



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN
EN METALURGIA Y MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALÚRGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

**Efecto de las condiciones de electrodeposición sobre el comportamiento
tribológico de recubrimientos Ni–Co**

Tesis que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales
presenta:

IQMM Manuel Alejandro Filio García

Director de Tesis:
Dr. Carlos Alberto León Patiño

Codirectora de Tesis:
Dra. Josefina García Guerra

Morelia Michoacán, Noviembre 2023



ING. MANUEL ALEJANDRO FILIO GARCÍA

Presente

Por medio de la presente, esta dirección del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, tiene a bien informarle que para presentar su examen de grado de Maestro en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales con la tesis titulada **"EFECTO DE LAS CONDICIONES DE ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS NI-CO"**, le ha sido asignada la siguiente mesa sinodal:

02001616	DR. CARLOS ALBERTO LEÓN PATIÑO	(PRESIDENTE)
08006199	DR. JOSEFINA GARCÍA GUERRA	(CO-PRESIDENTE)
81034245	DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE	(VOCAL)
97003581	DR. JUAN ZÁRATE MEDINA	(VOCAL)
99002370	DR. RAMIRO ESCUDERO GARCÍA	(VOCAL)
93002670	DR. IGNACIO MEJÍA GRANADOS	(SUPLENTE)

Agradeciendo de antemano las atenciones que se sirva prestar a la presente, aprovecho para enviarle un cordial saludo.


Dr. Ariosto Medina Flores
Director del Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales
Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIA

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias Y Tecnologías (CONAHCYT) por brindarme la oportunidad de realizar estudios de maestría mediante el otorgamiento de la beca **1102357** durante los semestres a los que esta corresponde.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana de San Nicolas De Hidalgo (UMSNH) por los estudios de posgrado que me brindo y por todas las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones y equipos.

Al Dr. Carlos Alberto León Patiño y a la Dra. Josefina García Guerra por el apoyo que me brindaron como asesores en este trabajo de tesis y la confianza que depositaron en mí, así como todos los consejos y experiencia que compartieron conmigo para motivarme a ingresar al campo de la investigación científica.

A los profesores y sinodales que compartieron sus conocimientos al impartirme clases y toda la ayuda brindada para el desarrollo de este trabajo Dr. Arnoldo Bedolla, Dr. Juan Zarate, Dr. Ramiro Escudero, Dr. Ignacio Mejía, Dr. Ariosto Medina, Dr. Jorge Verduzco, así como a los compañeros Simón y Elizabeth por todo el apoyo brindado y a todas las personas que conforman el grupo de trabajo y laboratorio de materiales compuestos por sus consejos, amistad, capacitación brindada e integración al grupo.

Con especial dedicatoria y eterno agradecimiento.

A Dios.

A mis padres Manuel y Carmen, mi hermana Jannet y al resto de mi familia porque sin su amor y apoyo esto no hubiera sido posible.

A mis amigos que siempre me brindaron la mano y su atención a pesar de la distancia y el tiempo sin vernos.

Índice general

Índice general	3
Índice de figuras.....	5
Índice de tablas	7
Resumen.....	9
Abstract.....	10
CAPÍTULO I.....	11
INTRODUCCIÓN	11
1.1 Introducción.....	11
1.2 Objetivo general	12
1.2.1 Objetivos específicos	13
1.3 Justificación	13
1.4 Hipótesis.....	14
CAPÍTULO II.....	15
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO DEL ARTE	15
2.1 Recubrimientos: clasificación y métodos de obtención	15
2.2 Electrodeposición de metales.....	18
2.2.1 Mecanismo de crecimiento	20
2.3 Electrodepósitos de Ni y Ni-Co.....	21
2.3.1 Composición química de un baño electroquímico de níquel	24
2.3.2 Mecanismo de formación de electrodeposición de níquel y cobalto	26
2.3.3 Efecto de los parámetros de electrodeposición en las propiedades de Ni y Ni-Co	28
2.3.4 Efecto de la densidad de corriente	29
2.3.5 Efecto del pH.....	31
2.3.6 Efecto de la temperatura	32
2.3.7 Efecto de la concentración de iones del metal	33
2.3.8 Eficiencia de la corriente	34
2.4 Resistencia al desgaste de recubrimientos metálicos.....	36
2.4.1 Mecanismos de desgaste en contactos deslizantes	38
2.4.2 Factores de influencia en el desgaste por deslizamiento	39
2.5 Optimización de la resistencia al desgaste en recubrimientos a base de Ni	42

CAPÍTULO III	47
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	47
3.1 Diseño de experimentos por la técnica de Taguchi	48
3.2 Preparación de sustratos	50
3.2.1 Sensibilización y activación de la superficie	50
3.3 Electrodeposición de recubrimientos Ni–Co	51
3.4 Caracterización de los recubrimientos Ni–Co	53
3.4.1 Microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos-X	53
3.4.2 Composición química de los recubrimientos Ni–Co	54
3.4.3 Espesor de los recubrimientos Ni–Co	55
3.4.4 Dureza Vickers de los recubrimientos Ni–Co.....	56
3.5 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco.....	56
3.5.1 Caracterización de las probetas sometidas a desgaste.....	59
CAPÍTULO IV	60
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1 Caracterización del material base	60
4.2 Recubrimientos electroquímicos Ni–Co	62
4.2.1 Morfología de los recubrimientos Ni–Co	62
4.2.2 Espesor de los recubrimientos Ni–Co	69
4.2.3 Composición química de los recubrimientos Ni–Co	71
4.2.4 Estructura de los recubrimientos Ni–Co.....	78
4.2.5 Tamaño de cristalita de la fase Ni–Co.....	80
4.2.6 Dureza de los recubrimientos Ni–Co	81
4.3 Optimización de parámetros de desgaste	84
4.3.1 Diseño de experimentos de Taguchi	84
4.4. Análisis de varianza ANOVA.....	87
4.5 Comportamiento tribológico de los recubrimientos Ni–Co.....	89
4.5.1 Caracterización de superficies de desgaste	96
CAPÍTULO V	106
CONCLUSIONES	106
CUMPLIMIENTO DE METAS CIENTÍFICAS.....	108
ANEXO A.....	109

METODOLOGIA TAGUCHI.....	109
ANEXO B	114
ANALISIS DE VARIANZA ANOVA	114
ANEXO C	116
REFERENCIAS.....	117

Índice de figuras

Figura 2.1 Esquema del principio de electrodeposición donde el término M_A corresponde al metal que funge como Ánodo (electrodo de Ni) y M_C al que opera como Cátodo (electrodo de Acero AISI O1) respectivamente.	19
Figura 2.2 Esquema de crecimiento por capas (a, b) y crecimiento tridimensional (c) [16].....	21
Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema Ni–Co [20].	22
Figura 2.4 Efecto cualitativo de las condiciones operativas sobre las propiedades de los electrorecubrimientos de Ni en dos tipos de baños típicos [53].	28
Figura 2.5 Efecto de la densidad de corriente en el contenido de Ni en depósitos Ni–Co a partir de electrolitos con diferente concentración de $NiSO_4$ y $CoSO_4$ [50].	30
Figura 2.6 Contenido de Co en el recubrimiento Ni–Co en función del pH [34].	32
Figura 2.7 Efecto del potencial de electrodo en el contenido de níquel en los.....	35
recubrimientos formados [50].	35
Figura 2.8 Efecto del contenido de cobalto en a) Coeficiente de fricción y b) Resistencia al desgaste en recubrimientos $Al_{0.4}FeCrNiCo_x$ [73].	37
Figura 2.9 Efecto del contenido de cobalto en la matriz cementante de Ti-Co sobre a) la dureza y b) resistencia al desgaste de herramientas de corte de WC [74].incisos	38
Figura 2.10. Transición desgaste leve a severo en electrorecubrimientos de Cr [78].	41
Figura 2.11 Zonas desgastadas de: (a) Ni, (b) Ni-58Co, (c) Ni-75Co, (d) Ni-83Co usando una contraparte de acero AISI-52100 de 6 mm a 14 N de carga [97].	46
Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental.	47
Figura 3.2 Esquema de la celda electrolítica para electrodeposición.	52
Figura 3.3 Arreglo experimental para la electrodeposición de películas Ni–Co.	53
Figura 3.4 Cortes transversales de sustratos con recubrimiento Ni–Co en resina epoxi.	55
Figura 3.5 Diagrama esquemático de la técnica de desgaste oscilante bola sobre plano [101]......	57
Figura 3.6 a) Configuración de la celda de desgaste recíprocante. b) Arreglo experimental del tribómetro y registro de señales.	58

Figura 4.1 a) Superficie preparada de sustratos de acero AISI O1 previo a deposición de Ni–Co y b) Micrografía donde se aprecian las fases presentes en estado de suministro las cuales son: perlita y cementita.	60
Figura 4.2 Caracterización topográfica del acero AISI O1. a) Imagen tridimensional del relieve en un barrido de 4000x4000 μm^2 . b) Perfil topográfico en una longitud de 4000 μm	61
Figura 4.3 Electrodepositos de Ni–Co obtenidos a diferente densidad de corriente. a) 2 A/cm ² , 65 b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ² . Mapeos químicos de distribución de elementos correspondientes (d–f).g) Espectro EDS del análisis químico cualitativo en recubrimiento depositado a 2 A/cm ² . .	65
Figura 4.4 Imágenes SEM de recubrimientos Ni–Co que muestran la estructura nodular a diferente densidad de corriente aplicada. a) 2 A/cm ² , b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ²	66
Figura 4.5 Imágenes SEM y perfilometría de recubrimientos Ni–Co obtenidos a diferente densidad de corriente. a) 2 A/cm ² , b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ²	66
Figura 4.6 Imagen SEM de recubrimientos a alta magnificación donde se aprecian microporos superficiales. Densidad de corriente de a) 2 A/cm ² , b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ²	68
Figura 4.7 Micrografías y mapeo elemental de Fe, Ni y Co donde se muestra el espesor de los recubrimientos Ni–Co. Densidad de corriente de: a) 2 A/cm ² , b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ²	70
Figura 4.8 Representación de la formación del recubrimiento Ni–Co el cual se adsorbe sobre el sustrato de Acero AISI O1 con carga superficial positiva.	73
Figura 4.9 Disolución de los recubrimientos Ni–Co digeridos en HNO ₃	74
Figura 4.10 Porcentaje en peso de Co en recubrimientos Ni–Co según las técnicas de análisis.	75
Figura 4.11 Perfil de concentración a través del espesor de los recubrimientos Ni–Co.	77
Densidad de corriente: a) 2 A/cm ² , b) 4 A/cm ² , c) 10 A/cm ²	77
Figura 4.12 Patrones de difracción XRD. a) Sustrato AISI O1. b) Recubrimientos Ni–Co.	79
Figura 4.13 Representación esquemática de una solución sólida sustitucional Ni–Co [105]	79
Figura 4.14 Comportamiento del tamaño de cristalita de los recubrimientos Ni–Co.	80
Figura 4.15 Perfil de dureza de los recubrimientos Ni–Co y acero base AISI O1.	83
Figura 4.16 Efecto de la señal de ruido S/R para los factores de diseño: intensidad de corriente (A), carga (B) y distancia de deslizamiento (C)	86
Figura 4.17 Conducta del coeficiente de fricción (COF) de los nueve recubrimientos Ni–Co del diseño de Taguchi. Distancia de desplazamiento: a) 250 m, b) 500 m, c) 1000 m. Los códigos D1, D2, D3, corresponden a la dureza (Tabla 4.11). El código 1N, 5N, 10N a la carga aplicada.	91
Figura 4.18 Masa perdida en las condiciones de las nueve combinaciones del diseño de Taguchi.	93
Figura 4.19 Coeficiente de Archard en los recubrimientos Ni–Co en las nueve combinaciones de dureza–carga–distancia según Taguchi. El nivel pivote en el eje de las abscisas es el factor carga.	95
Figura 4.20 Huellas de desgaste sobre sustrato de acero AISI O1 a 10 N de carga y 500 m de deslizamiento. a) y b) Imágenes SEM. c) Mapeo químico.	96

Figura 4.21 Huellas de desgaste en recubrimientos Ni–Co depositados a 2 A/cm ² (espesor 25 μm, dureza 512.7 HV). a,b,c) 1 N, 250 m. d,e,f) 5 N, 500 m. g,h,i) 10 N, 1000 m.....	97
Figura 4.22 Contraparte de alúmina deslizada contra acero AISI O1. a) Carga 1 N. b) Carga 10 N. c-d) Mapeo químico y e) análisis EDS en muestra desgastada a 10 N y 500 m de deslizamiento.....	99
Figura 4.23 Superficies de desgaste de las contrapartes de alúmina deslizadas contra los recubrimientos Ni–Co. a) 1 N, 250 m. b) 1 N, 500 m. c) 1 N, 1000 m_d) 10 N, 1000 m.e) 10 N, 250 m. f) 10 N, 500 m.....	100
Figura 4.24 Superficie desgastada de la contraparte de alúmina. Ensayo a condiciones óptimas de 2 A/cm ² (512.7 HV), 5 N, 500 m. a) y b) Detalles SEM. c) Mapeo químico. d) Análisis EDS.	101
Figura 4.25 Micrografías SEM y mapeo elemental de los escombros desprendidos del par tribológico. a-b) Acero AISI O1. c-d) Recubrimiento Ni–Co. e) Análisis EDS de los escombros del contacto con el recubrimiento Ni–Co de la figura (c).	102
Figura 4.26 Perfiles de perfilometría de las muestras desgastadas de (a) acero base y los recubrimientos Ni–Co de dureza (b) D1=513 HV, (c) D2=534 HV y (d) D3=563 HV, a las diferentes condiciones de carga y distancia según el diseño de Taguchi.....	104
Figura A.1 Variables de un proceso [141].	109
Figura A.2 Tipos de factores en un proceso [141].	110
Figura A.3 Gráficas de efectos para la variable S/R [141].	113

Índice de tablas

Tabla 2.1 Funcionalización mediante recubrimientos orgánicos, inorgánicos o híbridos [9].....	16
Tabla 2.2 Propiedades y aplicaciones de algunos recubrimientos electrolíticos [10]	17
Tabla 2.3 Clasificación de las técnicas de deposición de recubrimientos donde las siglas “CVD” corresponden a la técnica de (Deposición Química de Vapor) y las siglas “PVD” corresponden a la técnica de (Deposición Física de Vapor) [1].....	18
Tabla 2.4 Características de recubrimientos a base de aleaciones con Ni, Co, Sn, Cu y W.	23
Tabla 2.5 Soluciones electrolíticas típicas en baños electroquímicos de Níquel [31].....	25
Tabla 2.6 Análisis ANOVA del recubrimiento Ni-YSZ para la señal de respuesta del espesor [86]	43
Tabla 3.1 Parámetros y niveles de proceso	49
Tabla 3.2 Matriz ortogonal de experimentos L ₉ de Taguchi.....	49
Tabla 3.3 Matriz de experimentos L ₉ con los parámetros y niveles seleccionados	49
Tabla 3.4 Composición nominal del acero AISI O1 [98]	50
Tabla 3.5 Propiedades de interés del acero AISI O1 en condiciones de suministro de TT (recocido 750°C) y fases presentes (perlita y cementita) [98].....	50

Tabla 3.6 Composición química del baño electrolítico	51
Tabla 4.2 Espesores de los recubrimientos Ni–Co mediante técnicas gravimétricas.....	71
Tabla 4.3 Composición elemental de los recubrimientos Ni–Co mediante microanálisis EDS.....	72
Tabla 4.4 Composición química de los recubrimientos Ni–Co por las técnicas de FRX y AAS	74
Tabla 4.5 Tamaño de cristalita de los recubrimientos Ni–Co	80
Tabla 4.6 Dureza Vickers de sustrato AISI O1 y recubrimientos Ni–Co	82
Tabla 4.7 Arreglo experimental L ₉ . Resultados experimentales para los tres factores de diseño. Se muestra el valor medio de la respuesta (coeficiente de desgaste, <i>K</i>) y la señal ruido (S/R).....	84
Tabla 4.8 Efecto de los parámetros de proceso en base a la señal de ruido S/R (LB)	85
Tabla 4.10 Resultados del análisis de la varianza (ANOVA)	87
Tabla 4.11 Resultados de los experimentos de confirmación	88
Tabla 4.12 Código de identificación de los recubrimientos Ni–Co según su dureza.....	89
Tabla A.1 Arreglo ortogonal L ₉ de metodología Taguchi	111
Tabla A.2 Factores seleccionados y niveles del arreglo ortogonal L ₉	111
Tabla A.3 Arreglo L ₉ , valor medio de la respuesta (MSD) y señal ruido (S/R) [142]	112
Tabla A.4 Efecto de los parámetros de proceso en base a la señal de ruido S/R.....	114
Tabla B.1 Fórmulas empleadas en el análisis de la varianza ANOVA	115

Resumen

Se evaluó el comportamiento tribológico de recubrimientos electroquímicos de Ni–Co depositados sobre sustratos de acero AISI O1 y su relación con las propiedades microestructurales. Los depósitos se aplicaron mediante electrodeposición química utilizando sales precursoras de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a densidades de corriente de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 . El espesor, contenido de níquel y dureza de los recubrimientos aumentaron al aumentar la densidad de corriente, logrando espesores de $25 \mu\text{m}$, $46 \mu\text{m}$ y $125 \mu\text{m}$; y contenidos de Ni de $55.3\% \text{ w}$, $55.5\% \text{ w}$ y $69.7\% \text{ w}$; lo que generó recubrimientos cristalinos Ni–Co con durezas de 513 HV, 534 HV y 563 HV.

Las muestras de acero sin recubrimiento y los recubrimientos de Ni–Co se sometieron a pruebas de desgaste en seco en una configuración reciprocante de bola sobre plano utilizando contrapartes de alúmina. Se aplicó un diseño de matriz ortogonal L_9 de Taguchi con tres parámetros de proceso y tres niveles de variación para cada parámetro. La variable de salida fue la tasa de desgaste K ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Uno de los parámetros de diseño fue la densidad de corriente de electrodeposición, en valores de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 , factor que repercute sobre las características microestructurales y dureza de los depósitos. De la configuración del ensayo de desgaste se eligieron los otros dos parámetros del diseño: la carga aplicada en valores de 1 N, 5 N y 10 N, y la distancia total de deslizamiento en niveles de 250 m, 500 m y 1000 m. La combinación Taguchi óptima donde se logró la tasa de desgaste más baja de $1.865 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ fue para el recubrimiento de Ni–Co de dureza 513 HV, a las condiciones de 2 A/cm^2 , carga de 5N y distancia de 500 m. A partir del análisis ANOVA, se identificaron la carga aplicada (47.2%) y la densidad de corriente (36.6%) como los parámetros que más contribuyen al comportamiento de desgaste de los recubrimientos.

En comparación con el desgaste del sustrato de acero sin recubrimiento, la tasa de desgaste de los depósitos Ni–Co fue hasta dos órdenes de magnitud menor. La variabilidad inherente en el desempeño del desgaste caracterizada por el coeficiente de fricción (COF), junto con la caracterización de las superficies desgastadas de Ni–Co, los escombros de desgaste (debris) que consistieron en óxidos mixtos de Ni, Co y trazas de alúmina, y la caracterización de la superficie de contacto de las bolas contraparte, definieron que los mecanismos de desgaste involucrados son desgaste abrasivo, desgaste por adhesión y reacción triboquímica.

Palabras clave: Desgaste, Fricción, Recubrimiento, Dureza, Taguchi.

Abstract

The tribological behavior of Ni–Co electrochemical coatings deposited on AISI O1 steel substrates and its relationship with the microstructural properties were evaluated. The deposits were applied by chemical electrodeposition using precursor salts of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at current densities of 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 , and 10 A/cm^2 . The thickness, nickel content, and hardness of the coatings increased as the current density increased, achieving thicknesses of $25 \mu\text{m}$, $46 \mu\text{m}$, and $125 \mu\text{m}$; and Ni contents of 55.3%, 55.5%, and 69.7% weight, which generated crystalline Ni–Co coatings with a hardness of 513 HV, 534 HV, and 563 HV.

Using alumina counterparts, the uncoated steel specimens and Ni–Co coatings were subjected to dry wear tests in a ball-on-plane reciprocating configuration. A Taguchi L_9 orthogonal array design with three process parameters and three levels of variation for each parameter was applied. The output variable was wear rate K ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). One of the design parameters was the electrodeposition current density, in values of 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 , and 10 A/cm^2 , which involves the microstructural characteristics and hardness of the deposits. The other two design parameters were chosen from the wear test configuration: the applied load in values of 1 N, 5 N, and 10 N, and the total sliding distance at levels of 250 m, 500 m, and 1000 m. The optimal Taguchi combination where the lowest wear rate of $1.865 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ was achieved was for the Ni–Co coating with hardness 513 HV, at the conditions of 2 A/cm^2 , 5N load, and distance of 500 m. From the ANOVA analysis, the applied load (47.2%) and current density (36.6%) were identified as the parameters that contribute the most to the wear behavior of the coatings.

Compared to the wear of the uncoated steel substrate, the wear rate of the Ni–Co deposits was up to two orders of magnitude lower. The inherent variability in wear performance characterized by the coefficient of friction (COF), together with the characterization of the worn Ni–Co surfaces, the wear debris that consisted of mixed oxides of Ni, Co, and traces of alumina, and The characterization of the contact surface of the counterpart balls, defined that the wear mechanisms involved are abrasive wear, adhesion wear, and tribochemical reaction.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

La protección de superficies es una práctica ingenieril de gran importancia en la funcionalización de piezas y componentes. Constituye una parte integral en el diseño de procesos de ingeniería y la síntesis de materiales avanzados. En este contexto, la deposición electroquímica de níquel y sus aleaciones (niquelado), es un procedimiento a escala industrial mediante el cual el Ni se deposita en forma de aleaciones cristalinas o amorfas metaestables, normalmente de espesor homogéneo y baja porosidad, lo que le confiere una buena protección frente al desgaste y la corrosión. Existen diversas técnicas para la obtención de recubrimientos a base de níquel, incluyendo la autocatalítica y la electrodeposición [1-3]. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad térmica, además de ser químicamente inertes y resistentes al desgaste, las aleaciones base Ni se pueden usar a temperaturas elevadas. Un parámetro fundamental que modifica las características microestructurales de los recubrimientos electrodepositados es la densidad de corriente aplicada; el cambio primario se observa en la composición química, que a su vez afecta la morfología, y conjuntamente, sus propiedades químicas y físicas.

Las estadísticas del sector industrial indican que, aproximadamente el 15.4% de la degradación en los componentes metálicos de ingeniería ocurre por corrosión, mientras que el 46.1% se debe a la abrasión, el 23.1% a la adhesión y el 15.4% a la tribocorrosión [1]. Las fallas en los materiales de procesos industriales son el resultado de fenómenos conjuntos de corrosión y desgaste [4]. A este efecto se asocian diferentes factores hidrodinámicos, mecánicos, metalúrgicos y químicos, por lo que, para prolongar la vida útil de los componentes, es necesario desarrollar aleaciones de mayor resistencia al desgaste y la corrosión. Una alternativa viable, que no involucra el costo de desarrollar nuevos materiales a granel, es controlar la degradación a través del diseño y la modificación de las superficies mediante la aplicación de recubrimientos.

Este proyecto investiga, como una forma de mitigar la degradación superficial por desgaste dinámico, la respuesta tribológica de los recubrimientos Ni–Co (16%w a 38%w de Co) aplicados sobre sustratos de acero AISI O1. La técnica de síntesis fue la electrodeposición, manteniendo constantes el tiempo de deposición, la composición química del baño electrolítico, la temperatura y el pH, pero variando la densidad de corriente (A/cm^2). El Capítulo II de Revisión de la Literatura describe la química del proceso de electrodeposición y el impacto de los diferentes parámetros en las propiedades y el rendimiento de las películas depositadas a base de Ni. Un aporte del trabajo es la optimización de los parámetros del proceso, por lo que en el Capítulo III de Metodología Experimental, se describe en detalle el diseño experimental de Taguchi de arreglo ortogonal L_9 , donde se tienen en cuenta los factores de densidad de corriente, distancia de desgaste y la carga normal aplicada durante el desgaste en una configuración bola sobre plano (*pin on flat*) bajo la norma ASTM G99 [5]. En el Capítulo IV de Resultados y Discusión se analiza el comportamiento tribológico del sustrato con y sin recubrimientos. Se muestra la mejora en las propiedades de resistencia al desgaste por la presencia del recubrimiento Ni–Co y su relación con la composición química y las propiedades microestructurales de los depósitos. El análisis estadístico ANOVA muestra las condiciones óptimas para lograr las propiedades satisfactorias y de mejora al metal base. La propuesta constituye la continuación de proyectos desarrollados en el Laboratorio de Materiales Compuestos del IIMM relacionados con el estudio de los fenómenos de degradación de materiales en bulto, superficies modificadas y ensambles, por efectos de corrosión electroquímica, desgaste en seco, tribocorrosión y oxidación a elevada temperatura.

1.2 Objetivo general

Evaluar el comportamiento tribológico de recubrimientos base Ni–Co depositados sobre sustratos de control de acero AISI O1, optimizando las variables del proceso de electrodeposición con base en la metodología Taguchi.

