisis cuantitativo de los espectros EIE

Con la finalidad de realizar un análisis cuantitativo de los espectros de impedancia de las **Figuras 4.33** al **4.35**, se realizó un ajuste con circuitos eléctricos equivalentes (CEE). El CEE utilizado para ajustar todos los espectros de impedancia fue el circuito equivalente de Randles. La **Figura 4.36** presenta el parámetro V_{corr} obtenido a partir de los valores de R_{tc} , calculados mediante el ajuste con el CEE de los espectros. En esta figura se puede observar que el sustrato sin recubrimiento, presenta la máxima V_{corr} (0.3363 mm año⁻¹). Para el caso de los recubrimientos Ni-Co, se observa que la V_{corr} tiene un comportamiento donde disminuye y luego incrementa para descender nuevamente. Es decir, para el recubrimiento NC2 se observa una V_{corr} mayor que para NC3, para posteriormente mostrar un incremento en NC4, que es el punto

donde la V_{corr} tiene el mayor valor entre los recubrimientos Ni-Co; en los recubrimientos NC5 y NC10, la V_{corr} disminuye. Para el caso de la V_{corr} de recubrimientos compósitos Ni-Co/TiO₂, se obtuvo un comportamiento similar; las muestras NCT2 y NCT3 tienen prácticamente el mismo valor de V_{corr} ; luego de ello, la V_{corr} incrementa para NCT4 y disminuye entonces para los recubrimientos NCT5 y NCT10, donde la mínima V_{corr} es para los compósitos en NCT10 con la mayor densidad de corriente aplicada en la electrodeposición.

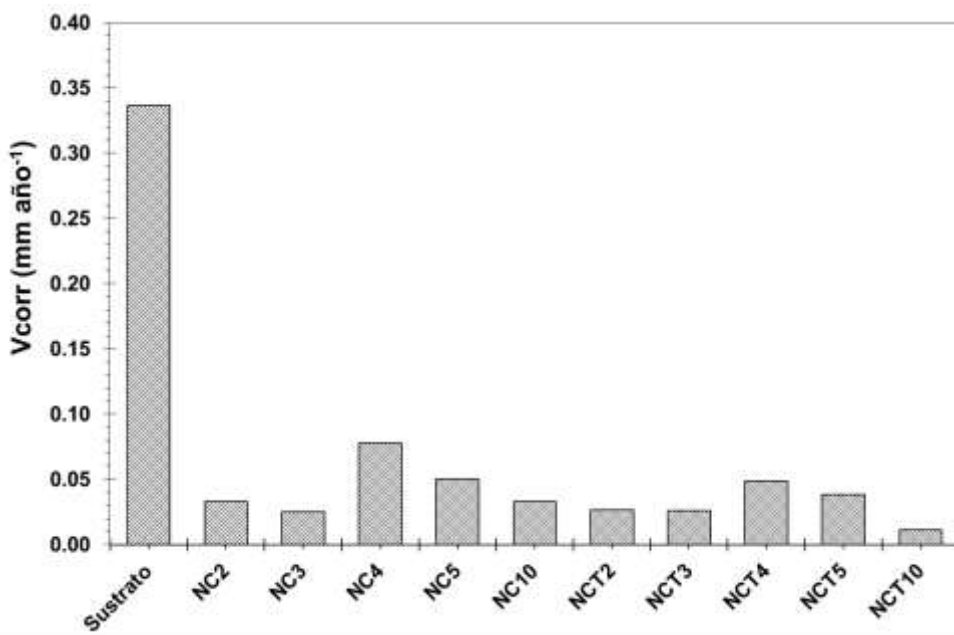


Figura 4. 36 V_{corr} obtenida a partir de la R_{tc} , del el sustrato, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

La **tabla 4.10** muestra los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se observan los valores de la resistencia de la solución (R_s), la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), la capacitancia y la velocidad de corrosión.

Tabla 4. 11 Parámetros electroquímicos del sustrato de acero, sustrato con recubrimientos Ni-Co y sustrato con recubrimientos Ni-Co/TiO₂. Inmersión en agua de mar sintética

Experimento	R_s (ohm cm ²)	Capacitancia	R_{tc} (ohm cm ²)	V_{corr} (mm año ⁻¹)
Sustrato	35.31	1.33253E-04	1268	0.3363
NC2	48.14	1.03977E-05	29289	0.0327
NC3	50.69	6.56946E-06	47451	0.0248
NC4	35.54	7.49371E-06	16577	0.0775
NC5	25.85	9.73083E-06	26309	0.0499
NC10	60.24	1.13966E-05	25619	0.0327
NCT2	48.4	6.97028E-06	19649	0.0267
NCT3	52.63	1.0278E-05	19418	0.0258
NCT4	56.67	7.91788E-06	22616	0.0486
NCT5	63.73	4.81504E-06	28883	0.0385
NCT10	67.16	1.33253E-04	53142	0.0111

4.6.6 Comparación de las técnicas CP, Rp y EIE

En la **Figura 4.37** se presenta la comparación de las V_{corr} obtenidas por las técnicas de: curvas de polarización, resistencia a la polarización línea y espectroscopia de impedancia electroquímica. El grafico muestra que a pesar de ser técnicas diferentes, la tendencia en los valores de V_{corr} se mantiene en un comportamiento similar, siendo el sustrato el que presenta una mayor V_{corr} . Gráficamente se puede ver que en las técnicas de curvas de polarización y EIE se tiene una mayor semejanza en los valores, tanto en el caso del sustrato como de los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂. Siendo para todas las técnicas utilizadas NC2 y NC3 los que presentan una V_{corr} menor para el caso de los recubrimientos Ni-Co y para el caso de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ se tiene el recubrimiento NCT10.

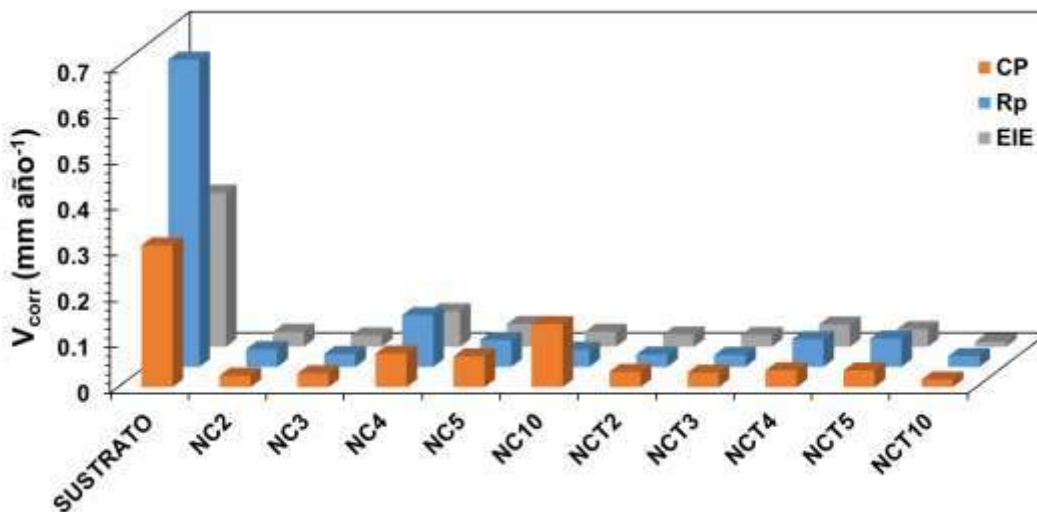


Figura 4. 37 Comparación de la V_{corr} obtenida por curvas de polarización, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica.

El comportamiento a la corrosión de los recubrimientos se asocia con las características microestructurales adquiridas, las cuales dependen de la intensidad de corriente aplicada, y de si hubo o no adición de partículas de TiO_2 al baño electrolítico. Como muestran las micrográficas de la morfología de superficie de los recubrimientos depositados (**Figura 4.4**), los recubrimientos compósitos Ni-Co/ TiO_2 tienen una superficie más uniforme con menos imperfecciones; a altas magnificaciones (**Figura 4.6**) fue posible observar que se trata de superficies más compactas, con ausencia de micro hoyuelos en la superficie, los cuales son más evidentes en los depósitos binarios Ni-Co. Estos micro hoyuelos tienen lugar por la mayor interacción entre los iones metálicos y las moléculas del agua en la electrodeposición, dando como resultado la liberación de gas H_2 , situación que es disminuida en recubrimientos con partículas de TiO_2 por la adsorción de iones metálicos en su superficie. Las superficies con menos imperfecciones disminuyen en los recubrimientos Ni-Co/ TiO_2 la superficie activa expuesta al fenómeno de corrosión, de ahí en parte su mayor estabilidad a la corrosión química. Resultados similares son observados por Hui-Long y col. [23] para recubrimientos Ni-P/SiC.

Otro aspecto importante al que se asocian los menores valores de V_{corr} es el contenido de níquel. Se observó que, a mayor contenido de níquel, la resistencia a la corrosión para ambos casos Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 tiende a incrementar; tal conducta es también registrada por Tozar y col. [28]

quienes observan una disminución de la V_{corr} de 895 a 335 μm^2 para recubrimientos Zn-Ni con composiciones de 6.7 y 18.9%Ni, respectivamente. El tamaño de cristalita evaluado en los recubrimientos también encuentra relación con la resistencia a la corrosión; se observa que a mayor tamaño de cristalita, mayor es la resistencia a la corrosión, lo que se traduce como menor densidad de límite de nanograno y por lo tanto menor densidad de sitios con preferencia a la corrosión. Esta conducta coincide con resultados de Lv Jinlong y col. [9], donde además reportan que los recubrimientos nanocristalinos de níquel puro con orientación preferencial al plano (111) presentan una conducta de mayor resistencia a la corrosión. Finalmente, los espesores también tienen un papel importante en la resistencia a la corrosión, ya que al incrementar la barrera entre el sustrato y el electrolito se impide que el proceso de corrosión se lleve a cabo directamente sobre la superficie del sustrato, lo cual de manera general coincide con el hecho de que a mayor intensidad de corriente de electrodeposición (A/dm^2), mayor fue el espesor del recubrimiento y menor su grado de corrosión.