1.2.1 Objetivos específicos

- Implementar un arreglo de celda electroquímica para la síntesis de recubrimientos Ni–Co en sustratos de acero mediante la técnica de electrodeposición.
- Sintetizar recubrimientos Ni–Co a intensidades de corriente de 2 A/cm², 4 A/cm² y 10 A/cm², manteniendo constante los demás parámetros del baño electroquímico.
- Caracterizar microestructuralmente los recubrimientos Ni–Co mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X y dureza.
- Evaluar la resistencia al desgaste en seco de los recubrimientos Ni–Co bajo el régimen de deslizamiento recíprocante empleando como contrapartes bolas de alúmina a cargas aplicadas de 1 N, 5 N y 10 N conforme al diseño experimental de Taguchi de arreglo ortogonal L₉.
- Determinar los mecanismos de desgaste que rigen la degradación por la fuerza de fricción en los recubrimientos Ni–Co desgastados en el arreglo bola sobre plano.

1.3 Justificación

Las constantes campañas de mantenimiento por causas de corrosión y desgaste representan un problema de ingeniería y grandes pérdidas económicas. Una alternativa de solución es la aplicación de recubrimientos protectores que mitiguen o retarden los procesos de degradación de los materiales que se emplean en matrices para trabajos en frío, herramientas para roscar y de corte, dados para embutir, calibradores, cuchillas y cortadores para la industria del papel y palas agitadoras o mezcladoras que se utilizan en la industria alimenticia. En este contexto, los depósitos electroquímicos Ni–Co son películas multifuncionales de aplicación industrial que pueden prevenir la degradación.

La propuesta es parte de un proyecto en la síntesis de depósitos funcionales de Ni–Co. La línea de investigación se enriquece no sólo por la capacidad de sintetizar los recubrimientos; el impacto científico implica, a partir de un diseño estadístico experimental, investigar el impacto de la intensidad de corriente durante la electrodeposición sobre la composición química y rugosidad superficial del recubrimiento cristalino, su tamaño de cristalita, y su efecto en las propiedades de dureza y respuesta al desgaste en seco. El estudio

de los mecanismos de desgaste genera conocimiento base en la conducta tribológica de acabados superficiales a base de Ni, en la ruta de implementar estudios de tribocorrosión de los recubrimientos Ni–Co por pruebas de desgaste en medios electrolíticos. En el impacto social, los hallazgos científicos contribuyen al quehacer universitario por reconocer la actividad científica y formación de recursos especializados en la UMSNH. Se trata de una investigación que puede sumar a la solución de problemas actuales del sector productivo, con aplicaciones en industrias como la marítima, biomédica, petrolera, minera, de producción y procesamiento de papel y de alimentos. La reducción en la tasa de desgaste de los componentes metálicos da lugar a la sustentabilidad del consumo de materias minerales que son requeridas en los procesos de fabricación. Incrementar los tiempos de vida útil de dichos productos significa una disminución en la producción de partes y el consecuente ahorro de energía, con impacto positivo en lo ambiental, bienestar social y economía.

1.4 Hipótesis

El diseño adecuado en ingeniería de superficies lleva al control de la microestructura y las propiedades resultantes de los materiales. Entre los recubrimientos metálicos, la aleación de Co con Ni da como resultado una tasa de desgaste más baja que los componentes puros. Partiendo de un baño electrolítico con composición química y condiciones de operación constantes, la sola variación de la intensidad de corriente durante la electrodeposición permitirá la formación de soluciones sólidas del sistema de aleación Ni–Co en forma de películas densas nanoestructuradas con acabado nodular. La rugosidad superficial de los recubrimientos reducirá el contacto bajo carga con el material de contraparte, disminuyendo el grado de desgaste en seco con respecto al acero base. Las propiedades intrínsecas de los recubrimientos de ingeniería de Ni–Co darán lugar a una tasa de desgaste más baja a medida que aumente el contenido de Ni en la aleación binaria, lo que a su vez responderá a una intensidad de corriente más alta durante la deposición, relación cuantificable con las técnicas estadísticas de causa-efecto de Taguchi.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ESTADO DEL ARTE

El acero es una de las aleaciones metálicas más utilizadas en aplicaciones de ingeniería debido a sus propiedades mecánicas como plasticidad, maleabilidad y resistencia a la tracción a alta temperatura, lo que permite una fácil modificación de su forma, microestructura y propiedades, así como diversos componentes y herramientas fabricadas de acero, que tienen un gran valor industrial en sistemas sujetos a desgaste y corrosión [6]. Sin embargo, el acero y los metales y aleaciones en general presentan transformaciones fisicoquímicas que disminuyen sus propiedades cuando se exponen a las condiciones de trabajo. Para mitigar la degradación, existen protecciones alternativas que pueden proporcionar funcionalidad y decoración superficial [2, 3]. En este contexto, el estudio de la electrodeposición de metales sobre otros metales es de especial interés para la industria ya que es posible controlar las propiedades de los depósitos obtenidos, incluyendo microestructura, propiedades físicas y magnéticas, protección contra la corrosión y desgaste, entre otras.

2.1 Recubrimientos: clasificación y métodos de obtención

Considerando que la interacción mecánica, térmica, química y electroquímica de un material en un ambiente determinado parte de su superficie, diversas aplicaciones tecnológicas convencionales y avanzadas demandan la funcionalización de materiales. Los recubrimientos y/o revestimientos son una capa que se aplica superficialmente sobre el sustrato, con el fin de proteger los materiales de factores físicos y químicos. Los recubrimientos se clasifican en metálicos, orgánicos e inorgánicos [7].

Los recubrimientos metálicos brindan protección contra la interacción entre el ambiente corrosivo y el metal. Por lo general, se agregan en capas delgadas para actuar como ánodos de sacrificio que se corroen en lugar del metal principal. El tratamiento de galvanizado es un buen ejemplo de este caso. En el caso de los recubrimientos orgánicos pueden ser naturales o sintéticos. En su mayoría provienen de polímeros o resinas que se aplican en forma líquida y se secan o endurecen como películas. En el caso de los

recubrimientos inorgánicos, suelen proporcionar acabados lisos y mayor durabilidad. Los más utilizados son el vidrio y cerámica.

Específicamente la aplicación de recubrimientos metálicos para la funcionalización de materiales tiene diversos fines, sin embargo, los más habituales son:

- 1) Prevenir o reducir la corrosión y el desgaste del sustrato metálico,
- 2) Modificar las propiedades físicas o mecánicas del sustrato metálico,
- 3) Propiedades ornamentales.

La Tabla 2.1 muestra las propiedades más relevantes de los recubrimientos funcionales e inteligentes. Son inteligentes cuando su funcionalidad no se activa constantemente, sino que solo se activa bajo demanda por un estímulo. Por tanto, un recubrimiento inteligente, además de ser funcional y protector del sustrato, es capaz de detectar un cambio o estímulo intrínseco dentro del propio recubrimiento, o extrínseco en el entorno, y responder a dicho estímulo de forma activa, predecible y perceptible [8].

Tabla 2.1 Funcionalización mediante recubrimientos orgánicos, inorgánicos o híbridos [8]

Propiedades Fisicoquímicas	Protección a la corrosión Barrera térmica Hidrofóbicos e hidrofílicos Auto limpieza Antimicrobiano Retardante al fuego
Propiedades Mecánicas	Desgaste Abrasión Dureza Lubricación
Propiedades Ópticas	Fotoluminiscencia Fotocatalíticos Fotocrómico

Dado que la superficie de los materiales está bajo desgaste y corrosión, la tribología y la corrosión son los campos más importantes en el área de tecnología de superficies. Diversos tipos de recubrimientos duros y/o suaves pueden ser empleados con la finalidad de proteger superficies del deterioro cuando son sometidas a condiciones. La Tabla 2.2 muestra las propiedades y aplicaciones de diferentes recubrimientos electrolíticos y su aplicación.

Tabla 2.2 Propiedades y aplicaciones de algunos recubrimientos electrolíticos [9]

Propiedad	Metales y aleaciones	Ejemplos de aplicación
Protección anticorrosiva	Cr, Ni, Sn, Au, Zn, Rh, Co, Cd	Protección anticorrosiva en piezas automotrices
Síntesis de material en una superficie	Cr, Fe, Ni	Restauración de piezas gastadas
Mejoramiento estético de superficies	Cr, Au, Ag, Pt, Ni, 70:30 Cu-Zn, Ni-Co	Alhajas, vajillas, decoración en general
Protección contra el desgaste	Cr, Ni, Fe, Sn, Ru, Pd, Co	Rodillos, pistones, cojinetes, contactos, apagadores
Dureza	Cr, Ru, Au, Co	Moldeado, prensado
Reflexión (óptica o térmica)	Cr, Rh, Au	Lámparas, escudos y visores aeroespaciales
Conductividad eléctrica	Cu, Ag, Au	Circuitos impresos, antenas, cables
Retención de aceite	Cu, 65:35 Sn-Ni	Sistemas hidráulicos, lubricación
Capacidad para soldarse	Ni, Sn, Cd, 60:40 Sn-Pb	Circuitos impresos, contactos eléctricos
Baja resistencia eléctrica	Ag, Au, Rh, Pd, Sn, 80:20 Pd-Ni	Contactos eléctricos

La Tabla 2.3 es una clasificación de los tratamientos superficiales más empleados en la protección de superficies [3,7]. Por volumen de producción e impacto económico, la electrodeposición de metales es el proceso electroquímico de mayor impacto industrial. Es un método de modificación de superficies que es fácil de controlar, flexible, económico y sostenible. Su campo de aplicación abarca la industria automotriz, aeronáutica, electrónica, comunicaciones, óptica, y otras. Las principales aplicaciones de este proceso incluyen la obtención de recubrimientos con fines decorativos o destinados a mejorar la resistencia a la corrosión y/o las propiedades funcionales superficiales de los materiales [10].

Tabla 2.3 Clasificación de las técnicas de deposición de recubrimientos [1]

Técnicas de obtención de recubrimientos					
Láser y soldadura	Electro depósitos	Electrolíticos	Pulverización térmica	CVD	PVD
Estellita	Cr	Ni-P	Mo	TiN	TiN
Acero Inox.	Ni	Ni-B	Al ₂ O ₃	TiC	TiCN
NIMONIX	Fe/Ni	Ni-P-PTFE	Co-WC	Al ₂ O ₃	TiAlN
	Co+CrC	Ni-Co	Estellita	Diamante	CrC
	Sn		Acero Inox.		Diamante
	Ag		NIMONIX		Al
	Co				

CVD (Deposición Química de Vapor)

PVD (Deposición Física de Vapor)

2.2 Electrodeposición de metales

La electrodeposición es un proceso mediante el cual se obtiene un recubrimiento metálico sobre una superficie a través de una corriente eléctrica. El principio consiste en depositar finas capas de metal a nivel atómico sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución electrolítica conectando una fuente externa de corriente continua. Es decir, la electrodeposición es un proceso electrolítico por el cual se forma una película metálica sobre un sustrato. La Figura 2.1 muestra un esquema simplificado de una celda electrolítica usada en el proceso de electrodeposición. Sus componentes principales son:

- Electrolito
- Cátodo
- Ánodo
- Corriente eléctrica, continua

El proceso electroquímico se constituye por una reacción redox. La reacción de reducción se lleva a cabo en el cátodo, mientras que la reacción de oxidación tiene lugar en el ánodo. Debido a que los cationes viajan al electrodo negativo y los aniones se mueven al electrodo positivo, la reacción de reducción o deposición ocurre en el cátodo [11]. Los baños electrolíticos pueden ser baños ácidos o baños alcalinos. Los baños ácidos contienen sulfatos, cloruros, fluorboratos y sulfamatos de los metales a depositar. Los baños alcalinos están compuestos a base de complejos de hidróxido o cianuro [9].

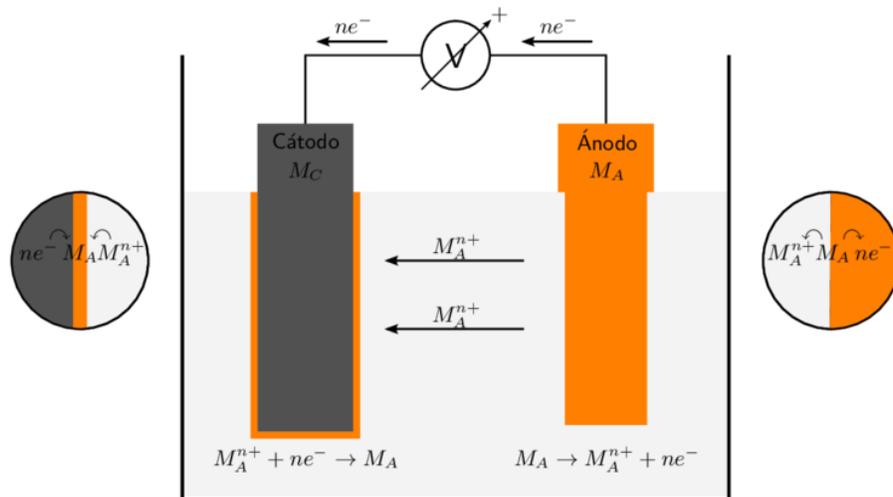


Figura 2.1 Esquema del principio de electrodeposición. El término M_A corresponde al metal que actúa como Ánodo (electrodo de Ni) y M_C al que opera como Cátodo (electrodo de Acero AISI O1)

La electrodeposición es un proceso complejo que consta de cuatro etapas [12]:

- 1) Etapa de transporte de la especie reaccionante desde la interfaz o hacia la interfaz,
- 2) Etapa de transferencia de carga a través de la interfaz,
- 3) Etapa de la reacción química, que puede preceder o seguir a la reacción de transferencia de carga,
- 4) Etapa de nucleación de un cristal y/o crecimiento del cristal.

En concreto, la etapa de nucleación consta de varios pasos [13]:

- Formación de los núcleos,
- Crecimiento aislado de los distintos núcleos,
- Superposición de los núcleos,
- Formación de una capa continua sobre la superficie total del cátodo,
- Crecimiento de capa.

2.2.1 Mecanismo de crecimiento

Desde el momento en que se descarga el ion metálico hasta que se forma el primer monocristal y comienza a crecer, se pueden distinguir cinco etapas, algunas de ellas simultáneas. Las etapas son: *i*) migración del ion; *ii*) adsorción del ion sobre la superficie catódica del metal, como un “ad-ion”; *iii*) difusión o deshidratación del “ad-ion” a través de esa superficie; *iv*) descarga del ion; y, *v*) electrocristalización [14].

Los mecanismos básicos para la electrocristalización, es decir, la formación coherente de un depósito, son por crecimiento en capas y por crecimiento tridimensional de cristales. En el mecanismo de crecimiento por capas, los cristales cubren la superficie paso a paso, uno tras otro en forma de cristales contiguos a lo largo de la superficie (Figura 2.2 a,b). Estas estructuras constituyen una variedad de formas de crecimiento en la electrodeposición de metales, por ejemplo: columnas, bigotes y fibras. En el caso del mecanismo de crecimiento de cristales en tres dimensiones (Figura 2.2c) la constitución de un depósito se da por la unión de cristales, identificándose cuatro etapas en la secuencia de crecimiento durante la electrodeposición: a) formación de núcleos aislados y crecimiento en 3D; b) unión de los cristales 3D; c) formación de una red; d) formación de un depósito continuo [12, 15].

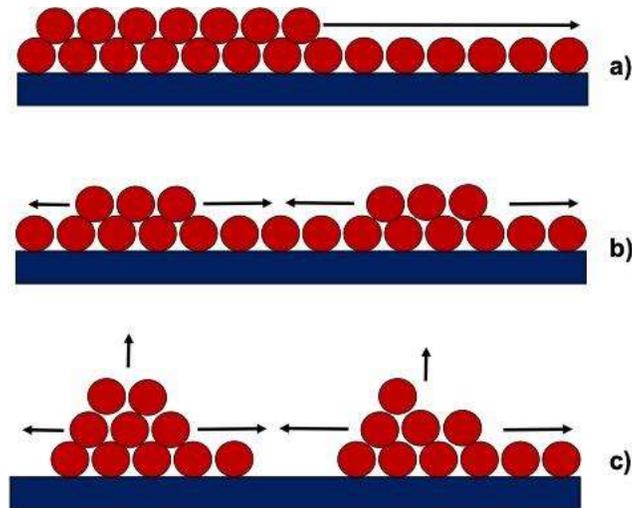


Figura 2.2 Esquema de crecimiento por capas (a, b) y crecimiento tridimensional (c) [15]

El número de cristales aumenta en relación con el aumento de la velocidad de nucleación favorecida por diversas condiciones. El número de núcleos se incrementa elevando el valor de la densidad de corriente, o del mismo modo disminuyendo la concentración de iones metálicos y reduciendo la temperatura. En conclusión, el proceso de electrodeposición requiere de dos fases: la formación de una estructura cristalina por nucleación y su posterior desarrollo; y el crecimiento de esta capa hasta alcanzar el espesor deseado. Cabe señalar que, si bien este segundo paso define la estructura del depósito independientemente del sustrato, el primer paso define características como la adherencia y el patrón de la estructura cristalina [12].

2.3 Electrodepósitos de Ni y Ni-Co

La electrodeposición es una técnica valiosa para obtener aleaciones a base de Ni, el costo asociado es bajo, presenta un buen control de espesor y uniformidad de recubrimiento, y puede manejar geometrías complejas con baja toxicidad [16]. El níquel es un metal con excelentes propiedades catalíticas y de costo relativamente bajo en comparación con metales como el Pt y el Cr. Pertenece al grupo de metales de transición, tiene una masa molar de 58.69 g/mol y una densidad de 8.90 g/cm³. En estado sólido su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (fcc), se funde a 1453 °C y es resistente a la corrosión y oxidación a temperaturas moderadas a altas. Es químicamente inactivo y su resistencia a la corrosión

disminuye en condiciones de oxidación. Además, metalúrgicamente, es extremadamente versátil en la formación de aleaciones con la mayoría de los metales, especialmente el cobalto, que se encuentra entre Fe y Ni en la tabla periódica.

La masa molar y la densidad del Co están cerca de las del Ni, con 58.93 g/mol y 8.85 g/cm³, respectivamente. Al igual que el Ni, el Co es un metal ferromagnético. Su estructura cristalina depende de la temperatura pudiendo adoptar dos estructuras cristalinas distintas: hexagonal compacto (hcp; ϵ -Co) a $T < 417$ °C, y cúbica centrada en las caras (fcc; α -Co) a 417 °C $< T < 1493$ °C (punto de fusión), por lo que esta aleación presenta mayor resistencia a la corrosión y desgaste [17]. Una de las principales ventajas de la aleación Ni–Co es la posibilidad de formar soluciones sólidas (α -Ni y α -Co) en todo el rango de concentración [18]. Como se indica en el diagrama de fase binario Ni–Co (Figura 2.3).

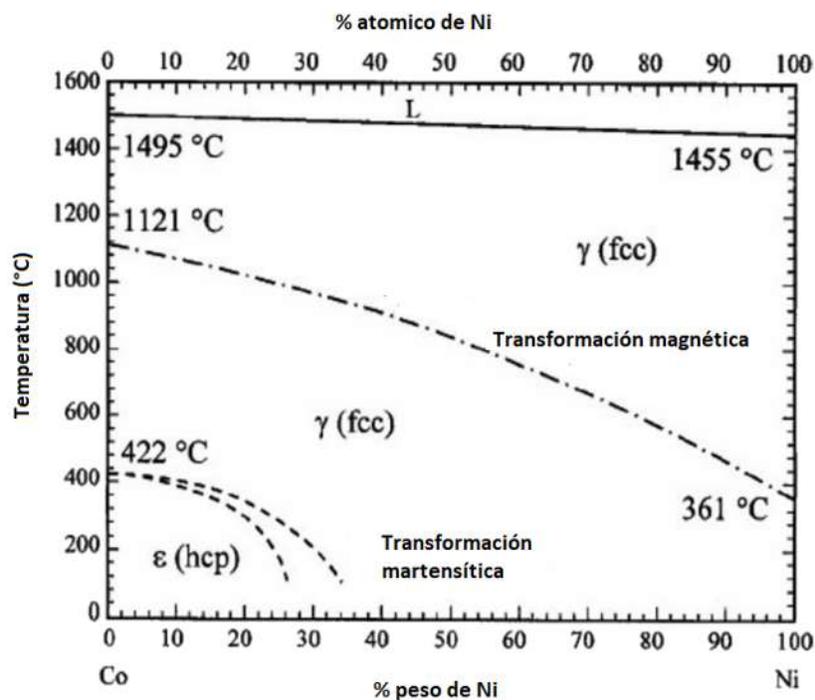


Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema Ni–Co [19].

Las aleaciones de Ni–Co se obtienen fácilmente por electrólisis, donde ambos elementos pueden reducirse directamente a su forma metálica a partir de los iones existentes en un electrolito. Sin embargo, existen casos como el Mo y el W, que no pueden ser electrodepositados directamente a partir de sus disoluciones acuosas, generando la necesidad

del acompañamiento de otro metal, para así formar una aleación, con lo cual se habla de una codeposición inducida [14]. Actualmente se emplean diversos recubrimientos compósitos y multicapas a base de Ni, Co, Sn, Zn, Cu y W, algunos de los cuales se resumen sus propiedades en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4 Características de recubrimientos a base de aleaciones con Ni, Co, Sn, Cu y W.

Recubrimiento (Sustrato)	Técnica	Composición (% w)	Propiedades a la corrosión (NaCl)		HV ₁₀₀	COF*	Ref.
			I _{corr} uA/cm ²	E _{corr} V vs SCE			
Ni-TiO ₂ (Acero)	(1)	91.7 % Ni 8.3 % TiO ₂	0.0044	-0.507	490	0.3	[4]
Ni-P-TiO ₂ (Latón)	(2)	80.7 % Ni 11.4 % P 7.9 % TiO ₂		0.41	651		[20]
Ni-W-P-SiC (Acero)	(1)	83.55 % Ni 2.75 % W 8.75 % P 5 % SiC	0.15	-0.413	970	0.01	[21]
Ni-Co-SiC (Latón)	(1)	28 % Co 1.4 % SiC			551	0.9	[22]
Ni-Fe-SiC (Cobre)	(1)			-0.254	550		[23]
Ni-P-PTFE- SiC (Acero)	(2)				325	0.4	[24]
Ni-Cu-P-PTFE (Acero)	(2)		Superior que para Ni-P-PTFE				[25]
Ni-Al ₂ O ₃ Acero	(1) (SCD)	7.58 % Al ₂ O ₃		0.253	0.011		[26]

Técnica de obtención: (1) Electrodeposición; (2) Electroless

* COF: coeficiente de fricción

Está claro que el níquel aparece como un componente mayoritario en aplicaciones donde se requiere resistencia a la corrosión y al desgaste. Esto se debe a sus propiedades de resistencia a la abrasión y ataques químicos, lo que lo convierte en un excelente candidato para diversas aplicaciones de ingeniería [3]. La presencia de cobalto en el níquel agrega características magnéticas, mecánicas, químicas, físicas y termofísicas deseables, incluida la resistencia al desgaste, alta conductividad térmica, alta dureza y resistencia superior a la corrosión. Debido a sus propiedades electrocatalíticas, las aleaciones Ni–Co [16, 27, 28]. tienen aplicaciones industriales en electrónica, computadoras, dispositivos automotrices y dispositivos de almacenamiento de energía, especialmente en entornos que requieren dispositivos resistentes al calor y la corrosión [16, 29].

2.3.1 Composición química de un baño electroquímico de níquel

Los componentes principales de un baño electrolítico son las sales de origen de los metales a depositar y los aditivos orgánicos e inorgánicos para controlar el proceso de deposición:

- A) Sales del metal a depositar. Los precursores fuentes de un recubrimiento de níquel, con o sin cobalto, incluyen: sulfatos, cloruros, sulfamatos y/o fluoboratos de Ni y/o Co, y un electrolito soporte ácido o base. El electrolito soporte es una solución que no contiene especies electroactivas y su fuerza iónica es mucho mayor que la que aportan las especies electroactivas disueltas (sales de níquel). En la Tabla 2.5 se muestran los componentes de baños del tipo watts, sulfamato convencional y sulfamato concentrado. Es común agregar cloruro de níquel a las soluciones para minimizar la pasividad del ánodo, especialmente a alta densidad de corriente, y mejorar su disolución mediante la reducción de la polarización. Además, incrementa la conductividad de la solución y es benéfico para una uniforme distribución del metal en el cátodo [30].

Tabla 2.5 Soluciones electrolíticas típicas en baños electroquímicos de Níquel [30]

	Composición del electrolito (g/L)		
	Solución Watts	Sulfamato convencional	Sulfamato concentrado
NiSO ₄ ·6H ₂ O	255-300		
Ni(SO ₂ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O		350-450	500-650
NiCl ₂ ·6H ₂ O	37-53	0-22	5-15
H ₃ BO ₃	30-45	30-45	30-45
	Condiciones operativas		
Temperatura (°C)	44-66	32-60	60-70
Densidad de corriente (A/dm ²)	3-11	0.5-32	Hasta 90
pH	3.0-4.2	3.5-4.5	3.5-4.5
	Propiedades mecánicas		
Resistencia a tracción (MPa)	345-485	415-620	400-600
Elongación (%)	15-25	10-25	10-25
Dureza (HV _{100g})	130-200	170-230	150-250
Esfuerzos internos (MPa)	125-185	0-55	Nulas

B) Aditivos orgánicos o inorgánicos. Estas sustancias optimizan las propiedades del depósito, como dureza, ductilidad, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, soldabilidad y reducción de esfuerzos internos [31]. Los aditivos comunes son: dodecil sulfato de sodio (C₁₂H₂₅NaO₄S) como surfactante; sacarina como refinador de grano; ácido bórico que actúa como agente amortiguador para los cambios de pH debido a la generación de H₂ durante la electrodeposición. Sin embargo, las propiedades del recubrimiento no solo dependen de la composición del baño electrolito; algunos parámetros como: densidad de corriente, temperatura y pH también están involucrados en el producto final.