4.6.7 Difracción de rayos X después de las pruebas electroquímicas

La **Figura 4.39** muestra los patrones de difracción de rayos X de los depósitos sintetizados sin y con TiO_2 preparados a distintas densidades de corriente. En todos los depósitos, se observan únicamente picos correspondientes a la matriz metálica de los recubrimientos, es decir, níquel y cobalto. Luego de la aplicación de las técnicas electroquímicas, se realizó una limpieza de la superficie, esperando dejar al descubierto las zonas donde la corrosión pudo tener lugar, esto con el objetivo de observar si el sustrato quedaba al descubierto. Al igual que los patrones de difracción para los recubrimientos después de haber sido sintetizados, no se observan picos de las partículas de TiO_2 .

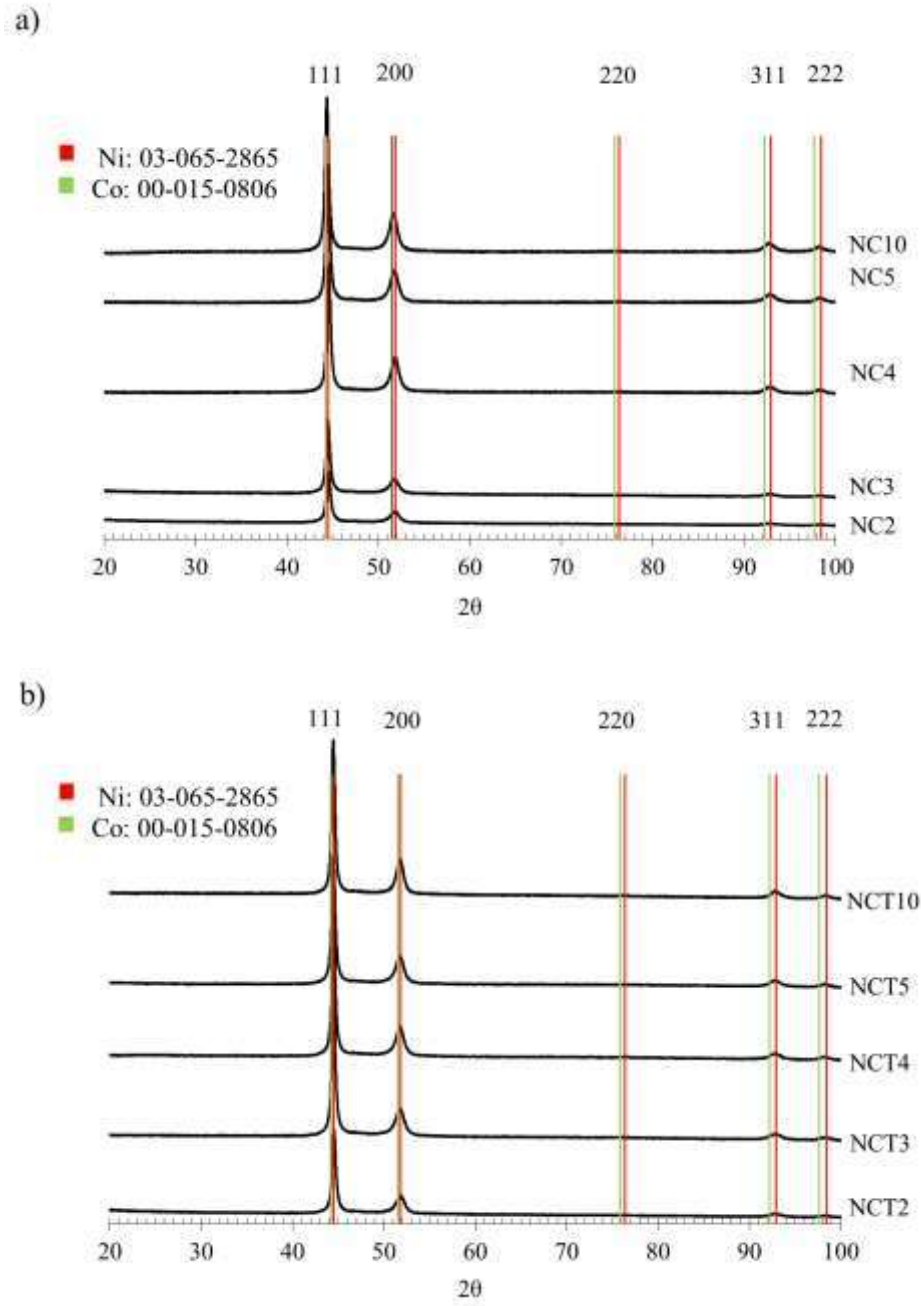
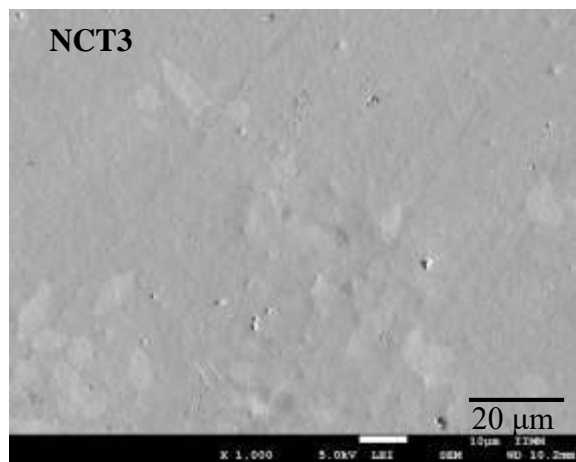
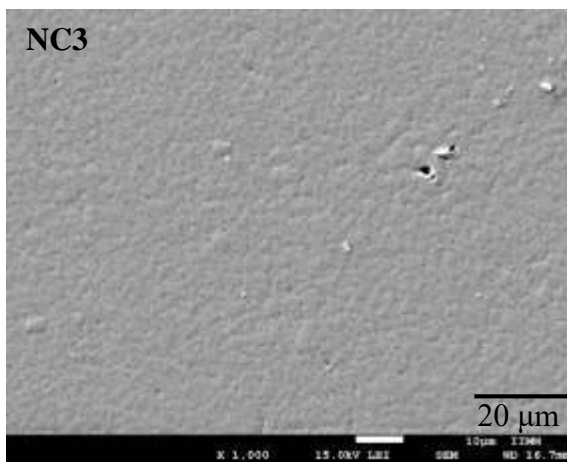
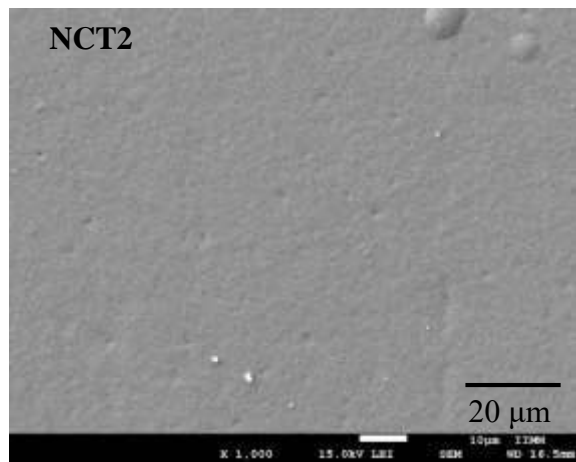
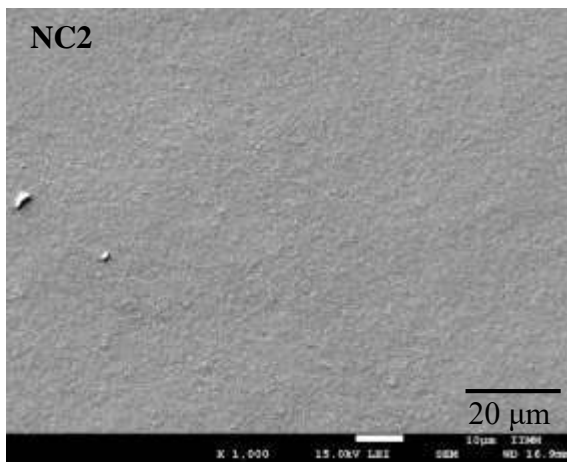
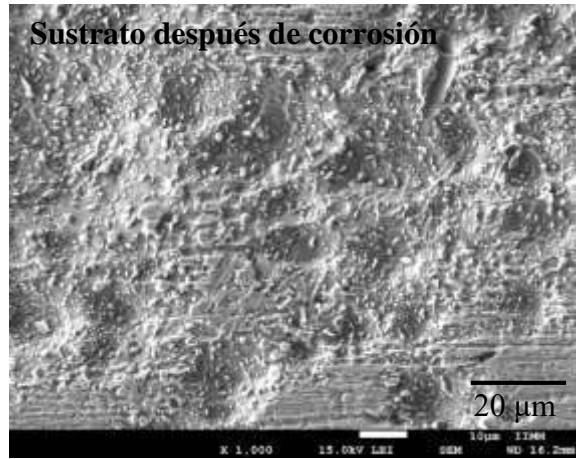
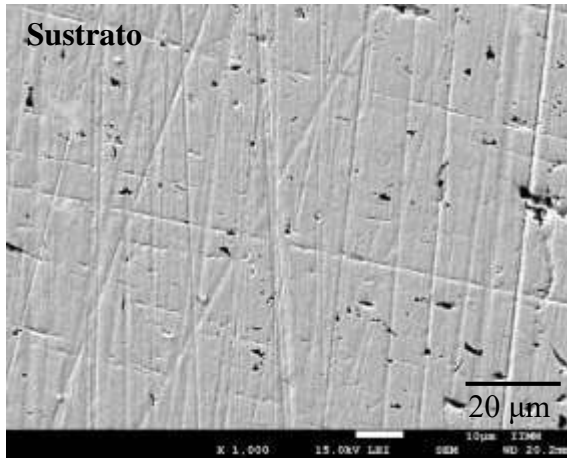


Figura 4. 38 Patrones de difracción de rayos x para los recubrimientos a) Ni-Co y b) Ni-Co/TiO₂.