Diversos autores han investigado las características de los recubrimientos de aleaciones de Ni–Co obtenidos con diferentes baños [16, 32, 33]. Con o sin aditivos, [23, 34, 35]. Sin embargo, el uso de baños de sulfato ácido es cada vez más popular por económico, seguro y no contaminante [36], además de proporcionar superficies suaves y finas [27]. Los

aditivos se utilizan ampliamente en los baños de electrodeposición, ya que influyen en el tamaño de grano, el brillo, la tensión interna, la dureza y la resistencia a la corrosión de los depósitos [14, 27, 37]. Existen aditivos que, al ser adsorbidos en la superficie, inhiben el crecimiento de cristales hacia otros ejes cristalográficos [38, 39]. Se ha observado que las aleaciones de Ni, Co o Ni–Co electrodepositadas a alta temperatura y alta densidad de corriente a partir de baños que contienen aditivos exhiben un recubrimiento granular con microfisuras en la superficie [29, 40], dureza y límite elástico bajos [41], baja resistencia a la corrosión [26] y baja eficiencia de corriente catódica [29, 42]. En consecuencia, se han utilizado aditivos que en ocasiones son nocivos para el medio ambiente, como los compuestos de Cd^{2+} [43], la tiourea o aditivos con alta inflamabilidad y volatilidad [44], fácil descomposición [45] y baja estabilidad térmica [46].

2.3.2 Mecanismo de formación de electrodeposición de níquel y cobalto

El mecanismo propuesto por Epelboin y col. [47] para la electrodeposición de Ni a partir de un baño electrolítico tipo Watts, propone que el niquelado requiere la reducción del catión metálico y la deposición de níquel metálico en el electrodo del cátodo (Ec. 2.1). El proceso general que ocurre en la segunda etapa es la reducción del hidrógeno, como se representa en la reacción (Ec. 2.2).

Primera etapa:



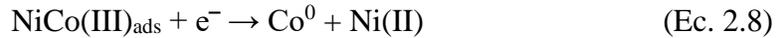
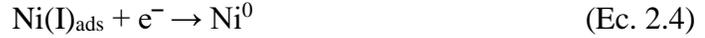
Segunda etapa:



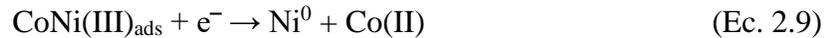
Según el mecanismo, la electrodeposición de Ni ocurre junto con la reducción de H^+ como se ve en la reacción (Ec. 2.2). La adsorción de la especie monovalente $(\text{Ni})_{\text{ads}}$ que aparece en la reacción se propone en el mecanismo de deposición de Ni. Su presencia está justificada por resultados recopilados en estudios de impedancia electroquímica [48]. Esta

especie monovalente de Ni es una especie intermedia y desempeña un papel importante en el proceso de reducción de Ni⁺² a Ni.

Arenas y col [49] proponen las siguientes etapas para el proceso de deposición del sistema binario Ni–Co:



En este mecanismo, las reacciones (2.3–2.6) son independientes entre sí. Mientras que en las reacciones (2.7) y (2.8) los iones Ni(II) y Co(II) interactúan [50]. Estos, a su vez, actúan como reacciones catalíticas para la reducción de iones Co(II) y son vías secundarias para la deposición de cobalto, que tienen un efecto acelerador en la codeposición de componentes. Sin embargo, el intermediario NiCo(II)_{ads} es capaz de cubrir la superficie, inhibiendo la deposición de Ni. La reducción del compuesto intermediario CoNi(II) se puede representar de la siguiente manera :



Finalmente, durante la electrodeposición, la reducción de los iones hidrógeno H⁺ tiene lugar simultáneamente con la adsorción del metal en la superficie del electrodo. El aumento del pH en la superficie durante el proceso de electrodeposición se debe al consumo de iones H⁺ y la formación de iones de hidróxido [51] como se observa en las reacciones (2.10 y 2.11):



2.3.3 Efecto de los parámetros de electrodeposición en las propiedades de Ni y Ni-Co

Los parámetros del proceso de electrodeposición deben ser minuciosamente controlados y manipulados porque los efectos que producen no son aislados, sino que interactúan entre sí, dando una serie de combinaciones sobre la cinética y morfología de los cristales electrodepositados, que a su vez implica diferentes estructuras y calidad del recubrimiento. La Figura 2.4 muestra cualitativamente el efecto de las condiciones de operación de dos tipos de baños electrolíticos en las propiedades mecánicas de los electrodepósitos de Ni [52].

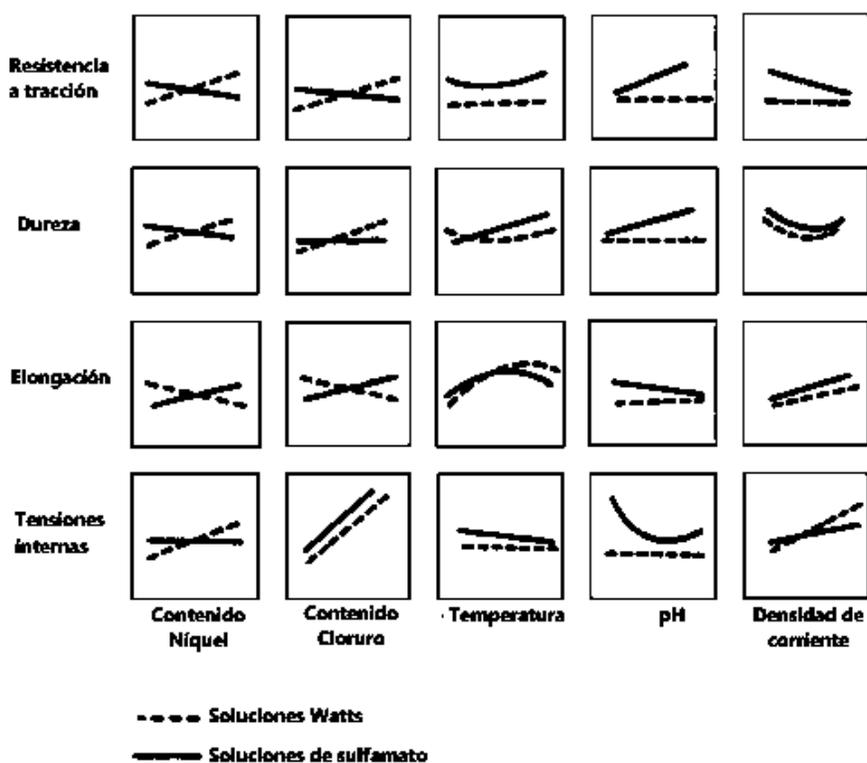


Figura 2.4 Efecto cualitativo de las condiciones operativas sobre las propiedades de los electrorecubrimientos de Ni en dos tipos de baños típicos [52].

Específicamente, en las soluciones de Watts, la resistencia a la tracción es relativamente independiente de la temperatura del baño, la densidad de corriente catódica y la variación del pH. La elongación aumenta con la temperatura hasta los 55 °C y disminuye ligeramente a temperaturas superiores, mostrando un comportamiento contrario a la evolución de la dureza. La dureza disminuye significativamente a medida que la densidad de

corriente aumenta hasta 5 A/dm² y para valores superiores aumenta con la densidad de corriente. En cuanto a las tensiones internas, son relativamente independientes de la temperatura y el pH, y aumentan al incrementar la densidad de corriente [53].

En soluciones de sulfamato de níquel, la resistencia a la tracción disminuye al aumentar la densidad de corriente y elevar la temperatura hasta 49 °C, cambiando la tendencia a temperaturas más altas. La elongación disminuye al aumentar el pH y aumenta moderadamente al aumentar la densidad de corriente. Por su parte, la dureza de los depósitos es mayor al aumentar tanto el pH como la temperatura dentro de los límites establecidos, y alcanza un mínimo a 13 A/dm². Finalmente, las tensiones internas disminuyen con el aumento de la temperatura, y sin embargo, aumentan con el aumento de la densidad de corriente. Además, la presencia de cloruro de níquel en el baño en concentraciones de hasta 10 g/L hace que las tensiones aumenten, tomando valores típicos dentro del rango de 20 MPa a 70 MPa [34].

La importancia de controlar la microestructura de los depósitos está dada por la relación que tiene con los siguientes parámetros [16]:

- a) Grado de adherencia al sustrato,
- b) Porosidad del depósito,
- c) Aspecto (brillo, rugosidad y color),
- d) Resistencia mecánica,
- e) Eficiencia de corriente,
- f) Pureza del depósito.

2.3.4 Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente controla la velocidad de deposición, la cinética de reacción, la composición química, la textura, la morfología de la superficie y las propiedades del recubrimiento. La Figura 2.5 muestra el impacto que ejerce la densidad de corriente sobre la

composición química de los recubrimientos en baños con diferentes relación de iones $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ [49]. Se observa que, al disminuir la densidad de corriente, la cantidad de Ni disminuye y aumenta la de Co, lo que coincide con diversos autores. [34, 49, 54] Sin embargo, Kamel [55] reporta un comportamiento opuesto para un baño que utiliza gluconato como aditivo; es decir, a mayor densidad de corriente, mayor contenido de cobalto en la aleación.

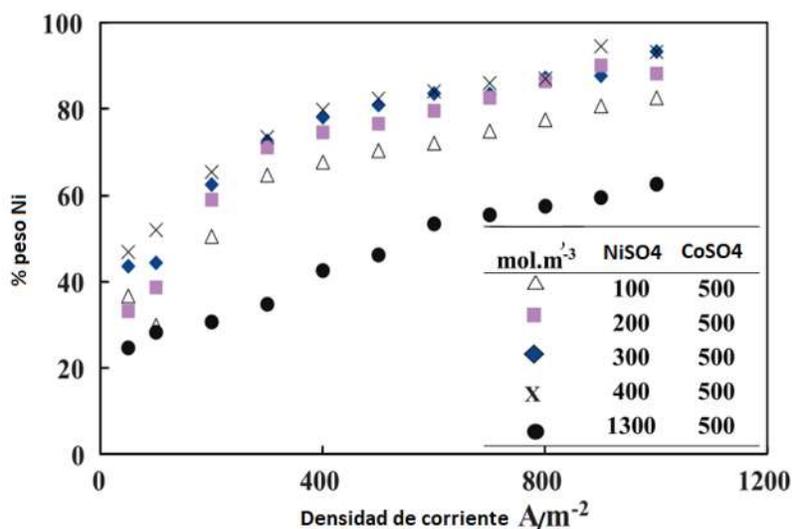


Figura 2.5 Efecto de la densidad de corriente en el contenido de Ni en depósitos Ni–Co a partir de electrolitos con diferente concentración de NiSO_4 y CoSO_4 [49].

En general, el aumento de la densidad de corriente en el proceso de electrodeposición aumenta la tasa de formación de los recubrimientos metálicos. Sin embargo, la densidad de corriente tiene un cierto límite. Densidades de corriente muy altas generan depósitos quebradizos, disminuyendo la calidad del recubrimiento, aunque a densidades de corriente bajas se producen depósitos con un alto contenido de impurezas. Para cada tipo de proceso, la densidad de corriente óptima depende de factores como: costo del electrolito, gastos de producción, valor del material obtenido, consumo de energía por unidad de producto obtenido, obtención de recubrimientos binarios y/o ternarios [13,18].

Alejo y col. [56] evaluó la influencia de la densidad de corriente en la microestructura de los recubrimientos de Ni–Co y el efecto de la codeposición de las partículas cerámicas de alúmina. Encuentran que cuanto mayor es la densidad de corriente, mayor es la cantidad de

depósito y mayor el contenido de Co. Usando densidades de corriente de 2 A/cm^2 y 5 A/cm^2 y partículas de alúmina con un tamaño de aproximadamente $0.53 \mu\text{m}$, el espesor del recubrimiento fue de $3.7 \mu\text{m}$ y $10.7 \mu\text{m}$, respectivamente. Así mismo, la cantidad de Co retenido en la matriz fue de 42.4% a 2 mA/cm^2 y de 44.5% a 5 mA/cm^2 .

2.3.5 Efecto del pH

El pH de la solución electrolítica tiene una influencia notable en el rendimiento de la intensidad de corriente y las propiedades del recubrimiento. Una disminución del pH contribuye positivamente en la conductividad, lo que impide la precipitación de sales, pero favorece la evolución de hidrógeno. El control adecuado del pH ayuda a mantener el equilibrio electroquímico y la composición relativa de los componentes formados por las especies electroactivas. Seo y col. [57] variaron el pH en la síntesis del recubrimiento Ni-Fe-P de 1 a 3.5. Mencionan que la codeposición de Fe y P no se favorece al mayor pH empleado, ni a temperaturas mayores de 60°C . Sin embargo, la eficiencia de corriente (55% a 97%) y el tamaño de grano incrementan. Así mismo Tian y col. [33] reportan un incremento en el contenido de Co codepositado de 9.4% a 19.6% con una variación del pH de 2 a 5.4, como se muestra en la Figura 2.6. Se observa que el contenido de Co y el pH tienen una relación directamente proporcional, al aumentar el pH, aumenta el contenido de cobalto y de manera inversa el contenido de níquel disminuye si aumenta el pH. Refiriendo que este comportamiento se debe principalmente a que a pH bajos la formación y adsorción de hidróxidos se ven obstaculizados y la deposición del metal sigue un comportamiento normal. Mencionan que a valores de pH de 4 a 5, la concentración de iones H^+ disminuye la porosidad y se logran depósitos más densos. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por Orinakova y col. [58] para recubrimientos sintetizados a 2.3 A/cm^2 y 4 A/cm^2 .

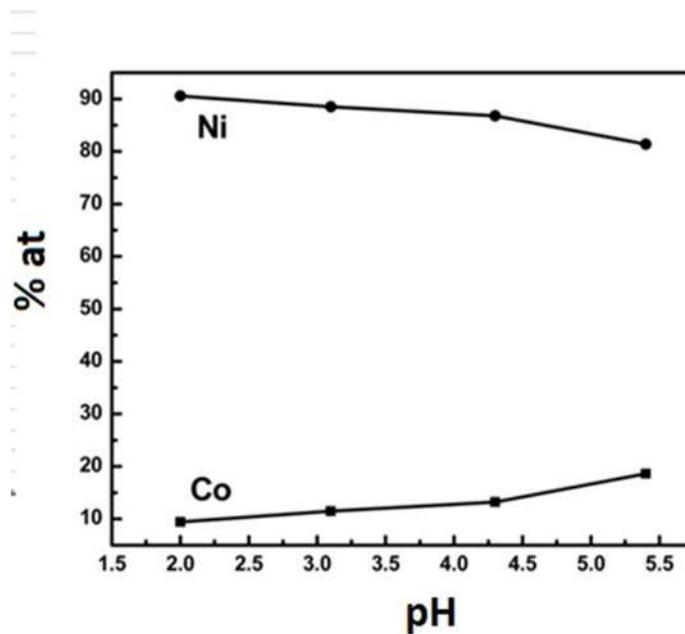


Figura 2.6 Contenido de Co en el recubrimiento Ni–Co en función del pH [33].

2.3.6 Efecto de la temperatura

El aumento o descenso de temperatura genera cambios en las características finales de los recubrimientos. Por ejemplo, el aumento de la temperatura disminuye la polarización de la superficie debido a cambios en la conductividad del electrolito, la velocidad de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. Así mismo, induce un cambio de orientación y el crecimiento de los cristales, lo que origina depósitos menos resistentes a la tensión mecánica que los obtenidos a temperaturas más bajas [59]. En este contexto, Bai y col. [60] evaluaron los efectos de la temperatura y el pH de los baños de electrodeposición sobre la composición y morfología de depósitos de Ni/Co empleando rangos de potencias de 0 V hasta 1.2 V, en baños de pH de 2 a 3 a las temperaturas de 25 °C, 30 °C y 50 °C. Encontraron que menor pH y menor temperatura favorecen la disolución simultánea de especies adsorbidas, mientras que un pH más alto favorece la formación y adsorción superficial, inhibiendo la disolución del metal adsorbido. En la electrodeposición de películas NiMoP, Hamid y Hassan [61] informan que un aumento de la temperatura causa un depósito no-compacto, poroso y con fisuras, pero es mayor la velocidad de deposición porque se aceleran las reacciones químicas. Además, hay un aumento en el tamaño del cristal. Puesto

que aumenta la movilidad de los iones metálicos, hay tendencia a obtener depósitos de superficie más rugosa y con menor concentración de níquel. De manera contraria, Qiao y col. [62] reportan que un incremento en la temperatura aumenta el contenido de níquel en recubrimientos de Zn-Ni y una disminución de la eficiencia de corriente que se manifiesta por evolución de hidrógeno.

Jianlong y col. [53] reportan que el incremento de la temperatura de electrodeposición provoca una ligera disminución del tamaño de grano en recubrimientos nanoestructurados base Ni. Sin embargo, la orientación del grano [111] se modifica considerablemente, lo cual modifica su comportamiento de resistencia a la corrosión. En contraste Meshram y col. [63] reportan el incremento de la resistencia a la corrosión de electrorecubrimientos Ni-P obtenidos a mayor temperatura debido a que se favorece la orientación [101] en los granos.

2.3.7 Efecto de la concentración de iones del metal

La concentración de iones metálicos en un electrolito viene definida por la concentración molar de las sales precursoras, aunque la existencia o ausencia de iones comunes o elementos presentes en la composición del baño pueden generar iones complejos. El aumento de los iones comunes provoca un ligero cambio en la concentración de metales, especialmente en el caso de soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que se pueden añadir. La formación de complejos de iones estables reduce considerablemente la concentración de iones metálicos. Las bajas concentraciones de iones metálicos producen depósitos con apariencia pulverizada, incluso a baja densidad de corriente [64].

Así mismo, la concentración de electrolito influye en el potencial del electrodo. La ecuación de Nernst permite estimar el potencial de electrodo a 25 °C en soluciones que no son estándar o patrón, así como la velocidad de la electrodeposición del metal.

$$E = E_0 + \frac{0.0592}{n} \log(C_{ion}) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

La cantidad de metal depositado en el cátodo durante la electrodeposición se determina mediante la ecuación de Faraday:

$$w = \frac{I t M}{nF} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde w es el peso de la masa depositada o corroída (g/s), I es la corriente (A), M es la masa atómica del metal, n es la valencia del ion metálico, t es el tiempo (s) y F es la constante de Faraday (96500 Coulombs).

Tan y Lim [65] mencionan que en los baños tipo Watts, un incremento en la concentración del sulfato de níquel proporciona un espesor de recubrimiento uniforme. Por su parte, Leith y Schwartz [66] reportan que, para la deposición de la aleación Ni-Fe a partir de un baño de sulfamato de níquel/cloruro de hierro, la composición óptima reduce los defectos morfológicos producidos por la agitación del baño. Malone y Winkelman [67] encuentran que en baños con adición de Mn, la agitación de la solución perjudica efectivamente la uniformidad del depósito. Encuentran que la concentración de Mn en el depósito debe estar entre 0.2% y 0.3% para maximizar las propiedades mecánicas y térmicas.

2.3.8 Eficiencia de la corriente

Cuando dos o más reacciones ocurren simultáneamente sobre la superficie de un electrodo, el número de Culombios de electricidad que pasan corresponden a la suma del número de equivalentes de cada reacción. Por ejemplo, durante la deposición de cobre desde una solución de nitrato de cobre diluido en ácido nítrico, ocurren tres reacciones catódicas: la deposición de cobre (reacción de reducción de iones cobre), la reducción del nitrato y la de los iones hidrógeno. La eficiencia de la corriente (EC), se define como el número de culombios requeridos por cada reacción Q_j , dividida entre el número de Culombios que pasan Q_{total} .

$$EC = \frac{Q_j}{Q_{total}} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Una eficiencia de la corriente por debajo del 100% significa que el resto de la corriente fue empleada para otros procesos, por ejemplo, el de reducción de hidrogeno.

Las propiedades mecánicas de los metales obtenidos por electrodeposición están influenciadas por la densidad de corriente.[15, 68] Vázquez Arenas y col. [49] evaluaron la eficiencia de corriente con respecto al cambio de potencial en baños Ni/Co. Los resultados se muestran en la Figura 2.7, donde el baño (2) tiene un exceso de contenido de níquel con relación al cobalto. Se observa un comportamiento similar entre los dos baños: la eficiencia es baja a bajas densidades de corrientes y de sobrepotencial, siendo predominante la reacción de reducción del H^+ . A medida que aumenta la corriente y el potencial se vuelve más negativo, la demanda de transferencia de electrones no se satisface completamente con los iones H^+ solos. La deposición del metal es progresivamente más importante, lo que conduce a un aumento de la eficiencia de corriente en la electrodeposición del metal hasta en un 85% para el baño con menor contenido de níquel y hasta en un 37% en el baño con exceso de níquel.

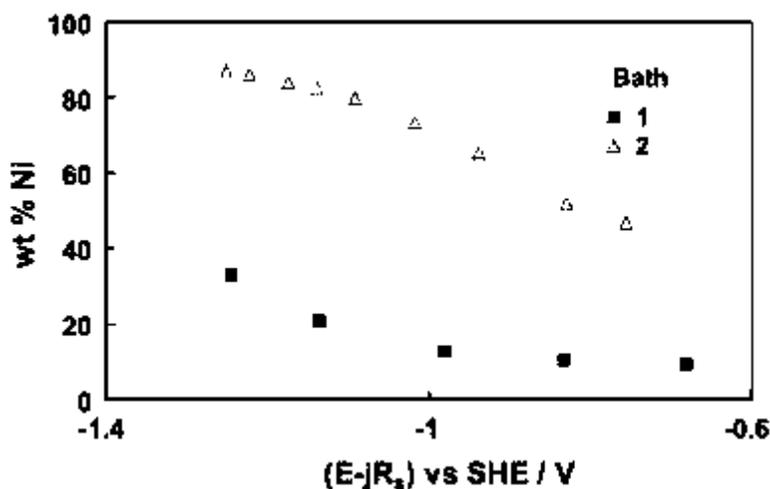


Figura 2.7 Efecto del potencial de electrodo en el contenido de níquel en los recubrimientos formados [49].

Rehim [69] investigó la electrodeposición de Co sobre sustratos de acero usando un baño ácido de sulfato y gluconato de sodio. Reporta una alta eficiencia de corriente catódica (~95%) debido a las condiciones de operación. La morfología está formada por granos finos,

compactos y microfisurados que cubren toda la superficie del sustrato, generando una alta dureza por la presencia de Co.

2.4 Resistencia al desgaste de recubrimientos metálicos

El desgaste se define como la pérdida de material en una superficie sólida debido a la interacción mecánica con otro elemento o sustancia (contraparte) ya sea sólido, líquido o gas. El desgaste no es exclusivo de factores mecánicos. Otros factores que pueden potenciarlo son los químicos y/o térmicos. Según la gravedad de la degradación de un material, el desgaste se clasifica en dos tipos. En el desgaste ligero, la remoción de material es mínima. Esto es posible debido a la presencia de una tribocapa protectora que impide el contacto directo de los materiales. En caso de desgaste severo, existe una fuerte adhesión entre materiales, lo que provoca una alta tasa de remoción de material [70, 71].

Una de las principales características de los recubrimientos base Ni es la resistencia al desgaste debido a su alta dureza, lo que los convierte en una opción viable para proteger superficies en condiciones de desgaste. Existe una correlación teórica entre la resistencia al desgaste y la dureza de la superficie; sin embargo, no es la única propiedad que determina la resistencia al desgaste. Varios factores están relacionados a esta propiedad, incluido el módulo elástico, la morfología, el contenido de elementos de aleación como P, Co, Zn, así como el procesamiento térmico aplicado [63]. La Figura 2.8 ilustra el efecto del contenido de cobalto ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$ mol) en la resistencia al desgaste y en las condiciones de fricción de aleaciones de níquel [72]. Se observa que, conforme incrementa el contenido de cobalto, la resistencia al desgaste de los depósitos es menor, debido a que la dureza disminuye desde 377 HV hasta 199 HV, lo que se traduce en un mayor daño superficial. La consistencia entre las Figuras 2.8 a) y b), confirma la estrecha relación entre la composición química y la resistencia al desgaste en depósitos del tipo $Al_{0.4}FeCrNiCo_x$.

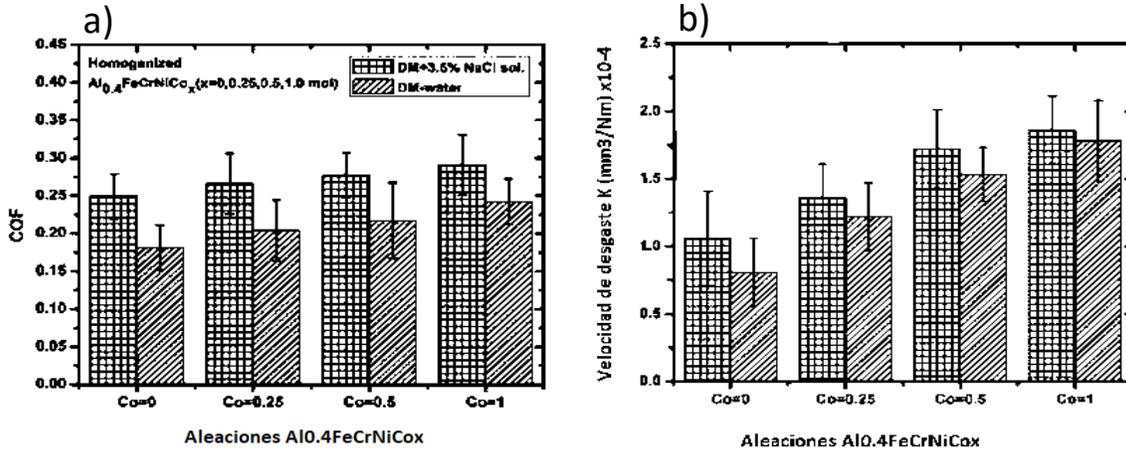


Figura 2.8 Efecto del contenido de cobalto en a) Coeficiente de fricción y b) Resistencia al desgaste en recubrimientos Al_{0.4}FeCrNiCo_x [72].