4.6.8 Microscopía Electrónica de Barrido después de las pruebas electroquímicas

En la **Figura 4.40** se presentan las micrografías del acero AISI O1 sin recubrir, recubierto con Ni-Co y con Ni-Co/TiO₂ después de la evaluación de la corrosión mediante las técnicas electroquímicas mencionadas anteriormente. El sustrato muestra el caso con mayor deterioro en la superficie, al presenta tanto corrosión uniforme como corrosión localizada, ya que se observa la presencia de hoyos que finalmente forman áreas de material desprendido. Se puede observar que los recubrimientos Ni-Co son los que presentan más daño debido a la corrosión, con pequeños hoyos formados de hasta 20 μm de diámetro, producto de una corrosión localizada. Por otro lado, los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ parecen presentar únicamente corrosión uniforme en la superficie, ya que no se observan hoyuelos, a pesar de que en el recubrimiento NCT10 se observan formas circulares producto del proceso de síntesis y que hace a su vez, más irregular la morfología de la superficie del recubrimiento. En los recubrimientos sintetizados a 10 A/dm² para ambos casos, con y sin TiO₂ se observa una superficie sin corrosión localizada, sin embargo, es posible notar que la superficie de NC10 es más rugosa y que presenta pequeños puntitos producto del proceso de síntesis que no se observa en la superficie de NCT10 ya que ésta es más compacta.

Las micrografías coinciden con los resultados de las técnicas electroquímicas, ya que los recubrimientos que sufren mayor grado de corrosión son los recubrimientos compuestos de níquel-cobalto y a densidades de corriente en el proceso de electrodeposición de 4 y 5 A/dm², siendo los sintetizados a 10 A/dm² los más resistentes.



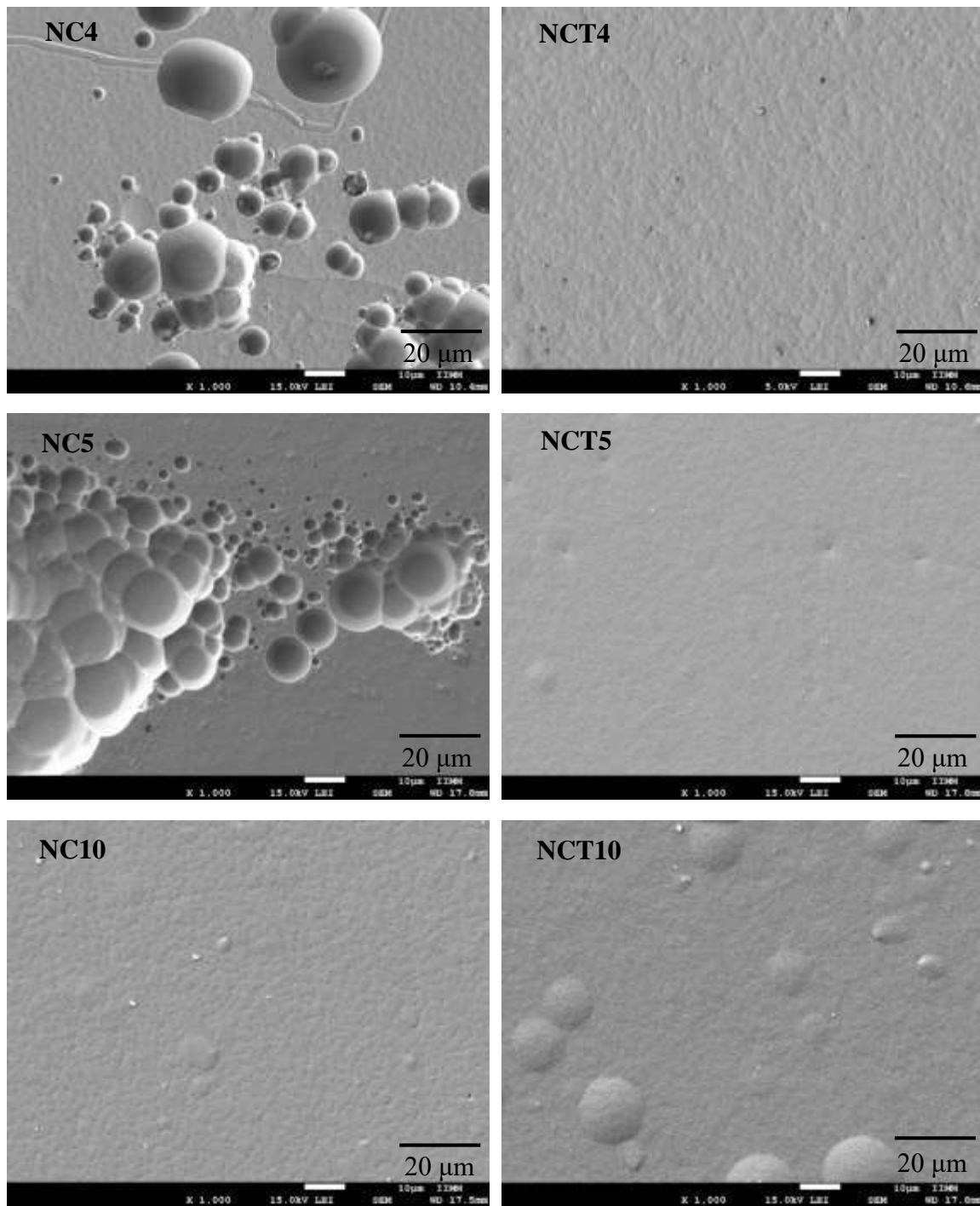


Figura 4. 39 Imágenes de MEB a 1000x del sustrato y recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ después de someterse a las pruebas electroquímicas para la evaluación de la corrosión.

Entre algunos de los trabajos realizados con una segunda fase dentro matriz metálica se encuentran los realizados por: Haifei Zhou y col. [33] quienes estudiaron el efecto en la

corrosión de partículas de diamante en matriz de níquel mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica y encontraron que la presencia de partículas en el recubrimientos hace el E_{corr} más positivo en comparación con el E_{corr} del níquel puro. Othon R. Monteiro y col. [14] sintetizaron recubrimientos Ni-B y Ni-B/diamante con partículas de diferentes tamaños y encontraron que a menor tamaño de partícula el E_{corr} tiende a ser más positivo: $E_{corr}^{Ni-B} \geq E_{corr}^{100nm} \geq E_{corr}^{50nm} \geq E_{corr}^{5nm} \geq E_{corr}^{25nm}$, pero como se ve en la relación que reportan, siguen siendo menores que los recubrimientos Ni-B sin partículas. Ellos mencionan que la adición de partículas crea más límites de grano y produce recubrimientos con mayor textura lo que provoca que los recubrimientos sean más propensos a la corrosión ya que los límites de grano son puntos de alta energía y a mayor textura el área disponible donde se puede llevar a cabo el fenómeno de corrosión es mayor. Al igual que en el trabajo aquí realizado, Ruiqian Li y col. [40] indican que la incorporación de SiO_2 en recubrimientos de níquel puro puede disminuir el valor de I_{corr} en más de dos órdenes de magnitud, pues ellos al incorporar partículas de SiO_2 observaron que existen zonas de pasivación en la zona anódica de las curvas de polarización, y que los recubrimientos nanocompositos de Ni- SiO_2 tuvieron un valor en la corriente de pasivación más bajo y zonas de pasivación más amplias que en recubrimientos de níquel puro. Además mencionan que las partículas de SiO_2 juegan un papel importante en el incremento de la resistencia a la corrosión de Ni- SiO_2 lo que atribuyen a que las partículas actúan como barrera física inerte a la iniciación y desarrollo de la corrosión, debido a que están embebidas dentro de la matriz donde llenan micro agujeros, huecos y grietas.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Se sintetizaron recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ mediante la técnica de electrodeposición encontrando que los recubrimientos presentan mayor resistencia a la corrosión cuando la densidad de corriente en la síntesis incrementa de 2 a 10 A/dm² siendo la velocidad de corrosión menor para los recubrimientos Ni-Co/TiO₂.

De acuerdo a las tres técnicas electroquímicas utilizadas, la tendencia en el comportamiento es el mismo para los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ con respecto a la densidad de corriente en el proceso de síntesis. Es decir, a bajas densidad de corriente (2 y 3 A/dm²) se tienen bajos valores de V_{corr} mientras que a altas densidades (10 A/dm²) se tiene el mínimo valor de V_{corr} . A pesar de tener la misma tendencia, para los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ se tienen velocidades de corrosión menores que representan una mejora de hasta 900% con relación al sustrato. Estos resultados se relacionan con las características y propiedades obtenidas mediante el proceso de síntesis.

Los recubrimientos sintetizados presentaron apariencia brillante y con superficie uniforme, incluyendo aquellos con partículas cerámicas (en el caso de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂) ya que no se observaron aglomerados en la superficie o su interior que pudieran promover falla en el bulto o superficialmente como son microgrietas u hoyos, siendo la morfología de los depósitos a bajas densidades de corriente (2 y 3 A/dm²) más tersa, debido a que la reacción de evolución de H₂ tiene menor preferencia sobre la reducción de iones metálicos. La densidad de corriente afecta directamente a la morfología de los recubrimientos ya que a mayores densidades de corriente la reacción de evolución de H₂ tiene mayor preferencia, lo cual se observa físicamente en la superficie de recubrimientos Ni-Co, a diferencia de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ donde la presencia de estas marcas se tiene en menor proporción ya que al contener partículas de TiO₂ se lleva a cabo la adsorción de las especies Ni⁺² y Co⁺² que al ser transportadas a la superficie del cátodo, para que se lleve a cabo la reducción de los iones metálicos, evitan/compiten con la reacción de descomposición del agua ocasionando que la eficiencia de corriente en los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ sea mayor (de 78% a 89% para NCT2 y NCT10 respectivamente). Sin embargo, al comparar los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ sintetizados a la misma densidad de corriente, se observan que la superficie de los recubrimientos Ni-Co/TiO₂ es más

compacta en comparación con los recubrimientos binarios. Es decir, los recubrimientos con partículas de TiO_2 presentan mejores características superficiales para evitar la resistencia a la corrosión ya que al no presentar porosidades el área activa en el proceso de corrosión se reduce.