Otro ejemplo de recubrimientos en la funcionalización de piezas para proporcionar resistencia al desgaste es el trabajo de Chandrashekar [73] quien evalúa el desgaste de herramientas de corte de carburo de tungsteno cementado en una matriz de cobalto (3-7%) con titanio. Las piezas fueron preparadas por pulvimetalurgia a partir de polvos con una distribución de tamaño de partícula de 100-150 nm. El autor reporta que la tasa de desgaste es mayor cuando el contenido de cobalto aumenta en todas las velocidades de corte, con una disminución en la dureza de 2110 HV a 2050 HV cuando el contenido de cobalto aumenta del 3% al 7% (Figura 2.9). A medida que aumenta la concentración de cobalto, el contenido de la fase dura de carburo de tungsteno en la matriz disminuye, lo que conduce a una menor resistencia al desgaste.

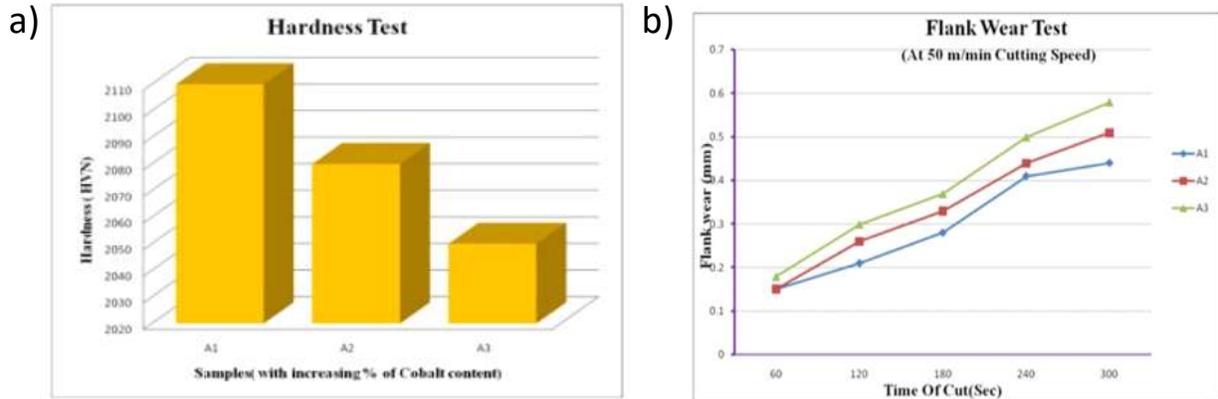


Figura 2.9 Efecto del contenido de cobalto en la matriz cementante de Ti-Co sobre a) la dureza y b) resistencia al desgaste de herramientas de corte de WC [73].incisos

En este sentido, Amadeh [74] investigó el efecto del contenido de cobalto en el comportamiento frente al desgaste y la corrosión de recubrimientos de níquel-cobalto reforzados con nanopartículas de WC obtenidos mediante electrodeposición pulsada a partir de un baño de Watts modificado. El autor reporta que la adición de 18 g/L de cobalto en el baño electrolítico mejoró la resistencia al desgaste de los recubrimientos, logrando una disminución de la tasa de desgaste a 0.002 mg/m y el coeficiente de fricción a 0.695, mientras que en ausencia de cobalto la tasa de desgaste fue 0.004 mg/m y el coeficiente de fricción 0.77. La mejora la atribuyen a la formación de la fase hcp en la matriz metálica. Mientras tanto, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se redujo ligeramente debido a que el cobalto es un metal más activo en relación al níquel.

2.4.1 Mecanismos de desgaste en contactos deslizantes

El mecanismo de desgaste está definido por las interacciones de energía y materia entre los elementos del tribosistema. Se reconocen cuatro principales mecanismos de desgaste [1, 70].

A) Desgaste adhesivo

Cuando dos superficies entran en contacto, se pueden formar uniones adhesivas fuertes entre las asperezas. El desgaste adhesivo se produce cuando los esfuerzos cortantes rompen las uniones, dejándolas adheridas a una de las superficies. El proceso se ve favorecido cuando, en deslizamientos repetidos, el material adherido

sale del contacto en forma de partículas libres o persiste adherido a una de las superficies. La adhesión es asistida por superficies muy lisas, y en un ambiente libre de oxígeno o humedad, lo que evita la formación de películas protectoras de óxidos o hidratos y da paso al contacto mutuo metal-metal.

B) Desgaste por abrasión

Se presenta en contactos donde una de las superficies es más dura que la otra, debido a esto la de mayor dureza penetra la superficie más suave y provoca remoción de material en el área de contacto (surcamiento). Las partículas duras y asperezas pueden quedar atrapadas en la interfase formando escombros de oxidación in situ o una capa oxidada por mezcla mecánica, lo que puede causar que el material se desprenda de la superficie más suave. Existen dos procesos principales en el desgaste abrasivo: la abrasión de dos cuerpos y a abrasión de tres cuerpos.

C) Desgaste por fatiga

Se caracteriza por el agrietamiento y descamación del material debido a cargas alternas repetidas (ciclos de tensión) de las superficies sólidas. La fatiga localizada puede ocurrir a escala microscópica; la falla ocurre cuando la iniciación y propagación de grietas lleva a la pérdida de material. Hay dos modos principales de remoción de material: (1) grietas en la superficie que se propagan hacia el interior del material; (2) formación de grietas en la subsuperficie que son tensiones por debajo que se propagan hacia la superficie.

D) Desgaste triboquímico

Es el proceso de desgaste en el cual la reacción química o electroquímica con el entorno contribuye a la pérdida de material. Las capas de reacción en el contacto conducen a la formación de residuos de desgaste que consisten en su mayoría en productos de reacción.

2.4.2 Factores de influencia en el desgaste por deslizamiento

Después de la corrosión, el segundo tipo de desgaste más común entre las superficies metálicas es el desgaste por deslizamiento. Esto ocurre debido al contacto entre dos

superficies sólidas en movimiento bajo una carga, lo que favorece la formación de superficies desgastadas por abrasión. Los parámetros que inciden en el proceso de desgaste son: rugosidad de la superficie, carga, velocidad de deslizamiento, vibración, geometría y dimensiones de los cuerpos en contacto. También es necesario considerar las propiedades triboquímicas de las superficies tales como: átomos adsorbidos, cantidad y tipo de películas superficiales (óxidos, fosfatos, etc.), reactividad química, conductividad eléctrica y térmica, lubricantes, humedad, temperatura, composición y presión parcial de las atmósferas gaseosas.

En contacto deslizante, el desgaste se genera principalmente por adhesión, fatiga superficial, reacción triboquímica y/o abrasión. Además de esto, el desgaste por deslizamiento de los metales sin lubricación depende en gran medida de las propiedades de la fina capa de óxido que suele formarse, del material de la capa altamente deformada o mezcla mecánica y del material base. Estas propiedades están en función de las propiedades de los materiales en contacto, del tipo de contacto (elástico o plástico), los parámetros de carga y las condiciones ambientales [70, 75].

Estudios de desgaste por deslizamiento en recubrimientos base Ni realizados por Kumara y col. [76] concluyen que el factor que más impacta en el desgaste de recubrimientos Ni-P-SiC depositados sobre acero inoxidable AISI 304 fue la carga normal aplicada. Los resultados se obtuvieron mediante un estudio de optimización de variables mediante el uso de una matriz ortogonal Taguchi L₁₉ y análisis estadístico ANOVA y regresión lineal. Otras variables objeto de estudio fueron las de operación del baño electrolítico: velocidad de agitación para dispersión de partículas nanométricas de SiC y la temperatura de deposición. Reportan que las condiciones óptimas de proceso para un menor valor de desgaste y coeficiente de fricción fueron: 10 N, 100 rpm y 90 °C. Ramalho y col. [24] también encontraron que a mayor carga aplicada ocurre mayor surcamiento y desprendimiento de material en recubrimientos de aleaciones electrolíticas de NiP y compuesto NiP-FPTE (politetrafluoroetileno) o en español, (PTFE), más conocido como teflón, sobre sustratos de acero AISI M2. En todas las pruebas efectuadas, cualquier composición química de recubrimiento Ni-P mejoró el comportamiento al desgaste del sustrato sin recubrir, especialmente después de ser tratado térmicamente y obtener películas de mayor dureza por

cristalización a α -Ni y precipitación de fases NiP y Ni₃P. El desprendimiento de partículas generó un desgaste más severo, y por tanto mayor daño superficial.

Las variaciones en la tasa de desgaste de un material pueden dar lugar a cambios en los mecanismos que rigen el sistema tribológico. Tabrizi y col. [77] evaluaron el comportamiento al desgaste de electrodeposiciones de cromo sobre sustratos de titanio, logrando recubrimientos con una dureza de 510 HV_{0.5} a una densidad de corriente de 60 A/dm². La Figura 2.10 muestra las condiciones de carga en las que se produjo la transición de un desgaste ligero a uno severo. El aumento de carga en el rango de 1 N a 5 N provocó el cambio de desgaste abrasivo a desgaste adhesivo, generando microgrietas que al propagarse provocaban desprendimiento de material. Los recubrimientos redujeron el COF respecto al sustrato base en un 50%, concluyendo que la tasa de desgaste no solo está asociada con la dureza y la aplicación de carga, sino también con las condiciones superficiales de la muestra.

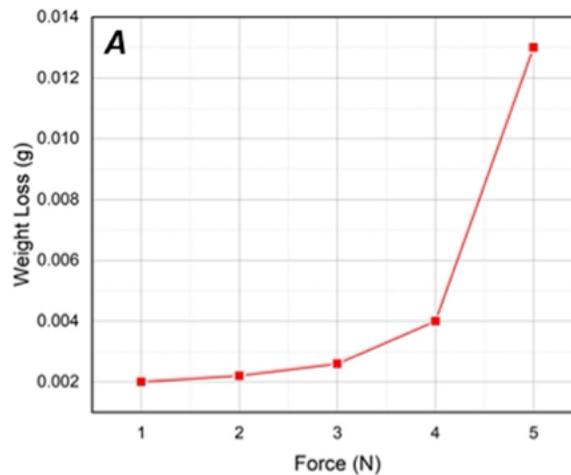


Figura 2.10. Transición desgaste leve a severo en electrorecubrimientos de Cr [77].

En la optimización por diseño de Taguchi L₂₇ del desempeño tribológico de los recubrimientos cerámicos de TiAlN sobre sustratos de acero MDC-K (acero para herramientas de trabajo en caliente alto cromo junto con tungsteno, molibdeno y vanadio), contra carburo de tungsteno, Sunil y col. [78] coinciden en que los parámetros que más influyen en el comportamiento de desgaste son la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento, aunque las propiedades superficiales de dureza y rugosidad juegan un papel

fundamental. Las mejores condiciones de desempeño de los recubrimientos con fase predominante TiAlN en las orientaciones (111) y (220) y TiN (111), dieron lugar a un cambio en los parámetros de rugosidad $0.0175 \mu\text{m}$ y dureza 3341 HV, a muestras desgastadas de rugosidad $6.9 \mu\text{m}$ y dureza 1978 HV, con formación de óxidos de Ti y Al superficiales que actúan como películas lubricantes que evitan desgastes severos. En un estudio con recubrimientos binarios Zn-Ni contra bolas de acero AISI 440C de 6.35mm de diametro, Lee y col. [79] informan que la morfología del recubrimiento afecta el grado de desgaste. Se reporta que el aumento en la carga resultó en un aumento en el COF en estado estacionario, pero el desgaste fue diferente entre los recubrimientos dependiendo de su morfología. Se observó que a menor rugosidad aumenta la severidad del desgaste a mayor carga normal aplicada por desprendimiento del recubrimiento.

2.5 Optimización de la resistencia al desgaste en recubrimientos a base de Ni

La modificación de superficies con recubrimientos duros, resistentes al desgaste, es una alternativa para resolver el problema de resistencia a la abrasión de materiales, así como de las piezas y los componentes. Comúnmente se considera que la resistencia al desgaste está simplemente relacionada con la dureza a través de la relación de Archard [80]. Sin embargo, la dureza por sí sola no garantiza una alta resistencia al desgaste. La resistencia al desgaste incluso disminuye en materiales duros pero frágiles, porque la baja ductilidad y tenacidad hacen que los materiales sean propensos a la nucleación de grietas y la delaminación frágil durante la abrasión [81-83]. Por lo tanto, los recubrimientos resistentes al desgaste de alto rendimiento requieren una combinación óptima de alta dureza y ductilidad. Para optimizar las variables que intervienen en el desempeño de los recubrimientos, se puede utilizar el diseño de experimentos estadísticos que exploran la relación de causa y efecto entre los parámetros de entrada y de respuesta.

Jeyaraj y col. [84] evaluaron los efectos de los parámetros densidad de corriente, pH, temperatura del baño, concentración de Cr en el baño y la velocidad de agitación del proceso de síntesis de recubrimientos Ni-Cr y sus influencias en las respuestas utilizando una matriz ortogonal Taguchi L_{27} . Mencionan que la concentración de Cr en el baño y el rango de pH

son los parámetros más significativos. Reportan la coherencia entre las condiciones óptimas y los experimentos de validación, lo que justifica el uso del diseño experimental en la disminución de experimentos para alcanzar resultados óptimos. Con un diseño de experimentos similar, a partir del método de diseño Taguchi y análisis de varianza (ANOVA). Aruna y col. [85] evaluaron la influencia de la concentración de partículas, densidad de corriente y el tiempo de deposición en la codeposición de partículas cerámicas en recubrimientos Ni-YSZ. Según los resultados experimentales y ANOVA, la interacción de la densidad de corriente y el tiempo son los factores más importantes que influyen en el espesor, la microdureza y la cantidad de partículas retenidas. La Tabla 2.6 muestra los resultados del análisis ANOVA y la contribución porcentual al espesor del recubrimiento de cada parámetro investigado. El valor de R^2 cercano a la unidad y un valor alto de la relación F-Ratio significan la validez del modelo, indicando una coincidencia entre los valores predichos y los experimentales. El símbolo *, corresponde a un efecto de sinergia entre dos factores y los apartados con el superíndice 2, corresponden a valores de predicción mientras que en los que se encuentra ausente un superíndice son valores experimentales.

Tabla 2.6 Análisis ANOVA del recubrimiento Ni-YSZ para la señal de respuesta del espesor [85]

Termino	Grados de libertad	R^2	Suma de cuadrados	Cuadrado medio	F-Ratio	Nivel prueba	Contribución (%)
Intercepto	1	--	48174.4	48174.4	--	--	--
Modelo	6	0.9929	20505.04	20505.04	83.679	0.002	--
Densidad corriente	1	0.0005	10.18571	10.18571	0.208	0.6794	0.542883
Densidad corriente ²	1	0.0005	10.18509	10.18509	0.208	0.6795	0.54285
Tiempo	1	0.0020	40.51728	40.51728	0.827	0.4303	2.15951
Tiempo ²	1	0.0017	35.93133	35.93133	0.733	0.4548	1.915085
Densidad corriente * Tiempo	1	0.0790	1632.381	1632.381	33.308	0.0103	87.00343
Error	2	0.0071	49.00861	49.00861	--	--	7.836252
Total (ajustado)	8	1.0000	2581.50	2581.50	--	--	--

Junxiao y col. [86] evaluaron el comportamiento tribológico del Ni puro en seco y lubricado con solución tampón de citrato (pH 4.5) bajo condiciones mecánicas, químicas y electroquímicas controladas en arreglos de desgaste deslizante usando bolas de alúmina o circonio como contraparte. Reportan que en condiciones de tribocorrosión hay mayor desgaste de Ni en el dominio pasivo, debido a que el desgaste aceleró la corrosión en comparación con el dominio catódico. Mientras que, en desgaste seco, la pérdida de material por desgaste fue despreciable, debido a la formación de óxidos mixtos de níquel y aluminio/circonio durante el deslizamiento.

Asier [87] optimizó un proceso electrolítico usando el método Taguchi. Informa que la cantidad de agente complejante en solución define la concentración de iones de Ni^{2+} libres y, por lo tanto, modifica las propiedades mecánicas del recubrimiento. El análisis estadístico permitió encontrar que, la concentración de Ni (II) y el pH son los principales parámetros que determinan la codeposición de fósforo. Mientras que la velocidad de agitación, el pH y la concentración del agente reductor son los parámetros más influyentes para la resistencia a la corrosión de los recubrimientos.

Staia [88] evaluó el comportamiento tribológico del depósito de Ni-6.7P en acero AISI 1020, en condiciones no lubricadas utilizando la técnica de “pin on disk”, reportando que la capa desgastada en los depósitos disminuyó de 10.5 mm^3 a 3.5 mm^3 para la misma distancia de desplazamiento. Además, menciona que el mecanismo de desgaste que predomina es la abrasión. Coincidiendo, Li y col. [89] reportan que el deterioro de la superficie de depósitos Ni-P se lleva a cabo por mecanismos de abrasión y adhesión. Sin embargo, Ma y Gawne [90] mencionan que el comportamiento de desgaste de los depósitos basados en Ni depende del método de prueba utilizado. De tal forma que, en técnicas como pin on disk, ball on flat, el mecanismo de desgaste es preferencialmente por adhesión, mientras que empleando el índice de Taber predomina el desgaste abrasivo.

Safavi [91] investigó la incorporación de partículas de Al_2O_3 en recubrimientos Ni-P. Reporta el aumento de la dureza, resistencia al desgaste y corrosión de los electrorecubrimientos del tipo dúplex Ni-P/Ni-Co- Al_2O_3 con la codeposición de nanopartículas cerámicas. La inclusión de 60 g/L de nanopartículas de Al_2O_3 permitió elevar la microdureza y la resistencia a la transferencia de carga del depósito logrando valores de 244 HV y $\approx 5 \text{ k}\Omega$,

respectivamente. La presencia de una capa intermedia de Ni-P incrementó las propiedades hasta en 88 HV y $\approx 8 \text{ k}\Omega$ en la transferencia en carga. En un trabajo del efecto sinérgico de desgaste y corrosión, Tabatabaei [92] evaluó el comportamiento tribocorrosivo de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-ZrO₂ en una solución de NaCl al 5% en peso. Los resultados indican que la película muestra repasivación química y despasivación mecánica. Además, la resistencia a la corrosión del recubrimiento de Ni-P fue menor que la del compuesto Ni-P-ZrO₂. En cuanto a los efectos sinérgicos de la corrosión y el desgaste, se observó que a potencial anódico -100 mVAg/AgCl , la corrosión tuvo una mayor contribución a la pérdida de peso en el recubrimiento Ni-P que en el recubrimiento Ni-P-ZrO₂.

Wang y col. [93] reportan la síntesis de un recubrimiento hidrofóbico de Ni-Co, utilizando densidades de corriente de -1.8 V , logrando ángulos de contacto de 165° , lo que permite tener una excelente protección contra la corrosión para el acero al carbono en el medio corrosivo. Chaurasia y col. [94] investigaron el uso de electrodos recubiertos con Ni-Co obtenidos por un proceso electroquímico. Reportan un incremento en la obtención de biohidrógeno del tipo microbial empleando desperdicios de la industria azucarera. En otro trabajo de aleaciones Ni-Co, Chen y col. [95] investigaron el comportamientos nanomecánico y las propiedades tribológicas de deslizamiento en seco de los recubrimientos de Ni-Co. Los resultados revelan que la formación de arquitecturas de intersección con nano-maclas y fallas de apilamiento en tejidos martensíticos aumenta considerablemente la dureza de los recubrimientos, ya que la deformación plástica es controlada por las interacciones entre las dislocaciones y las interfaces, incluyendo los límites de grano, los límites de maclas y los límites de fase. La presencia del efecto de plasticidad inducida por transformación (TRIP) en el recubrimiento de doble fase Ni-Co conduce a una desviación en el comportamiento del coeficiente de Archard el cual refleja una disminución en la velocidad de desgaste y que se atribuye al incremento de dureza y al efecto (TRIP) durante el deslizamiento en seco.

La mayoría de los metales son termodinámicamente inestables en el aire y reaccionan con el oxígeno para formar óxidos. Lo mismo es posible en los recubrimientos Ni-Co. Dehgahi y col. [96] estudiaron el desgaste y las películas de óxido formadas a diferentes contenidos de Co en depósitos Ni-Co sobre sustratos de acero. La Figura 2.11 muestra la

formación de una película triboquímica que, junto con los residuos de desgaste, actúa como un tercer cuerpo en el sistema tribológico. En condiciones normales de deslizamiento, el aumento de la dureza del material disminuye la intensidad del desgaste. La dureza reduce la superficie de contacto real ya que a mayor dureza se produce menor penetración de la contraparte en el material y viceversa, lo que reduce la tendencia a adherirse. En ausencia de reacción triboquímica, el desgaste estará dominado por la fatiga superficial. Del mismo modo, a medida que aumenta la dureza, la fatiga es menor y se reduce la intensidad del desgaste. Las imágenes corresponden a superficies de desgaste de recubrimientos Ni-Co que incluyen datos de microdureza, COF y la tasa de desgaste de los recubrimientos. Reportan que el mecanismo de desgaste en recubrimientos Ni-Co consta de tres zonas: (1) una zona suave con presencia de Fe, (2) una zona de transición con pequeñas grietas y, (3) una zona cubierta de escombros con presencia de Fe. El desgaste fue de moderado a severo en los recubrimientos con mayor cantidad de Ni, los cuales presentan un mecanismo de adhesión severo y la formación de una tribopelícula rica en oxígeno. Concluyen que los mecanismos predominantes son: reacción triboquímica, adhesión y abrasión.

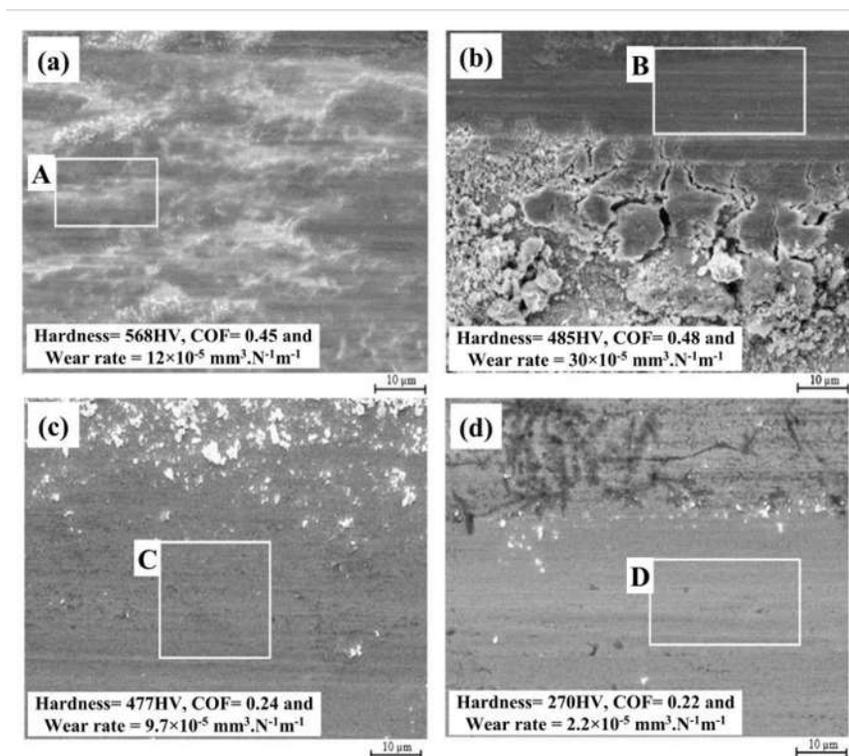


Figura 2.11 Zonas desgastadas de: (a) Ni, (b) Ni-58Co, (c) Ni-75Co, (d) Ni-83Co usando una contraparte de acero AISI-52100 de 6 mm a 14 N de carga [96].

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental se divide en cinco etapas. La primera consiste en la preparación mecánica de las probetas metálicas y su acabado superficial. La segunda en la sensibilización de las superficies. La tercera fue la formulación del baño electrolítico, montaje de la celda electrolítica y la electrodeposición. La cuarta etapa corresponde a la caracterización física y microestructural de las películas. Finalmente, la quinta etapa comprende la evaluación de la conducta al desgaste por deslizamiento en seco de los sustratos recubiertos. El diagrama de la Figura 3.1 resume las etapas del desarrollo experimental.

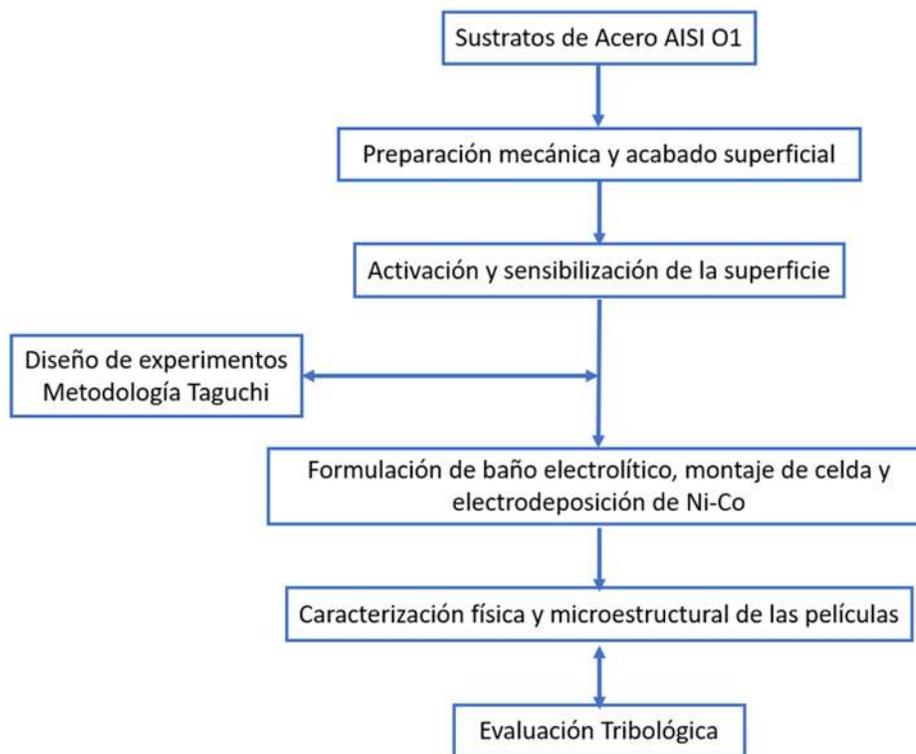


Figura 3.1 Diagrama general del desarrollo experimental.

3.1 Diseño de experimentos por la técnica de Taguchi

Los métodos de Taguchi son técnicas estadísticas para determinar las mejores condiciones de variables de un producto. El método de Ingeniería Robusta de Taguchi se basa en eliminar o minimizar los efectos de los ruidos, es decir, los parámetros que no pueden ser controlados. El ANEXO A describe en detalle el método Taguchi para el diseño de experimentos. En la presente propuesta se estudia la respuesta al desgaste de recubrimientos Ni–Co. Las condiciones de operación y composición química del baño se mantuvieron constantes. Solamente se varió la densidad de corriente aplicada. En el caso del arreglo experimental de desgaste, las variables de estudio fueron la carga aplicada y la distancia total de deslizamiento, manteniendo constante la velocidad de deslizamiento en una configuración de desgaste recíprocante de bola sobre plano (*pin on flat*).

En lugar de probar todas las combinaciones posibles como ocurre en un diseño factorial, con el método de Taguchi se trabajó una matriz ortogonal L_9 de experimentos, basada en tres parámetros del proceso con tres niveles de variación. La variable de salida fue el coeficiente o tasa de desgaste K ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Los parámetros y niveles de proceso se resumen en la Tabla 3.1. Se eligió el parámetro de densidad de corriente aplicada (A/cm^2), que constituye el único parámetro variable del proceso de electrodeposición, en valores de $2 \text{ A}/\text{cm}^2$, $4 \text{ A}/\text{cm}^2$ y $10 \text{ A}/\text{cm}^2$, y que incide sobre las características microestructurales y el desempeño al desgaste de los depósitos. Del arreglo experimental de las pruebas de desgaste, se eligieron dos parámetros más: a carga aplicada en valores de 1 N, 5 N y 10 N; y la distancia total de deslizamiento en niveles de 250 m, 500 m y 1000 m.

La Tabla 3.2 muestra la matriz base seleccionada de arreglo ortogonal L_9 , con la cantidad de parámetros y niveles de diseño. El arreglo ortogonal L_9 tiene columnas para 3 parámetros. Una vez determinado el diseño experimental, la matriz de experimentos L_9 construida con los parámetros seleccionados por su incidencia sobre el coeficiente de desgaste K se muestra en la Tabla 3.3. De acuerdo con el método de Taguchi, luego de calcular la relación señal/ruido (S/R), se seleccionó la opción “más bajo es mejor”, ya que se requiere que la señal de respuesta se traduzca en el menor desgaste de los recubrimientos de Ni–Co. Se utilizó el análisis de varianza (ANOVA) para demostrar las magnitudes de

respuesta medias (% de contribución) de cada uno de los tres parámetros controlables del proceso, en términos del impacto que tienen sobre el aumento de la resistencia al desgaste. En el *ANEXO B* se detalla el funcionamiento del método estadístico de análisis de la varianza ANOVA.

Tabla 3.1 Parámetros y niveles de proceso

Factores	Designación	Niveles		
		1	2	3
Densidad de corriente (A/cm ²)	(A)	2	4	10
Carga (N)	(B)	1	5	10
Distancia de deslizamiento (m)	(C)	250	500	1000

Tabla 3.2 Matriz ortogonal de experimentos L₉ de Taguchi

Experimento	P1	P2	P3
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

Tabla 3.3 Matriz de experimentos L₉ con los parámetros y niveles seleccionados

Experimento	(A) (A/cm ²)	(B) (N)	(C) (m)
1	2	1	250
2	2	5	500
3	2	10	1000
4	4	1	500
5	4	5	1000
6	4	10	250
7	10	1	1000
8	10	5	250
9	10	10	500

3.2 Preparación de sustratos

El proceso de electrodeposición de los recubrimientos Ni–Co se llevó a cabo sobre sustratos metálicos de acero AISI O1 grado herramienta de dimensiones 10x10x3 mm³. Los sustratos se acondicionaron a las dimensiones deseadas con una cortadora de disco de diamante *Isomet low speed saw* marca *Buehler*. La preparación superficial consistió en el desbaste de una de las caras con papel abrasivo de carburo de silicio grano 240, 400, 500, 600 y 1000, sucesivamente. Las Tablas 3.4 y 3.5 presentan la composición nominal y propiedades de interés del acero base AISI O1.

Tabla 3.4 Composición nominal del acero AISI O1 [97]

% C	% Si	% Mn	% Cr	% V	% W	% P	% S
0.85-1.00	0.10-0.50	1.00-1.40	0.40-0.70	<0.30	0.40-0.60	<0.03	<0.03

Tabla 3.5 Propiedades de interés del acero AISI O1 en condiciones de suministro de TT (recocido 750°C) y fases presentes (perlita y cementita) [97]

Propiedad	Valor
Módulo de elasticidad	207 GPa
Conductividad térmica	34.5 W/m·K (95 °C)
Dureza	241 HV
Resistencia al desgaste adhesivo	1.5

3.2.1 Sensibilización y activación de la superficie

Previo a la electrodeposición, se llevó a cabo una etapa de sensibilización y activación superficial de los sustratos de acero por inmersión en soluciones ácidas y alcalinas. El procedimiento consistió en:

- Limpieza de los sustratos con agua y jabón.
- Limpieza y desengrasado de los sustratos por inmersión en un baño de acetona con agitación ultrasónica durante 10 min.

- Micro rugado de la superficie por inmersión en una solución de NaOH (60-70 g/L) a una temperatura de 60 °C durante 7-10 min.
- Activación superficial mediante micro ataque en HCl concentrado a temperatura ambiente durante 2 min.

Inmediatamente antes de la electrodeposición, las muestras se transfirieron a una solución de HCl (30 g/L) a temperatura ambiente durante 15 s para evitar óxidos pasivos en la superficie. Entre cada etapa del proceso se realizaron lavados con agua destilada para evitar contaminaciones de las soluciones.

3.3 Electrodeposición de recubrimientos Ni–Co

La electrodeposición de los recubrimientos de Ni–Co se realizó en 200 mL de un baño electrolítico con la composición química que se muestra en la Tabla 3.6. Las sales precursoras, fuentes de la aleación metálica, fueron NiSO₄·6H₂O, NiCl₂·6H₂O y CoSO₄·7H₂O. Los parámetros para controlar durante el proceso de deposición fueron el pH a un valor de 4.5 ajustado con una solución acuosa 1 M de NaOH; temperatura de trabajo constante de 45 °C, regulada por baño de agua sobre placa calefactora programable; velocidad de agitación de 2000 rpm mediante agitador de barra magnética; tiempo constante de electrodeposición de 1 h; y densidad de corriente variable de 2 A/cm², 4 A/cm² y 10 A/cm². Los parámetros experimentales se seleccionaron de acuerdo con el trabajo previo del grupo de investigación[56].

Tabla 3.6 Composición química del baño electrolítico

Reactivo	(gr/L)	M (mol/L)
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300	1.1993
NiCl ₂ ·6H ₂ O	50	0.3858
CoSO ₄ ·7H ₂ O	37.85	0.2442
H ₃ BO ₃	40	0.6469
Sacarina	2	0.0109
SLS (sulfato lauryl de sodio)	0.03	1.04e-4

La razón por la que el baño se compone de dos precursores de Ni se justifica debido a que en el caso del Sulfato de Níquel. Es la principal fuente de iones níquel y generalmente se mantiene en concentraciones comprendidas entre 150 y 300 g/L. Es la sal de níquel más económica y su contra-ión no presenta grandes interferencias en las propiedades del depósito. Se suele mantener en el rango superior de concentraciones, ya que de esta manera se favorece la formación de depósitos muy brillantes en los casos que la uniformidad del depósito no tenga demasiada importancia. De la misma forma en el caso del Cloruro de níquel. Su principal función es la de mejorar la corrosión del ánodo y aumentar la conductividad del baño. El rango de concentraciones en el que se suele operar, está comprendido entre 30 y 150 g/L. Con menos de 30 g/l la corrosión no será efectiva y se necesitarán ánodos de material especial que contengan sulfuro u oxido de níquel empelados como especies electroactivas en el baño [98]. La disposición de la celda electrolítica ensamblada se esquematiza en la Figura 3.2, y corresponde a la configuración utilizada en el grupo de trabajo para la deposición de aleaciones a base de níquel [56]. La celda consta de dos electrodos: un ánodo de níquel de grado electrolítico y un cátodo de sustrato de acero AISI O1, ambos con un área de sección transversal expuesta de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Los electrodos se conectaron a través de un alambre conductor a la fuente de alimentación y se sumergieron completamente en el baño electrolítico de manera paralela a una distancia de 3 cm, manteniendo siempre el área de trabajo de ambos electrodos frente a frente.

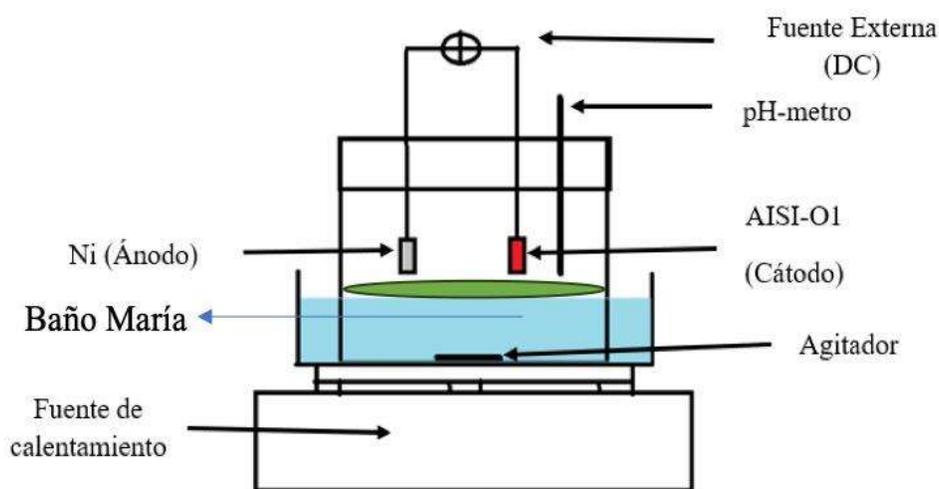


Figura 3.2 Esquema de la celda electrolítica para electrodeposición.

La imagen de la Figura 3.3 es una fotografía del montaje experimental. Se puede ver la colocación de los electrodos en la celda, y la sonda de pH y temperatura sumergida en el baño conectada al pH-metro *Hach* modelo *sensION 3*. Por un lado, se puede observar la fuente de tensión de corriente directa programable *Extech 382280*, programada para mantener constante la densidad de corriente durante el experimento.



Figura 3.3 Arreglo experimental para la electrodeposición de películas Ni-Co.

3.4 Caracterización de los recubrimientos Ni-Co

3.4.1 Microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos-X

Los recubrimientos Ni-Co se examinaron utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido en un microscopio de emisión de campo *JSM-7600F FEG-SEM* acoplado con un detector de energía dispersiva de rayos-X EDS *Bruker X Flash 6130* capaz de realizar microanálisis químicos puntuales, mapeos de composición elemental y barridos de composición en línea (*line scan*). Para la identificación de las fases cristalinas se utilizó la técnica de difracción de rayos-X, empleando un equipo *Bruker AXS D8-Advanced*. Los espectros de difracción se obtuvieron en un rango 2θ de 10° a 90° , bajo radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) a una aceleración de voltaje de 40 KeV y una intensidad de corriente de 20 mA.

Utilizando el software *Bruker DIFFRAC.EVA*, se evaluó el tamaño de la cristalita de las aleaciones electrodepositadas de Ni–Co mediante el principio de refinamiento del método Rietveld, una técnica capaz de determinar los parámetros de la estructura cristalina en los materiales. La información es básica para interpretar propiedades como la dureza, la cual a su vez se relaciona con la resistencia al desgaste de los materiales. El tamaño de cristalita se determinó midiendo la ampliación del pico de difracción del plano de dominio predominante (111) para Ni y Co, identificados con las tarjetas JCPDS 03-065-2865 y JCPDS 00-015-0806, respectivamente. El ancho máximo se correlaciona inversamente con el tamaño de los cristalitos.

3.4.2 Composición química de los recubrimientos Ni–Co

La composición química de los recubrimientos se determinó utilizando dos técnicas experimentales. Aprovechando la examinación en el microscopio *JSM-7600F FEG-SEM*, se realizaron microanálisis químicos por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) con el detector acoplado *Bruker X Flash 6130*. Los análisis químicos se efectuaron en diferentes posiciones de las muestras sobre el área que abarcó el haz incidente a 200x magnificaciones. Las mediciones se realizaron en las cuatro esquinas y en el centro del sustrato recubierto de Ni–Co, reportando el promedio de las mediciones como la composición de Ni y Co en la muestra.

La composición del volumen total del recubrimiento depositado sobre los sustratos se obtuvo mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS) con un equipo *Perkin Elmer PinAAcle 900H*. Este resultado se considera más representativo pues implica la medición de todo el material depositado. Para el análisis, los recubrimientos se digirieron por inmersión completa en una solución de ácido nítrico diluido (HNO_3 10% vol). Los concentrados obtenidos fueron diluidos con agua desionizada hasta detectar composiciones entre 0.3 ppm y 1 ppm para Co, y entre 5 ppm y 10 ppm para Ni. Se escogieron estos rangos porque presentan la condición de linealidad entre absorbancia y concentración, lo que garantiza un mejor ajuste para la interpolación en la determinación de la concentración de Ni y Co en las

soluciones de trabajo. El cálculo final de la composición de Ni y Co en las aleaciones se obtuvo de la Ec. (3.1).

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

donde x es la especie química, Ni o Co, que se desea conocer en la muestra; C es la concentración de Ni o Co en (ppm) de la última dilución; V es el volumen de la disolución preparada; FD es el factor de dilución (si lo hay); y M son los gramos de muestra analizados, el análisis a detalle de esta ecuación se describe en el anexo C.

3.4.3 Espesor de los recubrimientos Ni–Co

Se prepararon secciones transversales de los sustratos recubiertos con Ni–Co mediante cortes de precisión con una cortadora de disco de diamante *Isomet Buehler*. Las muestras fueron montadas de lado en resina epoxi, como se muestra en la Figura 3.4, para medir directamente el espesor por examinación en el microscopio electrónico *JSM-7600F FEG-SEM*. La superficie se pulió a espejo con una solución de diamante de 1 μm . Además, se realizaron mapeos de distribución elemental por EDS con el detector acoplado *Bruker X Flash 6130* para definir el margen de la película formada en el sustrato y la distribución de elementos.



Figura 3.4 Cortes transversales de sustratos con recubrimiento Ni–Co en resina epoxi.

3.4.4 Dureza Vickers de los recubrimientos Ni–Co

La dureza de los recubrimientos de Ni–Co se determinó con un micro durómetro *Mitutoyo HM-200*. El ensayo se llevó a cabo con un indentador piramidal a una carga de 100 g aplicada durante 15 s, según el procedimiento de la norma ASTM E 384-11 [99]. Los valores reportados corresponden al promedio de un mínimo de cinco mediciones en diferentes áreas de cada muestra de Ni–Co.

3.5 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco

La evaluación de la resistencia al desgaste en seco de los recubrimientos de Ni–Co se realizó mediante ensayos de desgaste por deslizamiento lineal recíproco en configuración bola sobre plano (ball on flat) en un tribómetro *Pin-on Disc and Oscillating TRIBOtester, Tribotechnic*, según norma ASTM G133-05 [100] a temperatura ambiente. Como muestra el esquema de la Figura 3.5, la técnica se basa en el deslizamiento oscilante de una contraparte esférica sobre una superficie plana, aplicando una determinada carga de forma normal.

El material de contraparte consistió en bolas cerámicas de alúmina de 6 mm de diámetro con una dureza de 1500 HV y módulo elástico de 350 GPa (*RedHill Precision Specialty Balls, 99.5%*). Los valores de carga nominal fueron de 1 N, 5 N y 10 N, para distancias de deslizamiento total de 250 m, 500 m y 1000 m, parámetros establecidos de acuerdo con el diseño de experimentos de Taguchi de matriz ortogonal L₉ mostrado en la 3.1 de parámetros y niveles de proceso. La velocidad de deslizamiento se mantuvo constante a 1.8 m/min. Como resultado del estudio se obtuvo el coeficiente de fricción COF de forma automática del tribómetro a partir de la fuerza normal y la fuerza de fricción de las superficies en contacto, con el software *TRIBOtester V4.6*.

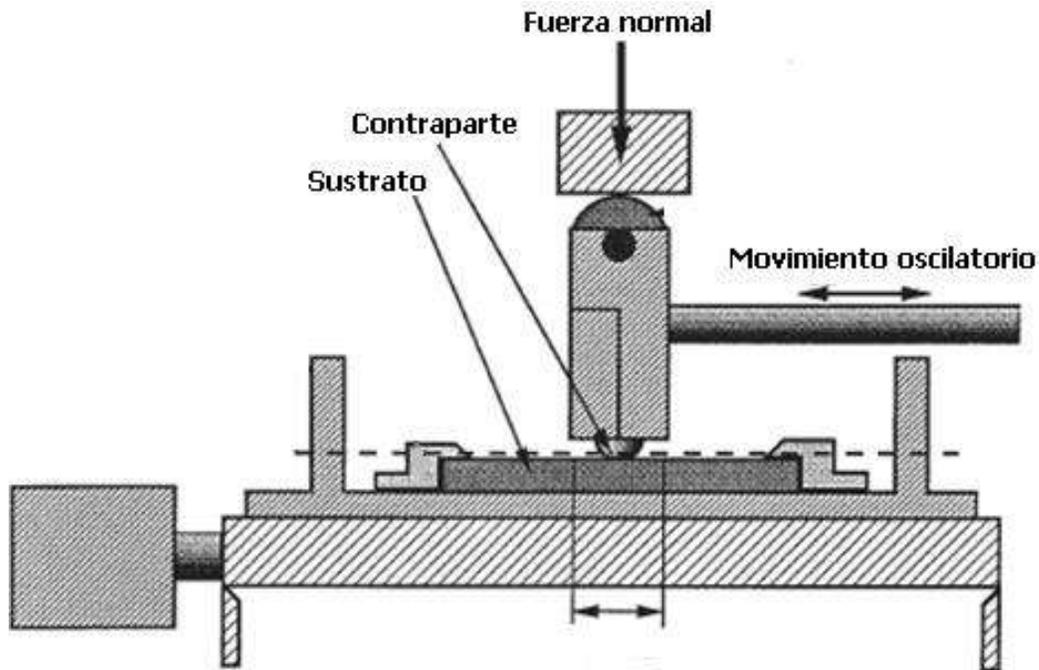
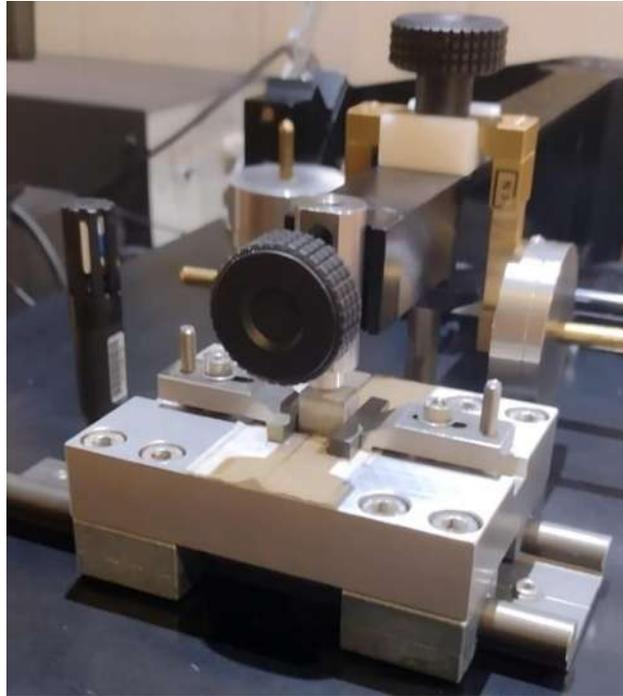
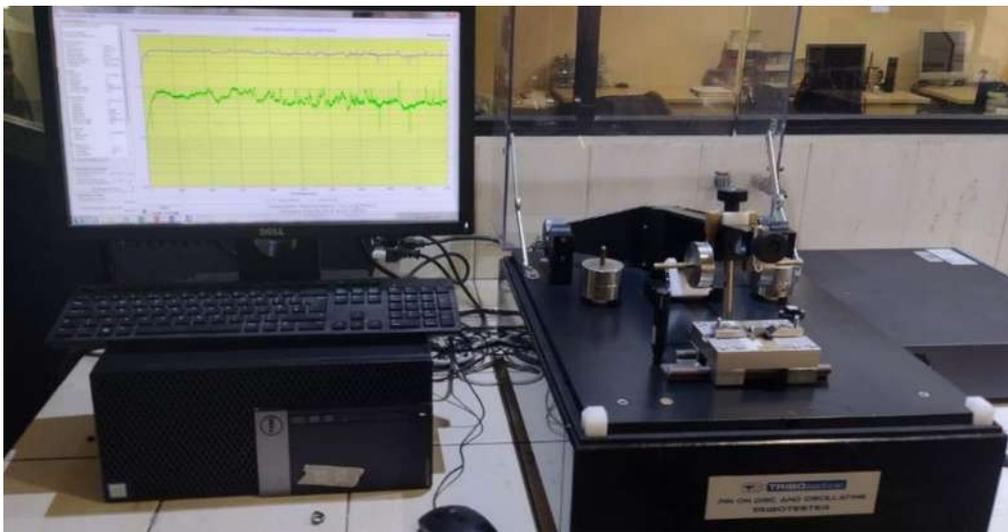


Figura 3.5 Diagrama esquemático de la técnica de desgaste oscilante bola sobre plano [100].

La imagen de la Figura 3.6 es una fotografía del montaje experimental. La imagen (3.6a) corresponde a la muestra montada en la celda con el dispositivo de bola contraparte en su superficie, además del brazo de extensión que aplica la carga. La celda se mueve de forma oscilatoria en un desplazamiento de izquierda a derecha. La imagen (3.6b) muestra el tribómetro trabajando con la obtención gráfica del coeficiente de fricción de la muestra de prueba.



a)



b)

Figura 3.6 a) Configuración de la celda de desgaste recíproca. b) Arreglo experimental del tribómetro y registro de señales.

3.5.1 Caracterización de las probetas sometidas a desgaste

Las superficies desgastadas del acero base AISI O1, los recubrimientos de Ni–Co y las bolas de alúmina de contraparte se caracterizaron con un microscopio de emisión de campo *JEOL FE-SEM JSM-7600F* acoplado con un analizador EDS *BRUKER X FLASH 6130* para microanálisis químico por espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva. Los escombros (*debris*) del material desprendido del sistema tribológico fueron colectados y analizados por microscopía electrónica de barrido para determinar sus características morfológicas, composición elemental y fases presentes, factores que ayudan a definir el mecanismo de desgaste.

El volumen desgastado en las muestras se determinó con precisión examinando las superficies con un perfilómetro óptico *Nanovea PS50*. Las imágenes de las huellas de desgaste fueron procesadas con el software del equipo para calcular el volumen de recubrimiento Ni–Co perdido durante cada prueba. Se utilizó un perfilómetro óptico marca *Nanovea* modelo *PS50*, con un lector óptico de un punto y una precisión de 100 nanómetros.

El cálculo del material desplazado se realiza a partir de un mapeo de la imagen generada; el volumen perdido es función de factores geométricos como el ancho y la profundidad de la huella de desgaste. El cálculo del coeficiente de desgaste (*K*) se evaluó de acuerdo con la ley de Archard [80], relacionando el volumen perdido con la carga aplicada y la distancia de deslizamiento, mediante la Ec. (3.2).

$$K = \frac{V}{C \cdot S} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde:

K, coeficiente de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$)

V, volumen perdido (mm^3)

C, carga aplicada (N)

S, distancia de deslizamiento (m)

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran y discuten los resultados obtenidos de cada etapa y procedimiento realizado para la consecución de este trabajo, de manera que se tocan puntos básicos desde la caracterización de las propiedades de los sustratos de acero AISI O1, hasta la obtención de electro recubrimientos de Ni-Co y la determinación de sus características físicas y químicas, para finalmente observar y analizar mediante diversos tipos de caracterización su desempeño en los ensayos tribológicos a los que fueron sometidos.