El contenido de níquel en el recubrimiento se incrementó cuando la densidad de corriente en la depositación se incrementa para los recubrimientos binarios de 56% a 65% y de 56% a 61% para Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 , respectivamente lo que se corroboró mediante espectroscopia de absorción atómica ya que determinaron composiciones similares. De acuerdo a difracción de rayos X se tiene preferencia en el plano (111) y la estructura cristalina que se presenta es cubica centrada en las caras, además se determinó que el tamaño de cristalita se encuentra en el rango nanométrico, el cambio de tamaño de cristalita con respecto a la densidad de corriente no mostró cambios considerables, sin embargo el mayor tamaño de cristalita se obtuvo para los recubrimiento sintetizados a 10 A/dm^2 (NC10: 20 nm y NCT10: 21 nm). Debido a la baja concentración de partículas de TiO_2 no se observaron picos mediante DRX. La resistencia a la corrosión mejoró con el contenido de níquel en los recubrimientos y con el contenido de partículas cerámicas, ya que el contenido de partículas reduce el área activa presente para el proceso de corrosión.

La dureza de los recubrimientos sintetizados presenta incremento de 100% con respecto al sustrato (Sustrato: 257 Hv; NC10: 545 Hv; NCT10: 557 Hv). Entre los recubrimientos Ni-Co y Ni-Co/ TiO_2 sintetizados a la misma densidad de corriente, el valor y tendencia de la dureza es muy similar, sin embargo, la variación en las mediciones realizadas en distintos puntos de la superficie es mayor en los recubrimientos Ni-Co, lo cual se atribuye a la presencia de partículas de TiO_2 que impiden el movimiento de dislocaciones o defectos a través de la estructura cristalina de la matriz. Por otro lado, al no observarse microgrietas o delaminación en la periferia de la huella realizada mediante Rockwell C la adhesión de todos los recubrimientos se muestra aceptable de acuerdo a la norma VDI 3198 para todos los recubrimientos analizados.

RECOMENDACIONES

Determinar cuantitativamente la adhesión de los sustratos ya que mediante la norma VDI3198 no es posible realizar un buen análisis.

Modificar la cantidad de partículas de TiO_2 en el baño electroquímico para saber cuál es la cantidad óptima para mejorar las propiedades microestructurales sin llegar a fragilizar los recubrimientos.

Analizar mediante otra técnica de caracterización la composición de recubrimientos para poder cuantificar la cantidad de partículas embebidas en el recubrimiento.

REFERENCIAS

- [1] E. Mccafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Ilustrada. 2010.
- [2] B. Bakhit and A. Akbari, "Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni-Co/SiC composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 23, pp. 4964–4975, 2012.
- [3] J. Vazquez-Arenas, L. Altamirano-Garcia, T. Treeratanaphitak, M. Pritzker, R. Luna-Sánchez, and R. Cabrera-Sierra, "Co-Ni alloy electrodeposition under different conditions of pH, current and composition," *Electrochim. Acta*, vol. 65, pp. 234–243, 2012.
- [4] P. R. Roberge, *Corrosion engineering: principles and practice*. 2008.
- [5] Y. D. Gamburg and G. Zangaru, *Theory and practice of metal electrodeposition*. 2011.
- [6] C. L. Mantell, *Ingeniería electroquímica*, Reimpresa. 1980.
- [7] R. K. Saha and T. I. Khan, "Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al₂O₃ composite coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 3, pp. 890–895, 2010.
- [8] X. Qiao, H. Li, W. Zhao, and D. Li, "Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings," *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 771–777, 2013.
- [9] L. Jinlong, L. Tongxiang, and W. Chen, "Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel," *J. Solid State Chem.*, vol. 240, pp. 109–114, 2016.
- [10] L. Tian, J. Xu, and S. Xiao, "The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition," *Vacuum*, vol. 86, no. 1, pp. 27–33, 2011.
- [11] M. H. Seo, D. J. Kim, and J. S. Kim, "The effects of pH and temperature on Ni-Fe-P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits," *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 122–129, 2005.