4.1 Caracterización del material base

La Figura 4.1 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la superficie de un sustrato de acero AISI O1 preparado por desbaste antes del recubrimiento por electrodeposición de Ni-Co. Una característica importante que determina la calidad de los recubrimientos es la rugosidad, que a su vez impacta en las propiedades tribológicas, en particular el coeficiente de fricción (COF). La rugosidad del sustrato establece el patrón de textura superficial que puede lograr el recubrimiento de Ni-Co. La deposición se produce a nivel atómico, por lo que la aleación se deposita en cualquier parte de la superficie en contacto con el baño electrolítico, independientemente de su tamaño, geometría y acabado superficial.

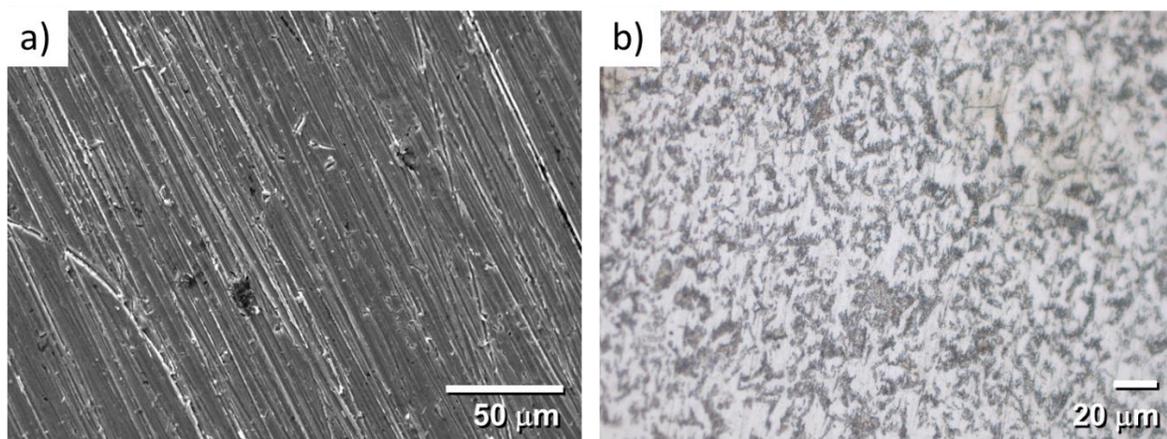


Figura 4.1 a) Superficie preparada de sustratos de acero AISI O1 previo a deposición de Ni-Co y b) Micrografía donde se aprecian las fases presentes en estado de suministro las cuales son: perlita y cementita.

Además de la caracterización cualitativa, conviene cuantificar la rugosidad de la superficie del sustrato para especificar los factores externos y del propio proceso de electrodeposición que influyen en la textura del recubrimiento y su efecto en el comportamiento tribológico. La Figura 4.2a muestra una imagen tridimensional obtenida mediante perfilometría óptica de la topografía del sustrato de acero AISI O1 antes de la deposición. Se observan características superficiales como relieves, protuberancias, y defectos de la superficie, obteniendo valores de rugosidad (r_a) de $0.18 \mu\text{m}$. La rugosidad media aritmética (r_a) es la desviación absoluta media de la línea de rugosidad media. Se calcula como la integral del valor absoluto de la altura del perfil de rugosidad por encima de la línea media. Los valores grandes significan superficies más rugosas. Se aplicó la técnica de perfilometría para medición y control en la reproducibilidad del procedimiento de preparación mecánica de las superficies a recubrir, observándose que el acabado es homogéneo, como se muestra en el barrido realizado en un área de $4000 \times 4000 \mu\text{m}^2$.

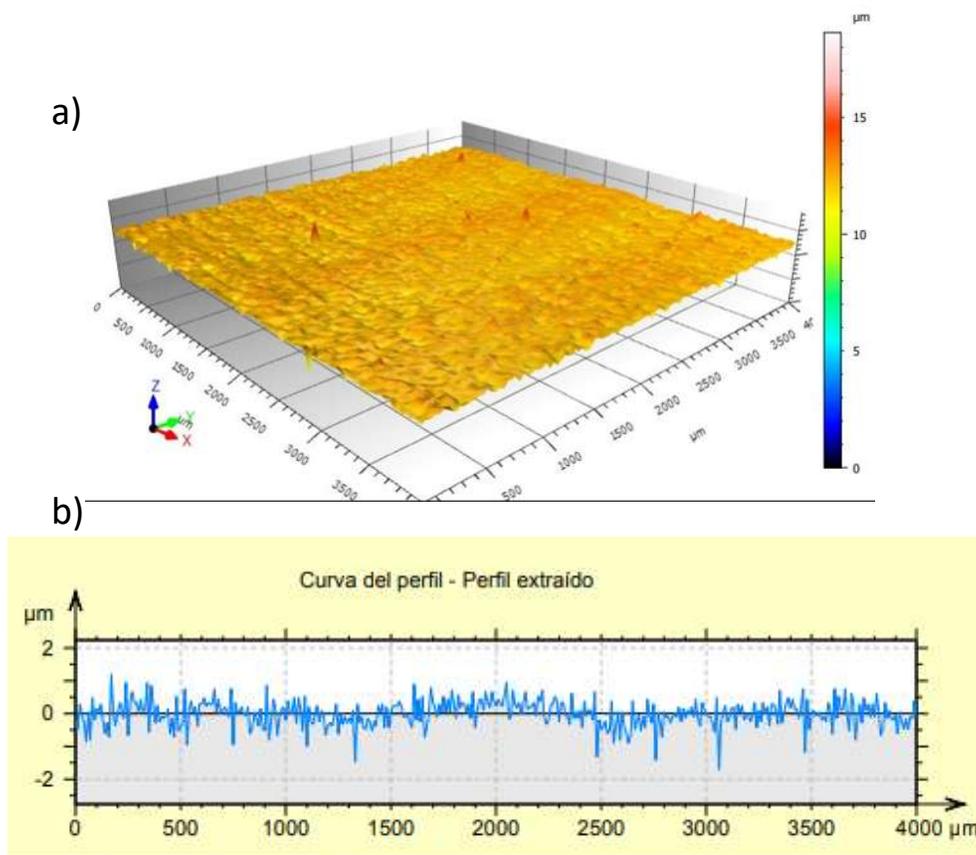


Figura 4.2 Caracterización topográfica del acero AISI O1. a) Imagen tridimensional del relieve en un barrido de $4000 \times 4000 \mu\text{m}^2$. b) Perfil topográfico en una longitud de $4000 \mu\text{m}$.

A partir del perfil topográfico bidimensional de la Figura 4.2b, fue posible conocer la variación de la amplitud y profundidad del rallado mecánico, confirmando la uniformidad de la superficie preparada. En la ingeniería de superficies, incluso la superficie más lisa presenta un grado de rugosidad. Los puntos más altos pueden generar zonas de contacto entre superficies deslizantes, lo que emite calor que promueve la reacción de oxidación de la superficie y la micro soldadura, de ahí la importancia de caracterizar la superficie inicial. Dependiendo de la clasificación de los tipos de irregularidades o morfología característica provocada por distintos mecanismos (adhesión, deformación plástica, microcorte, histéresis elástica) [101], el rallado de los sustratos de acero AISI O1 por desbastado con papel de carburo de silicio, responde al tipo producido por deformación plástica al exceder su límite elástico por la aplicación de la fuerza; también hay micro corte, porque la fuerza interfiere con el flujo de material deformado; y se presenta la ruptura cohesiva, porque el roce con la lija supera la resistencia del sustrato, lo que causa rasgaduras. En todos los experimentos de deposición se reprodujo el procedimiento para proporcionar un sustrato de acero AISI O1 con rugosidad $r_a = 0.18 \mu\text{m}$ con una desviación estándar de $\pm 0.07 \mu\text{m}$, de modo que el acabado inicial proporcionado por el sustrato base no constituye una variable de estudio del sistema tribológico.

4.2 Recubrimientos electroquímicos Ni–Co

La electrodeposición de recubrimientos de Ni–Co fue posible a partir de las sales precursoras de níquel y cobalto, que son las fuentes de iones metálicos. La deposición se llevó a cabo aplicando densidades de corriente de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 .

4.2.1 Morfología de los recubrimientos Ni–Co

La Figura 4.3 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de los recubrimientos Ni–Co depositados a densidad de corriente de 2 A/cm^2 (Figura 4.3a) 4 A/cm^2 (Figura 4.3b) y 10 A/cm^2 (Figura 4.3c). La morfología de los depósitos consiste en

precipitados finos o nódulos esféricos adheridos a la superficie. Los nódulos, de diferentes tamaños, se distribuyen al azar, formando un recubrimiento continuo de estructura globular, homogéneo y libre de poros. La morfología coincide con lo descrito en [102, 103], donde encuentran una morfología más rugosa conforme incrementa la densidad de corriente debido en parte a la evolución de hidrógeno en baños ácidos. Todos los recubrimientos se analizaron químicamente por EDS. Como muestra el análisis químico del depósito obtenido a 2 A/cm^2 (Figura 4.3g), los recubrimientos consisten únicamente en aleación binaria Ni–Co. Mas adelante se analizará cómo a mayor densidad de corriente menor cobalto codepositado en la aleación. Las Figuras 4.3d–f corresponden a los mapeos de distribución de los elementos Ni y Co en los recubrimientos mostrados en la Figura 4.3a–c. El sistema de aleación Ni–Co tiene la característica de formar soluciones sólidas ($\alpha\text{-Co}$, $\alpha\text{-Ni}$) prácticamente en todo el rango de concentración del diagrama binario, lo que se asiente con la distribución espacial de los elementos en los mapeos, mostrando en principio, la formación de aleaciones con cualquier composición química.

La presencia de cobalto no modificó en ningún caso la conformación esférica de los recubrimientos, pues no se observó la estructura típica piramidal de los recubrimientos de cobalto reportada en concentraciones menores a 40g/L que incrementa la rugosidad de los recubrimientos según lo descrito por Tury y Bakhit [104, 105]. Al respecto de la morfología, Bai y Hu.[106, 107] mencionan que el proceso de depositación consiste en la disolución de hidróxidos de Co y Ni (Co(OH) y Ni(OH)) en la región anódica, los cuales se forman durante la electrodeposición, por la interacción de los iones Co(II) y Ni(II) con OH^- dando como resultado la formación de monohidróxidos metálicos, que se adsorben en la superficie de depósito. Sin embargo, la secuencia de depositación de los metales del grupo de aleaciones del Fe, (Fe, Ni y Co) depende fuertemente de las condiciones de pH. Comúnmente en baños con pH constante, la secuencia de los metales es: $\text{Fe} > \text{Co} > \text{Ni}$, lo que resulta en un proceso de codepositación anómala, que consiste en inhibir la depositación del metal más noble y estimula la del metal activo según lo reportado por Sasaki y Matlosz [108, 109] Debido a la mayor adsorción de Co(OH)^+ , el contenido de Co en la aleación fue mayor, lo que condujo a la formación una estructura nodular. Las imágenes a mayor magnificación de las Figuras 4.4a–c, muestran que las aleaciones de Ni–Co tienen una superficie de racimo, esférica apilada, con conjuntos de granos esféricos de tamaño similar a intensidades equivalentes,

nódulos que aumentan de tamaño a medida que aumenta la densidad de corriente empleada. Como la composición química del baño es constante, el cambio en la estructura se atribuye solo a la densidad de corriente utilizada. Al respecto Puipe y col [110] mencionan que la microestructura de electro depósitos depende de los fenómenos de electrocristalización, adsorción-desorción y estos a su vez dependen del tipo de onda empleado debido al tipo de corriente aplicada (continua o alterna), entre otras variables de proceso.

Como se ve en las imágenes SEM de la Figura 4.4, el rallado en los sustratos de acero base es poco visible una vez que se aplican los recubrimientos de Ni-Co. A densidades de corriente de 2 A/cm^2 y 4 A/cm^2 se observó un patrón de crecimiento del recubrimiento conforme a la dirección del rallado en el sustrato. Cuando el espesor fue mayor en el recubrimiento aplicado a 10 A/cm^2 , ya no se observa el rallado y solo se destaca la textura nodular del recubrimiento aplicado. Sin embargo, a pesar del hecho de que el rallado se cubre totalmente por el recubrimiento a 10 A/cm^2 , se encuentra que a densidad de corriente más alta, la superficie adquiere el valor de rugosidad media más alto. Los perfiles topográficos de la Figura 4.5 muestran la distribución de las alturas de las superficies en la misma escala a lo largo de líneas de $4000 \mu\text{m}$. Es evidente que cuanto mayor sea la densidad de corriente aplicada, mayor será la rugosidad del recubrimiento. La rugosidad r_a de los recubrimientos obtenida por perfilometría óptica fue de $0.18 \mu\text{m}$, $0.39 \mu\text{m}$ y $1.11 \mu\text{m}$, para densidades de corriente aplicada de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 , respectivamente.

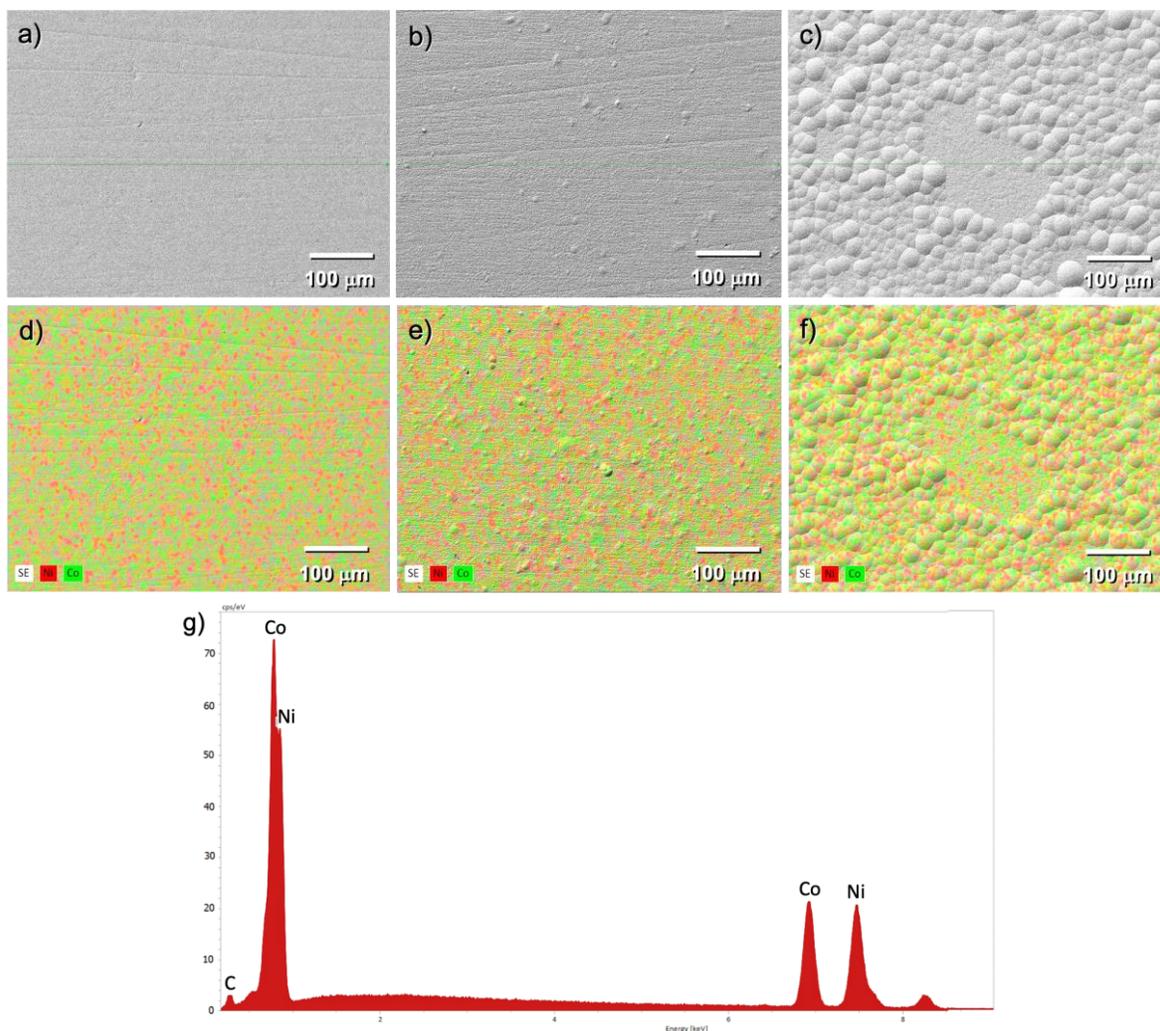


Figura 4.3 Electrodepositos de Ni–Co obtenidos a diferente densidad de corriente. a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm². Mapeos químicos de distribución de elementos correspondientes (d–f). g) Espectro EDS del análisis químico cualitativo en recubrimiento depositado a 2 A/cm².

Los picos presentes al inicio y final del espectro pueden ser asociados a impurezas que no son parte de los recubrimientos si no producto del proceso de montaje de las piezas en el porta muestras del equipo, ya que para ello se hace uso de ciertas cintas adhesivas que pudieron ser la fuente de esos mínimos picos de carbón, ya que la técnica de (AAS) que generó los valores más representativos y confiables de composición química donde se hizo la digestión de los recubrimientos, no refleja la presencia de ese elemento en las aleaciones.

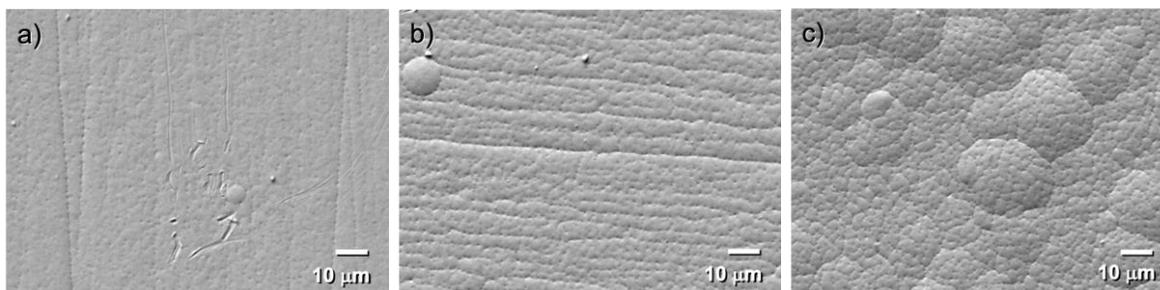


Figura 4.4 Imágenes SEM de recubrimientos Ni–Co que muestran la estructura nodular a diferente densidad de corriente aplicada. a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm².

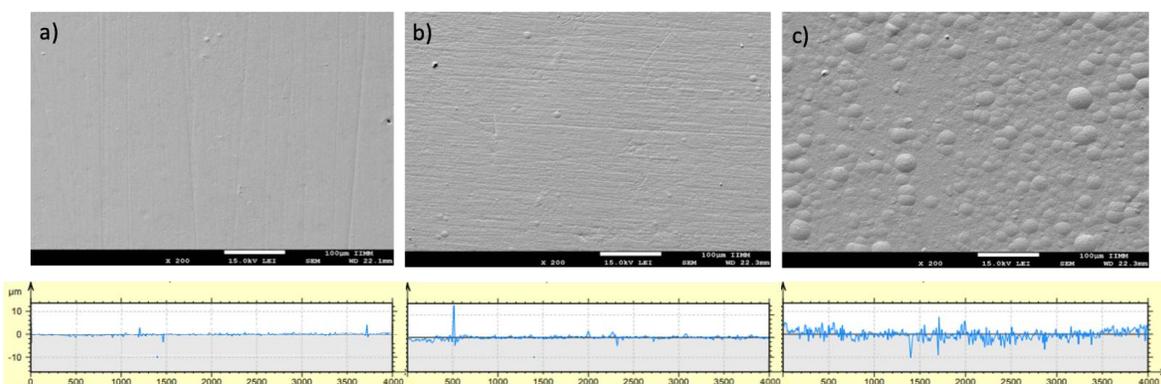


Figura 4.5 Imágenes SEM y perfilometría de recubrimientos Ni–Co obtenidos a diferente densidad de corriente. a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm².

Un aspecto importante en el acabado de los recubrimientos es la presencia de microporos y relieves convexos que sobresalen de la superficie. Este fenómeno se atribuye a que durante el proceso de electrodeposición se lleva a cabo la reacción de evolución de hidrógeno en el sustrato del cátodo. Rojas y col. [111] señalan que este proceso se da por una variación del pH por la electrólisis del agua que genera la formación de hidróxidos y el desprendimiento de hidrógeno, como se muestra en la Ecuación 4.1:



Como se puede observar en la Figura 4.6, al aplicar densidades de corriente de 4 A/cm² o mayores, se intensifica la aparición de microporosidad. Los recubrimientos

obtenidos a la menor densidad de corriente muestran poros más pequeños y esféricos, mientras que, a medida que aumenta la densidad de corriente, la porosidad aumenta y sigue patrones en lo que parece ser límites de grano [111]. Las moléculas de hidrógeno producidas durante el desprendimiento del gas pueden ser adsorbidas en la superficie del sustrato, lo que influye fuertemente en la calidad de los depósitos, especialmente en la densidad y propiedades de los recubrimientos Ni–Co, por tanto, es un problema a atender. En esta investigación, se agregó ácido bórico (H_3BO_3) como agente amortiguador para evitar las fluctuaciones de pH e inhibir la formación de iones de hidróxido, un fenómeno reportado en la literatura [112]. Ácido Bórico. Su actuar es tamponando la concentración de protones, ya que, si no estuviera presente, el pH en las zonas de alta densidad de corriente pasaría rápidamente de 6, produciendo hidróxido de níquel. Este hidróxido puede precipitar en la disolución o bien codepositarse con hidrogeno en la superficie a metalizar obteniéndose un depósito con una superficie quemada o con nódulos verdes. Un indicador de baja concentración de ácido bórico es la aparición de grietas o rugosidades en las regiones de alta densidad de corriente. Además, también juega un importante papel en la determinación del límite superior de la densidad de corriente aplicable.



En condiciones acidas, $pH < 6$, el ácido bórico disocia y se mantiene estable. A altos niveles de pH (7.5–9.5), el $B_3O_3(OH)_4^-$ se estabiliza, el efecto del ácido bórico en la región de reducción del agua es importante



Otras formas de reducir el problema pueden ser la adición del surfactante dodecilsulfato de sodio (SDS) para disminuir la tensión superficial y facilitar la liberación de burbujas de hidrógeno para evitar su atrapamiento dentro del depósito [113], así como la agitación continua de la solución electrolítica durante todo el proceso [114].

El tampón H_3BO_3 ayudó a prevenir el agrietamiento de los recubrimientos Ni–Co por atrapamiento y liberación de gas hidrógeno, aunque los microporos no se eliminaron por completo. La aparición de microporos se reporta en otros procesos de deposición, como es el caso de Costovici y col. [115] en recubrimientos de Ni-Mo aplicados a una densidad de corriente superior a $5 A/cm^2$ y agitación magnética, donde obtienen buena adherencia, pero

tuvieron agrietamiento atribuible a la alta densidad de corriente utilizada que aceleró la reacción de evolución de hidrógeno.

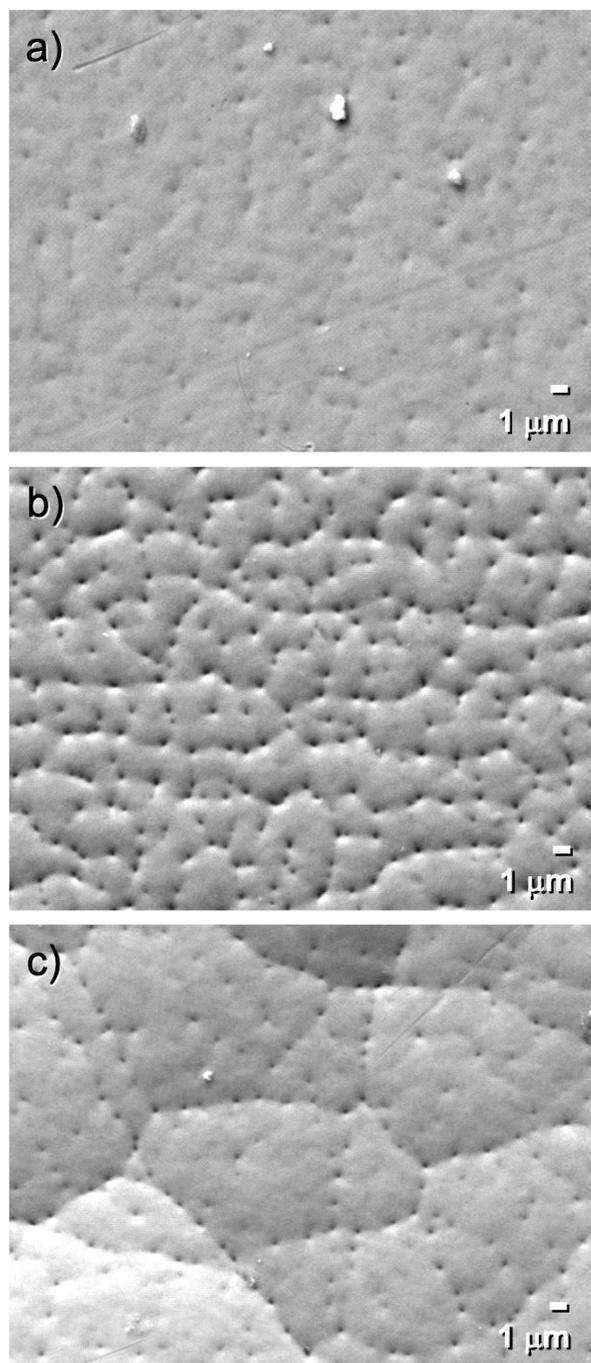


Figura 4.6 Imagen SEM de recubrimientos a alta magnificación donde se aprecian microporos superficiales. Densidad de corriente de a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm².

Se puede observar en los depósitos obtenidos a (2 A/cm^2) Fig. 4.6 a, una superficie homogénea y con mínima porosidad, debido a la baja densidad de corriente con la que fueron obtenidos, en cambio, la presencia de mayor porosidad en los depósitos obtenidos a la densidad de corriente de (4 A/cm^2) Fig. 4.6 b, se debe a que en esas condiciones incrementa la evolución de gas hidrogeno, fenómeno que se ve favorecido a mayor corriente aplicada en el sistema y que a la vez no alcanza a ser contrarrestado por la deposición de átomos metálicos de la aleación de Ni-Co. Caso contrario a lo que ocurre en las superficies de los recubrimientos obtenidos a la mayor densidad de corriente de (10 A/cm^2) donde el proceso de generación de gas hidrogeno prevalece pero se ve reducido su efecto ya que la deposición de átomos metálicos es mayor y permite reducir los espacios faltantes en dichos poros además de que continúa la nucleación de los nódulos observados en la Fig. 4.6 c.

4.2.2 Espesor de los recubrimientos Ni–Co

Uno de los parámetros de calidad más importantes en la electrodeposición es la uniformidad de la distribución del metal en la superficie de la pieza. El espesor del metal en cualquier punto de la superficie depende directamente de la densidad de corriente y del tiempo de aplicación del potencial eléctrico [52]. Por lo tanto, la variación del espesor del material depositado está determinada por cómo se distribuye la corriente sobre la superficie de la pieza, y ésta depende de factores geométricos (forma y dimensiones de la celda electrolítica, geometría de la pieza, posición relativa con respecto al ánodo) y componentes electroquímicos relacionados con el fenómeno de polarización catódica (composición del electrolito) [116].

El espesor de los recubrimientos Ni–Co se midió directamente por examinación mediante microscopía electrónica de barrido. La Figura 4.7 muestra cortes transversales de los recubrimientos Ni–Co con sus respectivos mapeos químicos de distribución elemental a las diferentes condiciones de densidad de corriente. Estas imágenes confirman la presencia de una capa continua de espesor homogéneo, con valores que oscilan entre $25 \mu\text{m}$ y $120 \mu\text{m}$. Los valores coinciden con los espesores determinados por técnicas gravimétricas que se muestran en la Tabla 4.2, para lo cual se empleó la Ecuación 4.2:

$$t = \frac{1000m_t}{A_t (\rho_{Ni}X_{Ni} + \rho_{Co}X_{Co})} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde t es el espesor en μm , m_t es el peso del recubrimiento en g, A_t es el área total recubierta en cm^2 , ρ son las densidades teóricas en g/cm^3 y x son las fracciones de Ni o Co en el recubrimiento. Se reporta la desviación estándar de un total de tres mediciones.

A medida que incrementó la densidad de corriente, mayor fue el espesor del recubrimiento. Como se observa en la Figura 4.7, no hay presencia de grietas, lo cual infiere una excelente adhesión al sustrato base y control de la liberación de gas hidrógeno. El coeficiente de variación del espesor tiende a cero. Este coeficiente es una medida inversamente proporcional a la uniformidad de espesor; en función de la uniformidad mostrada la incidencia no es significativa, lo que se debe a una uniforme distribución de la corriente en toda la superficie del sustrato durante el proceso electroquímico.

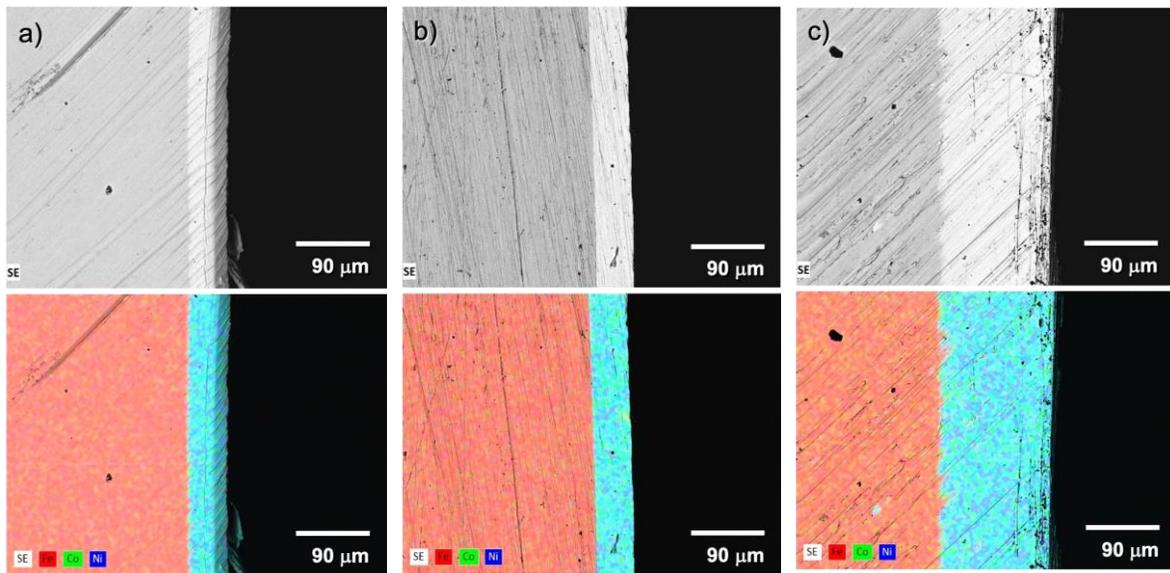


Figura 4.7 Micrografías y mapeo elemental de Fe, Ni y Co donde se muestra el espesor de los recubrimientos Ni–Co. Densidad de corriente de: a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm².

Tabla 4.2 Espesores de los recubrimientos Ni–Co mediante técnicas gravimétricas

Densidad de corriente (A/cm ²)	Peso del depósito (mg)	Espesor Ni–Co (μm)	Desviación estándar	Velocidad deposición (μm/min)
2	18.92	25	±0.58	0.5
4	40.85	46	±0.50	0.8
10	110.03	125	±5.39	2.0

De los resultados obtenidos, se observa una relación directa entre el espesor del recubrimiento con la densidad de corriente. En base al espesor logrado por los depósitos al tiempo de 60 minutos de electrodeposición, se calculó la velocidad de deposición empleando la relación de la Ecuación 4.3 [117] y que se muestra en la Tabla 4.2. A mayor densidad de corriente, mayor espesor de recubrimiento Ni–Co y mayor velocidad de deposición.

$$V_d = \frac{h}{t} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

donde:

h , espesor de la película metálica en μm

t , tiempo de procesamiento en min.

4.2.3 Composición química de los recubrimientos Ni–Co

La electrodeposición es una forma sencilla y controlable de obtener aleaciones Ni–Co. Sin embargo, la composición química de los recubrimientos electrodepositados está limitada por la codeposición anómala de Ni y Co. Los elementos Ni, Co y Fe pertenecen a los metales del grupo del hierro. A partir de ellos es posible formar cuatro aleaciones, tres de ellas binarias y una aleación ternaria. La electrodeposición de estas aleaciones es la más fácil entre varios sistemas de aleaciones ya que los tres metales tienen potenciales estándar cercanos ($E^\circ\text{Fe} = -0.440 \text{ V}$, $E^\circ\text{Co} = -0.277 \text{ V}$, $E^\circ\text{Ni} = -0.250 \text{ V}$ frente a SHE) y la deposición de sus aleaciones tiene lugar a sobrepotenciales muy negativos [118]. En la codeposición normal de metales hay deposición preferencial del metal más noble. La codeposición de Ni y Co es anómala o anormal porque la relación de $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ en el recubrimiento se comporta de manera inversa [3, 50]. Aunque también es de importancia aclarar que el Ni y Co no son metales nobles sino

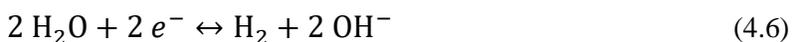
de transición que poseen orbitales d parcialmente llenos de electrones que fácilmente se depositan para completar su configuración electrónica.

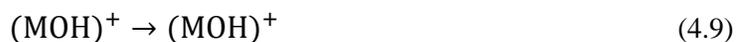
La composición química y distribución de los elementos en los recubrimientos Ni–Co se determinó por diferentes técnicas de análisis que proporcionan información complementaria. La Tabla 4.3 muestra la composición química obtenida mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Para el análisis se examinaron cinco posiciones de la superficie de las muestras sobre el área que abarcó el haz incidente a 200x magnificaciones las cuales fueron altamente reproducibles.

Tabla 4.3 Composición elemental de los recubrimientos Ni–Co mediante microanálisis EDS

Intensidad de corriente (A/cm ²)	Ni (% peso)	Co (% peso)	Desviación estándar
2	52.3	47.7	0.89
4	54.1	45.9	1.79
10	69.3	30.7	3.47

Se puede observar que el contenido de Ni incrementa a medida que aumenta la densidad de corriente, logrando un máximo de 69.3% en peso en el recubrimiento aplicado a 10 A/cm², mientras que el mínimo fue de 52.3% a la densidad de corriente de 2 A/cm². Por el contrario, el porcentaje de Co disminuye al aumentar la densidad de corriente. Este comportamiento corresponde a un mecanismo de codeposición anómala de la aleación Ni–Co. El término codeposición anómala fue reportado por Brenner [3] y se refiere a la electrodeposición preferencial del metal menos noble (Co) en lugar del metal más noble (Ni). Se proponen varios modelos para explicar la codeposición anómala. Una explicación generalmente aceptada del fenómeno anómalo es la formación de los hidróxidos metálicos Co(OH) y Ni(OH) a causa de un aumento local del pH en la periferia del cátodo [119] y se expresa de la siguiente manera:





donde, M representa los átomos metálicos de Ni o Co, y M_{ads} representa los átomos metálicos adsorbidos. La precipitación de $(\text{CoOH})^+$ en el cátodo puede inhibir la adsorción de $(\text{NiOH})^+$. Por lo tanto, la capacidad de adsorción del $(\text{CoOH})^+$ se considera mayor que la del $(\text{NiOH})^+$, lo que promueve la reducción del cobalto. La Figura 4.8 esquematiza la codeposición anómala de la aleación Ni–Co [49] que incluye las etapas: (1) hidrólisis de H_2O y producción de OH^- , los iones conducen a un incremento del pH cerca de la superficie del cátodo; (2) los iones Co^{2+} y Ni^{2+} se unen con iones OH^- para formar $\text{Co}(\text{OH})^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})^+$; (3) $\text{Co}(\text{OH})^+$ se adsorbe más fácilmente.

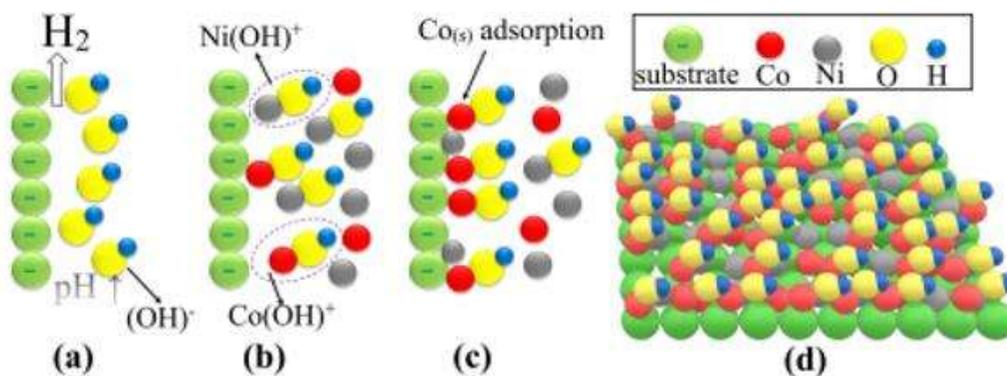


Figura 4.8 Representación de la formación del recubrimiento Ni–Co el cual se adsorbe sobre el sustrato de Acero AISI O1 con carga superficial positiva.

Una segunda técnica de análisis químico fue fluorescencia de rayos-X (FRX). Se trata de una técnica de análisis superficial que efectúa análisis elemental de tipo cualitativo y cuantitativo. La composición química de los recubrimientos Ni–Co en función de la densidad de corriente, obtenida por la técnica FRX, se muestra en la Tabla 4.5. La tendencia no es clara, pero en general, se puede apreciar un aumento de Ni a medida que aumenta la densidad de corriente.

La tercera técnica de análisis utilizada, que para el propósito de estudio resulta la más conveniente, fue por espectroscopía de absorción atómica (AAS). Para cuantificar el contenido de Ni y Co en los depósitos, los recubrimientos Ni–Co fueron completamente digeridos en solución ácida y evaluado el contenido elemental en la disolución resultante, de

modo que con la técnica se analiza el total del material depositado, razón por la cual se considera como la técnica de medición más representativa. Aunado a esto, el rango de concentración de los metales cuantificados es de fácil operación para la técnica AAS. La Figura 4.9 presenta una imagen de las disoluciones obtenidas al digerir en HNO_3 los diferentes recubrimientos Ni–Co. Se puede observar la diferencia de tonalidades en color marrón para los concentrados líquidos de metal, debido a que, para sustratos similares, la cantidad de Ni–Co depositado difiere según la densidad de corriente del proceso. A partir de las alícuotas necesarias, los concentrados de metal fueron diluidos para su análisis por absorción atómica. La Tabla 4.4 muestra las concentraciones de Ni y Co determinadas.

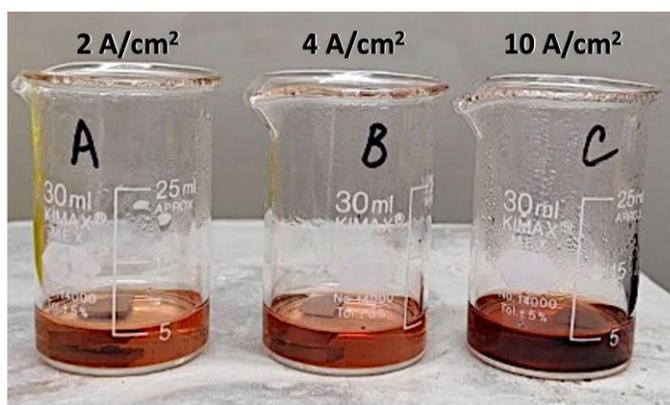


Figura 4.9 Disolución de los recubrimientos Ni–Co digeridos en HNO_3 .

Tabla 4.4 Composición química de los recubrimientos Ni–Co por las técnicas de FRX y AAS

Densidad de corriente (A/cm ²)	FRX		AAS	
	Ni (% peso)	Co (% peso)	Ni (% peso)	Co (% peso)
2	53.1	46.9	55.3	44.7
4	50.0	50.0	55.5	44.5
10	54.6	45.4	69.7	30.3

Como se aprecia en la Tabla 4.4 y se muestra gráficamente en la Figura 4.10, los resultados de los análisis por las técnicas EDS y AAS resultaron similares. Hubo mayor

diferencia en valores con la técnica XRF, que, aunque es un sistema binario simple, posiblemente no hay la pericia en la operación para la cuantificación del sistema metálico. Por la razón ya expuesta, en lo sucesivo, la composición registrada por la técnica AAS es la que se manejará como la verdadera para los recubrimientos de Ni–Co electrodepositados. De esta manera, se resume que a medida que aumenta la densidad de corriente durante la electrodeposición, aumenta el espesor del depósito Ni–Co obtenido, aumenta la rugosidad del recubrimiento y disminuye la concentración de cobalto en la aleación.

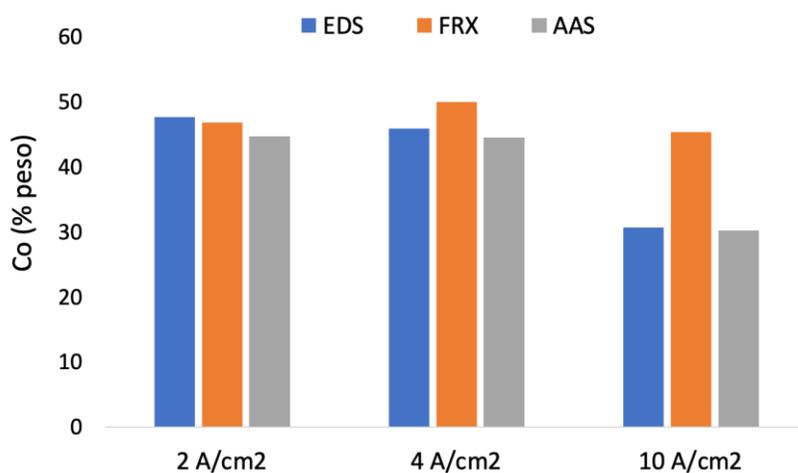


Figura 4.10 Porcentaje en peso de Co en recubrimientos Ni–Co según las técnicas de análisis.

Los resultados obtenidos coinciden con reportes de la literatura. Similar al presente trabajo, Vázquez-Arenas y col. [49] encontraron un incremento de níquel en electrodepósitos Ni–Co a medida que aumentaron la densidad de corriente. Esto es, la deposición de cobalto se da preferencialmente a bajas densidades de electrodeposición. Al respecto, Bahadormanesh y col. [22] atribuyen que la menor concentración de Co a alta densidad de corriente se debe a una 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.

La examinación microscópica permitió efectuar microanálisis químicos EDS de barrido en línea (*line scan*) en cortes transversales de los sustratos recubiertos. Los análisis sirvieron para determinar la homogeneidad de los recubrimientos a lo largo de su espesor. Como se muestra en la Figura 4.11, además de definir y corroborar el espesor de los depósitos, también se observa la continuidad de estos y su grado de densificación. El lado izquierdo de los análisis de composición en línea corresponde al sustrato de acero AISI O1, el derecho corresponde al espesor del recubrimiento. A través de los recubrimientos no se detecta señal del elemento Fe, solamente los elementos Ni y Co están presentes. En los recubrimientos a densidad de corriente de 2 A/cm² y 4 A/cm², que tienen composición química aproximadamente equimolar, la intensidad de la señal de composición fue similar para ambos elementos. Pero en el recubrimiento depositado a 10 A/cm², es evidente que la señal de Ni es más intensa que la de Co, en respuesta a la diferencia de composición de la aleación Ni-Co. No se presentan gradientes de composición a lo largo del espesor de los recubrimientos, confirmando también su adhesión física al sustrato sin existir reacción o evidencia de difusión de especies.

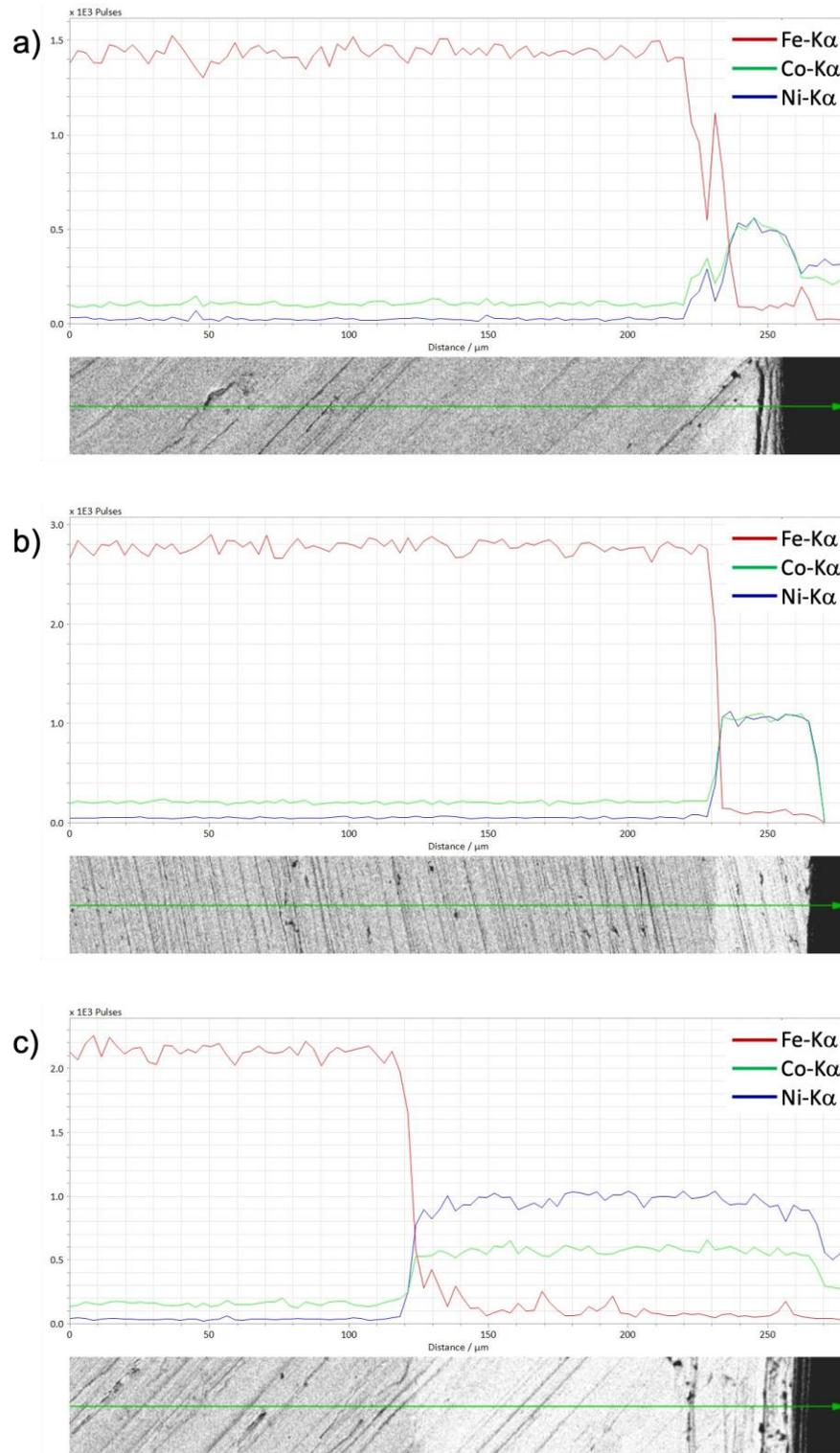


Figura 4.11 Perfil de concentración a través del espesor de los recubrimientos Ni-Co.
 Densidad de corriente: a) 2 A/cm², b) 4 A/cm², c) 10 A/cm².

4.2.4 Estructura de los recubrimientos Ni–Co

La mayoría de las investigaciones sobre electrorecubrimientos de Ni–Co coinciden en que la microestructura y las propiedades finales de la aleación son una función del contenido de Co en el depósito, que a su vez está controlado por el pH, la temperatura, la composición del electrolito y la densidad de corriente durante la deposición. En esta investigación se mantuvo constante la temperatura de proceso, el pH y la composición química del baño, por lo que las propiedades de los recubrimientos solo son función de la densidad de corriente empleada. La Figura 4.12a muestra el difractograma de rayos-X de una muestra del acero base AISI O1 libre de recubrimiento. Se aprecian tres reflexiones principales del sustrato base hierro en sus planos (110), (200) y (211).

Como se ve en el difractograma de la Figura 4.12b, los recubrimientos de Ni–Co son depósitos cristalinos. Se distinguen las reflexiones características de Ni y Co, identificados con las tarjetas JCPDS-030652865 y JCPDS-000150806, respectivamente. Ambos metales presentan estructura cúbica y forman una solución sólida. Los picos de ambos constituyentes ocupan posiciones 2θ muy próximas, de modo que lo observado es una transposición de reflexiones coincidentes. Según el diagrama de fase binario de Ni y Co es posible formar dos fases: una cúbica (fcc) y la fase hexagonal (hcp), dependiendo de la composición química de los recubrimientos [3, 120]. La solución sólida total se produce por sustitución de átomos de la red cristalina de la matriz de Ni. Las orientaciones cristalográficas que se presentan para el recubrimiento Ni–Co son [111] y [200], lo cual coincide con la literatura [121, 122]. En el caso de los materiales nanoestructurados, la estructura cristalográfica puede diferir de micro o macroestructurada cuando se tiene Co-hexagonal en el Ni de estructura cúbica (Figura 4.13) [104, 123].