- [12] A. P. Ordine, S. L. Díaz, I. C. P. Margarit, O. E. Barcia, and O. R. Mattos, “Electrochemical study on Ni-P electrodeposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1480–1486, 2006.
- [13] S. Zhang *et al.*, “Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni-P coating on AZ91D magnesium alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 21, pp. 9213–9220, 2011.
- [14] O. R. Monteiro, S. Murugesan, and V. Khabashesku, “Electroplated Ni-B films and Ni-B metal matrix diamond nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 272, pp. 291–297, 2015.
- [15] M. A. Farzaneh, M. R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi, M. A. Golozar, A. Saatchi, and S. Kabi, “Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 13, pp. 5919–5926, 2011.
- [16] L. M. Chang, M. Z. An, H. F. Guo, and S. Y. Shi, “Microstructure and properties of Ni-Co/nano-Al₂O₃ composite coatings by pulse reversal current electrodeposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 4, pp. 2132–2137, 2006.
- [17] B. Bakhit, A. Akbari, F. Nasirpouri, and M. G. Hosseini, “Corrosion resistance of Ni-Co alloy and Ni-Co/SiC nanocomposite coatings electrodeposited by sediment codeposition technique,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 351–359, 2014.
- [18] B. Szczygieł and M. Kołodziej, “Composite Ni/Al₂O₃ coatings and their corrosion resistance,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 20, pp. 4188–4195, 2005.
- [19] P. Gyftou, M. Stroumbouli, E. A. Pavlatou, P. Asimidis, and N. Spyrellis, “Tribological study of Ni matrix composite coatings containing nano and micro SiC particles,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 23 SPEC. ISS., pp. 4544–4550, 2005.
- [20] H. Gül, F. Kili, M. Uysal, S. Aslan, A. Alp, and H. Akbulut, “Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 10, pp. 4260–4267, 2012.
- [21] M. Sabri, A. A. Sarabi, and S. M. Naseri Kondelo, “The effect of sodium dodecyl

- sulfate surfactant on the electrodeposition of Ni-alumina composite coatings,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 136, no. 2–3, pp. 566–569, 2012.
- [22] L. Shi, C. Sun, P. Gao, F. Zhou, and W. Liu, “Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 10, pp. 3591–3599, 2006.
- [23] H. L. Wang, L. Y. Liu, Y. Dou, W. Z. Zhang, and W. F. Jiang, “Preparation and corrosion resistance of electroless Ni-P/SiC functionally gradient coatings on AZ91D magnesium alloy,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 286, pp. 319–327, 2013.
- [24] X. K. Yang, Q. Li, S. Y. Zhang, X. K. Zhong, Y. Dai, and F. Luo, “Electrochemical corrosion behaviors and protective properties of Ni-Co-TiO₂ composite coating prepared on sintered NdFeB magnet,” *Mater. Corros.*, vol. 61, no. 7, pp. 618–625, 2010.
- [25] E. Beltowska-Lehman, P. Indyka, A. Bigos, M. J. Szczerba, and M. Kot, “Ni-W/ZrO₂ nanocomposites obtained by ultrasonic DC electrodeposition,” *Mater. Des.*, vol. 80, pp. 1–11, 2015.
- [26] B. Bahadormanesh and A. Dolati, “The kinetics of Ni-Co/SiC composite coatings electrodeposition,” *J. Alloys Compd.*, vol. 504, no. 2, pp. 514–518, 2010.
- [27] J. Vazquez-Arenas, T. Treeratanaphitak, and M. Pritzker, “Formation of Co-Ni alloy coatings under direct current, pulse current and pulse-reverse plating conditions,” *Electrochim. Acta*, vol. 62, pp. 63–72, 2012.
- [28] A. Tozar and I. H. Karahan, “Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 318, pp. 15–23, 2014.
- [29] N. Vidakis, A. Antoniadis, and N. Bilalis, “The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, no. 1, pp. 481–485, 2003.
- [30] R. Chemicals, A. Chemical, S. Specifications, U. S. Pharmacopeia, and N. Formulary, “Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water,” *Annu. B. ASTM*

Stand., vol. 98, no. Reapproved 2008, pp. 3–5, 2011.

- [31] Z. D. Wei *et al.*, “Study of hydrogen evolution reaction on Ni–P amorphous alloy in the light of experimental and quantum chemistry,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 11, pp. 2709–2715, 2007.
- [32] B. Bakhit and A. Akbari, “Synthesis and characterization of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings using sediment co-deposition technique,” *J. Alloys Compd.*, vol. 560, pp. 92–104, 2013.
- [33] H. Zhou, N. Du, L. Zhu, J. Shang, Z. Qian, and X. Shen, “Characteristics investigation of Ni-diamond composite electrodeposition,” *Electrochim. Acta*, vol. 151, pp. 157–167, 2015.
- [34] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, and F. C. Walsh, “Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 371–383, 2006.
- [35] S. Costovici, A. C. Manea, T. Visan, and L. Anicai, “Investigation of Ni-Mo and Co-Mo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids,” *Electrochim. Acta*, vol. 207, pp. 97–111, 2016.
- [36] N. P. Wasekar, P. Haridoss, S. K. Seshadri, and G. Sundararajan, “Influence of mode of electrodeposition , current density and saccharin on the microstructure and hardness of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 291, pp. 130–140, 2016.
- [37] M. Srivastava, V. K. William Grips, and K. S. Rajam, “Electrodeposition of Ni-Co composites containing nano-CeO₂ and their structure, properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 3, pp. 717–722, 2010.
- [38] A. Laszczyńska, J. Winiarski, B. Szczygieł, and I. Szczygieł, “Electrodeposition and characterization of Ni-Mo-ZrO₂ composite coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 369, pp. 224–231, 2016.
- [39] S. A. Lajevardi and T. Shahrabi, “Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni-TiO₂ nanocomposite coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 22, pp.

6775–6781, 2010.

- [40] R. Li, Y. Hou, and J. Liang, “Electro-codeposition of Ni-SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with improved corrosion resistance,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 367, pp. 449–458, 2016.