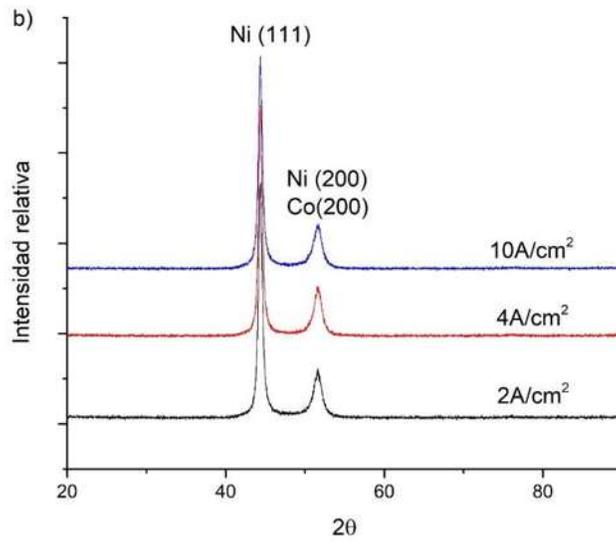
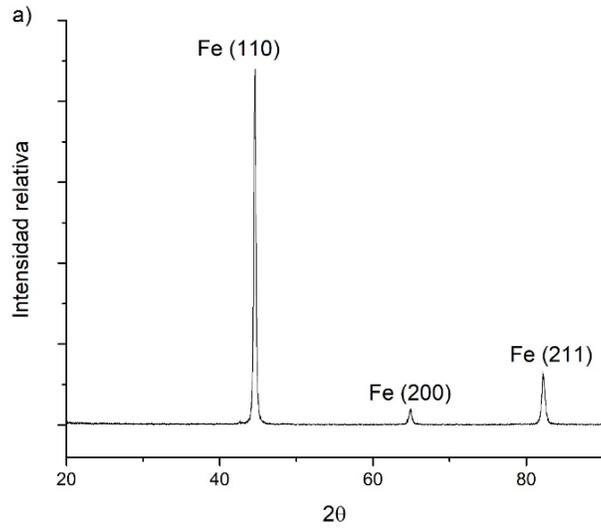


Figura 4.12 Patrones de difracción XRD. a) Sustrato AISI O1. b) Recubrimientos Ni-Co.

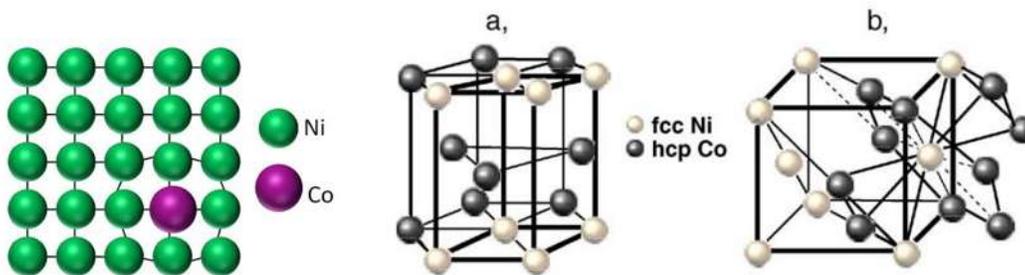


Figura 4.13 Representación esquemática de una solución sólida sustitucional Ni-Co [104].

4.2.5 Tamaño de cristalita de la fase Ni–Co

El tamaño de cristalita en los recubrimientos cristalinos de Ni–Co se determinó mediante la ecuación de Debye-Scherrer. (EC. 10) [124]. La metodología permite identificar la estructura cristalina de un material, así como los ángulos y aristas correspondientes de su celda. El tamaño del cristal para el pico de difracción del plano de dominio predominante (111) se midió utilizando el ancho a la altura media del pico de difracción (FWHM) obtenido automáticamente por el software *DIFFRACT.EVA V3.2*. La Tabla 4.5 y la Figura 4.14 muestra los valores y el comportamiento del tamaño de cristalita en función de la densidad de corriente para los recubrimientos Ni–Co.

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (\text{EC. 10})$$

β = tamaño de cristal, K =constante de scherrer, λ = longitud de onda, θ = angulo de Bragg, L tamaño aparente de partícula.

Tabla 4.5 Tamaño de cristalita de los recubrimientos Ni–Co

Densidad de corriente (A/cm ²)	Tamaño de cristalita (Å)
2	170.0
4	166.7
10	180.5

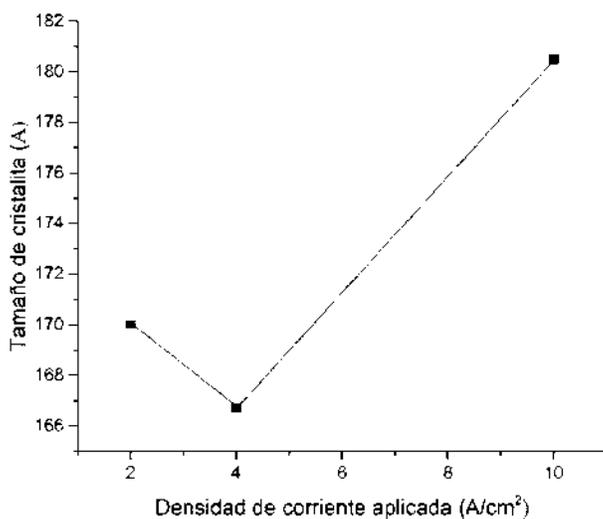


Figura 4.14 Comportamiento del tamaño de cristalita de los recubrimientos Ni–Co.

En general, a menor densidad de corriente durante la deposición, menor fue el tamaño de cristalita del recubrimiento Ni–Co. Respecto a la ligera disminución del tamaño de cristal en los depósitos obtenidos a 4 A/cm^2 , este fenómeno puede ser atribuido a la mayor presencia de porosidad que teniendo el mismo efecto que tendrían partículas atrapadas en la matriz metálica impiden o dificultan que continúe creciendo el cristal. El cambio de tamaño fue mínimo, pasando de 170 \AA a la intensidad de 2 A/cm^2 a 180 \AA a la máxima intensidad de 10 A/cm^2 . El aumento de tamaño coincide con un aumento en el contenido de níquel en la matriz de Ni–Co. Sin embargo, algunos autores informan que el tamaño de cristalita es independiente de la densidad de corriente aplicada y que depende únicamente de la composición de los recubrimientos obtenidos. Wasekar y col. [125] reportan que el tamaño de cristalita ($25\text{--}30 \text{ nm}$) de los recubrimientos de Ni–Co es independiente del cambio en la densidad de corriente y que depende preferentemente de la composición química de la fase metálica. Srivastava y col. [126] proponen que la variación del tamaño de cristalita de los recubrimientos de Ni–Co–CeO₂ tampoco depende de las partículas contenidas, sino más bien de la adición de cobalto en la fase metálica. Por el contrario, Laszczynska y col. [127] informan que para contenidos de ZrO₂ de 3% a 4.5% en recubrimientos de Ni–Mo–ZrO₂, el tamaño de cristalita disminuye de 9 nm a 6 nm debido a que en la electrodeposición las partículas atrapadas en la matriz metálica impiden el crecimiento, promoviendo la nucleación cristalina.

4.2.6 Dureza de los recubrimientos Ni–Co

La microdureza de las aleaciones Ni–Co es una propiedad que depende de varios factores. En concreto, las características microestructurales juegan un papel importante en los mecanismos de endurecimiento. El endurecimiento por solución sólida de los átomos de Co en Ni se representa en la imagen de la Figura 4.13. Aun cuando la diferencia en el radio atómico es mínima (Ni: 1.24 \AA ; Co: 1.25 \AA), genera deformación de la red, provocando dislocaciones que ocasionan un efecto de fortalecimiento de las estructuras nanoestructuradas Ni–Co (fcc) por el efecto Hall-Petch [3, 128]. Misra y col.[129] sugieren que, en recubrimientos metálicos cristalinos multicapa con espesor en el rango de micras y nanómetros, el incremento de dureza se basa en tres modelos: (1) fortalecimiento de acuerdo

con la acumulación de dislocaciones en la interfaz de capas que tienen un espesor submicrónico (similar al comportamiento de Hall Petch), (2) deslizamiento de un solo bucle de dislocación en el rango de varias decenas de nanómetros y (3) fortalecimiento basado en la acción de barrera de la interfaz.

La Tabla 4.6 y la Figura 4.15 resumen los valores y la tendencia de la microdureza de los depósitos de Ni–Co como función de la densidad de corriente de electrodeposición. Partiendo de que la dureza del sustrato base de acero AISI O1 era de 253 HV, los depósitos de Ni–Co duplicaron la propiedad para ofrecer una dureza máxima de hasta 563 HV. Es evidente que los depósitos proveen de una superficie más dura. Se observa que la tendencia de la microdureza es creciente a medida que aumenta el contenido de Ni en la matriz. Cuanto mayor sea la densidad de corriente, mayor será el contenido de Ni y mayor la dureza del recubrimiento Ni–Co.

Tabla 4.6 Dureza Vickers de sustrato AISI O1 y recubrimientos Ni–Co

Muestra	Dureza HV	Dureza HV Promedio	Desviación estándar
Acero O1	248.2	253	6.2
	260.4		
	247.6		
	255.7		
2 A/cm ²	512.6	513	2.9
	510.7		
	516.7		
	510.6		
4 A/cm ²	526.1	534	14.9
	556.2		
	525.9		
	526.7		
10 A/cm ²	556.7	563	9.9
	569.6		
	552.6		
	573.1		

Los valores de dureza obtenidos concuerdan con reportes de la literatura. Wang y col. [8] reportan una dureza de aproximadamente el doble (470 Hv) para un recubrimiento Ni–49Co en comparación con el recubrimiento de Ni puro (250 Hv) depositados sobre sustratos de acero AISI-1045. Alejo y col. [56] reportan durezas de 510 HV, 530 HV y 560 HV para aleaciones Ni–Co, obtenidas a 2 A/cm², 4 A/cm² y 10 A/cm², respectivamente sobre sustratos de acero AISI O1. Similarmente Farzaneh y col. [130] informan valores de dureza de 224 HV, 233 HV y 242 HV para recubrimientos depositados sobre sustratos de cobre a 2.5 A/cm², 15 A/cm² y 50 mA/cm², respectivamente, lo que confirma que el aumento de la densidad de corriente reduce el contenido de cobalto e incrementa la dureza.

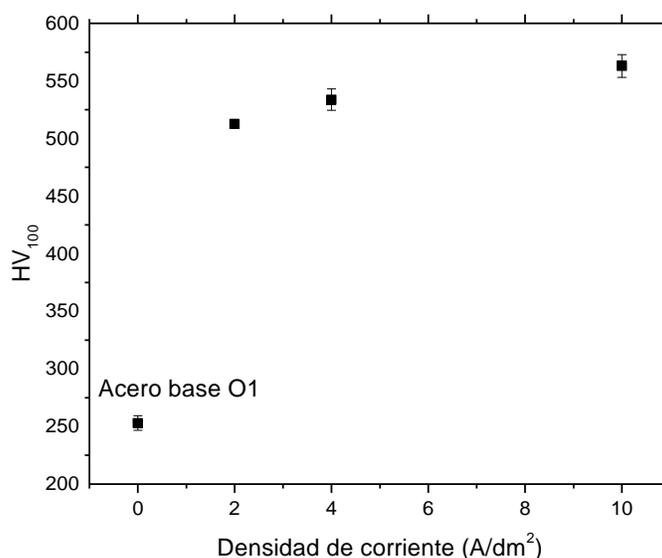


Figura 4.15 Perfil de dureza de los recubrimientos Ni–Co y acero base AISI O1.

Para mayores contenidos de Co que los obtenidos en el presente trabajo, Hamidouche y col. [123] reportan una dureza de 761 HV para un recubrimiento con 67% de Co depositado sobre sustratos de acero STW24, mientras que Amadeh [74] reporta una dureza de 567 HV para un porcentaje de 66% Co sobre sustratos de acero AISI 25100. Karimzadeh y col. [122] reportan una disminución gradual de la dureza a concentraciones mayores al 80% Co en diversos tipos de sustratos. Este comportamiento está asociado al efecto inverso Hall-Petch [131, 132]. Se reporta que las aleaciones de Ni–Co con contenidos medios de Co tienen mejor

adherencia, excelentes propiedades magnéticas, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, así como una buena estabilidad a altas temperaturas.

4.3 Optimización de parámetros de desgaste

4.3.1 Diseño de experimentos de Taguchi

Se analizó la señal de ruido (S/R) del diseño de Taguchi L₉ para conocer el efecto de los parámetros experimentales en la optimización del proceso de desgaste de los recubrimientos de Ni-Co. La Tabla 4.7 muestra los valores de la señal de salida –coeficiente de desgaste (K)– y su conversión a señal de ruido (S/R) para los nueve experimentos del diseño. Los valores del coeficiente de desgaste son el promedio de dos réplicas. La relación de la señal de ruido (S/R) se calculó mediante la Ecuación (4.8), en la condición *menor es mejor*:

$$\frac{S}{R} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] \quad (\text{Ec. 4.11})$$

donde, y_i es el valor de coeficiente de desgaste y n es el número de réplicas por experimento ($n=2$).

Los valores de ruido mínimo y máximo para la respuesta de salida, coeficiente de desgaste (K), fueron: (S/R)=84.340932 para el experimento número (4) y (S/R)=116.073300 para el experimento número (2), respectivamente.

Tabla 4.7 Arreglo experimental L₉. Resultados experimentales para los tres factores de diseño. Se muestra el valor medio de la respuesta (coeficiente de desgaste, K) y la señal ruido (S/R)

Experimento	Factores de diseño			K (mm ³ /N·m)	(S/R)
	A (A/cm ²)	B (N)	C (m)		
(1)	2	1	250	0.000021000	94.556614
(2)	2	5	500	0.000001865	116.073300
(3)	2	10	1000	0.000001920	114.332920
(4)	4	1	500	0.000055500	84.340932
(5)	4	5	1000	0.000007350	102.065940
(6)	4	10	250	0.000009100	100.634860
(7)	10	1	1000	0.000017250	94.879496
(8)	10	5	250	0.000018300	94.731897
(9)	10	10	500	0.000006700	103.474640

Puesto que el valor máximo de la relación (S/R) corresponde a la mejor calidad del desarrollo tribológico, el nivel óptimo fue el experimento número (2) donde se obtuvo el menor coeficiente de desgaste $K=0.000001865$. El experimento cumple con la propuesta de un problema tipo (S/R) estático “menor es mejor” (LB), pues la señal de respuesta se traduce en la menor cantidad de desgaste superficial de los recubrimientos.

En un diseño experimental ortogonal es posible separar el efecto de los parámetros del proceso por nivel [133]. La Tabla 4.8 muestra los valores promedio de la señal de ruido (S/R) calculados mediante la Ecuación 4.9 para cada factor y para cada nivel. Los diagramas correspondientes se muestran en la Figura 4.16.

$$M_{f,1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{S}{R} \right)_{f,1} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde, $M_{f,1}$ es el promedio de la señal de ruido (S/R) para cada factor que afecta la respuesta tribológica de los recubrimientos en los diferentes niveles. En este caso, $n=3$ es el número de experimentos de diseño por nivel.

Tabla 4.8 Efecto de los parámetros de proceso en base a la señal de ruido S/R (LB)

Nivel	Factores		
	Densidad de corriente (A/cm ²)	Carga (N)	Distancia de deslizamiento (m)
	A	B	C
1	108.320944	91.259014	96.641123
2	95.680576	104.290379	101.296290
3	97.695343	106.147469	103.759450
Delta	12.640368	14.888455	7.118327
Orden	2	1	3

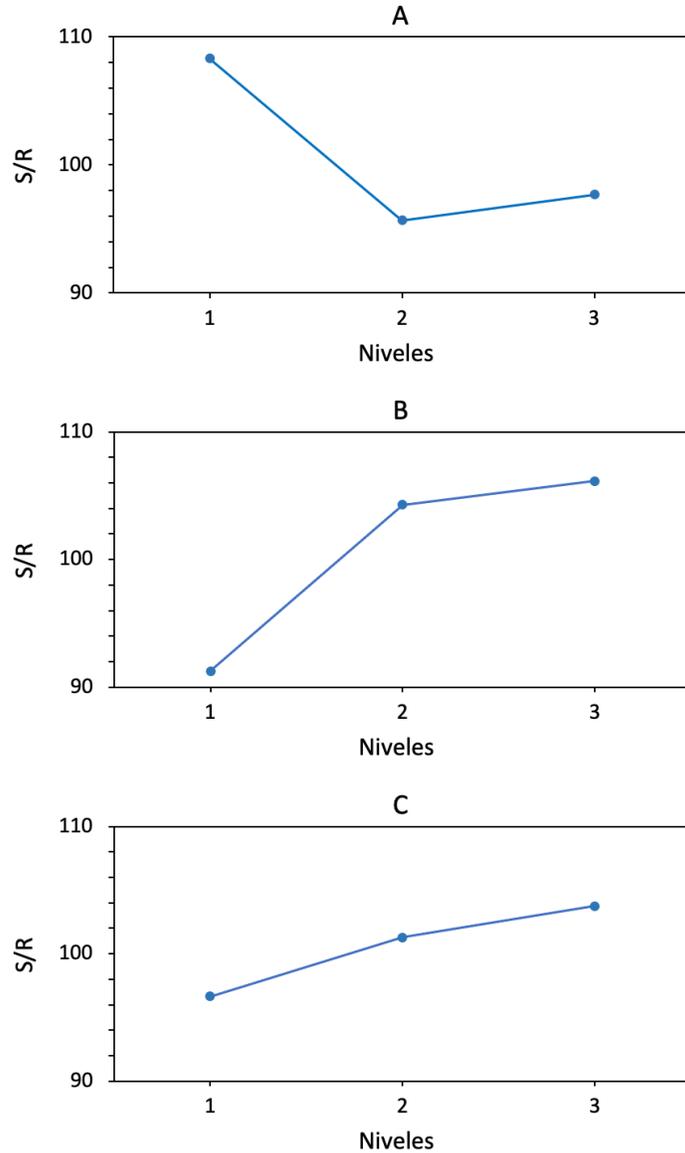


Figura 4.16 Efecto de la señal de ruido S/R para los factores de diseño: intensidad de corriente (A), carga (B) y distancia de deslizamiento (C) .

El valor estadístico delta (Tabla 4.9) es la diferencia entre el máximo y el mínimo valor obtenido, para cada nivel, mientras que el orden de impacto de los factores se asigna conforme al mayor valor de delta obtenido. De esta manera, y como se corrobora gráficamente en la Figura 4.16, el orden de impacto de los factores de diseño que afectan en mayor medida el desgaste de los recubrimientos de Ni-Co fueron: carga aplicada durante el desgaste, densidad de corriente en la deposición, y distancia de deslizamiento en el desgaste.

4.4. Análisis de varianza ANOVA

Mediante la herramienta estadística ANOVA se encontró la influencia y el efecto de los parámetros individuales y la interacción entre ellos en la velocidad de desgaste en el sistema de contacto recíprocante de los recubrimientos Ni–Co con la bola contraparte de Al₂O₃. Los resultados en la Tabla 4.10 muestran los valores de la relación de la varianza F y el porcentaje de contribución de cada factor. El porcentaje de contribución aumenta cuando el valor de F incrementa. De esta manera, el Factor B –carga aplicada– tiene el mayor efecto sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos, con un porcentaje de contribución del 47.2%. El segundo factor con mayor porcentaje de contribución es el Factor A –densidad de corriente– con una contribución de 36.6%. Finalmente, el Factor C –distancia de deslizamiento– ocupa el tercer lugar de contribución sobre la conducta de desgaste de los recubrimientos Ni–Co con 16.2%. Como se observa, al igual que los resultados estadísticos del coeficiente de desgaste *K* del diseño ortogonal de Taguchi, la carga aplicada durante el desgaste y la densidad de corriente de deposición, fueron los factores predominantes en la velocidad de desgaste en seco de los recubrimientos Ni–Co. Otros autores coinciden en que la carga es el factor con mayor influencia en el comportamiento al desgaste de recubrimientos Ni–Co [24, 76, 134, 135], observando un mayor daño superficial conforme incrementa la carga normal durante el deslizamiento recíproco.

Tabla 4.10 Resultados del análisis de la varianza (ANOVA)

Términos	GL	SC	CM	F	P	% contribución
A	2	276.7415	138.3708	4.91	0.169239	36.6
B	2	394.9315	197.4657	7.01	0.124918	47.2
C	2	78.4083	39.2042	1.39	0.418270	16.2
S	2	56.3764	28.1882			
Total (Ajustado)	8	806.4578				
Total	9					

GL, grados de libertad
 SC, suma total de cuadrados
 CM, cuadrados medios
 F, varianza
 P, significancia observada
 Términos significativos alpha = 0.05

El último paso en el análisis estadístico DOE es llevar a cabo el experimento de confirmación para verificar los parámetros óptimos obtenidos de la matriz experimental. Se llevó a cabo la evaluación de la velocidad de desgaste con la combinación de los parámetros de proceso en las condiciones óptimas A1B2C2 (2 A/cm², 5 N, 500 m). La Tabla 4.11 muestra la comparación entre los valores de la predicción de la relación señal ruido, calculado a partir de la Ecuación 4.10, y el valor S/R experimental utilizando los parámetros óptimos, con respecto a la señal de ruido obtenida a las condiciones iniciales. Se observa una muy buena coincidencia entre el valor dB obtenido en predicción, como en condiciones experimentales.

$$\eta = \eta_m + \sum_{i=1}^o (\eta_i - \eta_m) \quad (\text{Ec. 4.13})$$

donde, η es el promedio total de la señal de ruido S/R, η_i es el valor promedio de la relación de la señal de ruido S/R en condiciones óptimas y o es el número de parámetros que afectan significativamente la velocidad de desgaste de los recubrimientos Ni-Co.

El incremento de la señal de ruido S/R de 94.556614 a 116.073300 se traduce en la reducción de la velocidad de desgaste, que verifica que a las condiciones óptimas se logra un mejor desempeño tribológico con respecto a las condiciones iniciales. El mejoramiento de la relación de la señal de ruido es una variación de 21.51 dB. Ello indica que la velocidad de desgaste ha disminuido significativamente hasta en un 91%.

Tabla 4.11 Resultados de los experimentos de confirmación

	Condiciones iniciales	Predicción de condiciones óptimas	Condiciones óptimas experimentales
Nivel	A1B1C1	A1B2C2	A1B2C2
K (mm ³ /N·m)	0.000021		0.000001865
S/R	94.556614	116.0689	116.073300

4.5 Comportamiento tribológico de los recubrimientos Ni–Co

Se evaluó el coeficiente de fricción (COF) en los tres tipos de recubrimientos Ni–Co depositados sobre los sustratos de acero AISI O1 a las diferentes combinaciones de carga normal y distancia de deslizamiento aplicadas en el desgaste, recordando que la velocidad de deslizamiento se mantuvo en 1.8 m/min. La Figura 4.17 muestra la evolución del COF a las distancias desplazadas de: a) 250 m, b) 500 m y c) 1000 m. Con el propósito de identificar en los gráficos los resultados de desgaste a las diferentes combinaciones de densidad de corriente y carga aplicada, según los experimentos realizados conforme al diseño de experimentos de Taguchi, la Tabla 4.12 presenta un resumen de las propiedades de los recubrimientos y el código de identificación asignado en función de la dureza, como variable principal que afecta la conducta tribológica de los recubrimientos Ni–Co.

Tabla 4.12 Código de identificación de los recubrimientos Ni–Co según su dureza

Densidad de corriente (A/cm ²)	Espesor (μm)	Rugosidad r_a (μm)	Co (% peso)	Dureza HV	Código de Dureza
AISI O1		0.18		253	
2	25	0.18	44.7	513	D1: Menor
4	46	0.39	44.5	534	D2: Medio
10	125	1.11	30.3	563	D3: Mayor

Por sus condiciones de dureza los recubrimientos Ni–Co pueden soportar cargas elevadas. De la Figura 4.17 se deduce un contacto estable entre el par tribológico; inicialmente hay un rápido incremento del COF hasta alcanzar un estado semi-estacionario a tiempo de 50 s, a partir del cual progresa la estabilización. Esta variación del coeficiente de fricción en el inicio de un proceso de desgaste suele llamarse rodaje (“running” o “break-in”) y se atribuye a: (a) cambios de composición química en la superficie (mayormente por formación de óxidos) debido a los procesos de fricción; (b) efectos debido al aumento de la temperatura local en la zona de contacto; y/o (c) rotura mecánica de una película superficial de óxido o cambios en la geometría de la superficie de contacto [136].

Se obtuvieron valores de COF en el rango de 0.45 a 0.75, valores que coinciden con reportes de la literatura para depósitos duros y depósitos Ni–Co [8, 137]. De los gráficos se aprecian tres características principales. Se observa que, independientemente de la composición y distancia total, a las cargas de 5 N y 10 N, el COF aumenta rápidamente en la etapa inicial de deslizamiento por efecto de la combinación de rugosidad y carga hasta llegar a valores entre 0.5 y 0.6. Sin embargo, al eliminarse el efecto de la rugosidad de la superficie en los primeros ciclos de deslizamiento, el COF desciende gradualmente para a partir de aproximadamente 100 m de deslizamiento adquirir un margen de fluctuación estable, bajo un mecanismo de desgaste abrasivo–adhesivo.

Otra característica es que, independientemente de la distancia total de deslizamiento y la dureza de los recubrimientos, el COF siempre fue mayor para las muestras donde se aplicó la carga mínima de 1 N, mientras que a la carga de 5 N se tuvo un valor de COF intermedio, observando el menor COF para las muestras bajo la acción de la carga de 10 N. Se introduce la teoría de que la aplicación de mayores cargas puede disminuir la rugosidad de las muestras, incrementando la temperatura local por la fuerza de fricción, lo que fomenta la formación de las películas de óxido lubricante en la interface de contacto. A la carga menor de 1 N los perfiles de COF desarrollan inicialmente una acentuada curvatura hasta lograr el margen de estabilidad en el desarrollo de desgaste abrasivo–adhesivo. El efecto térmico de la fricción por contacto a la carga menor promueve una película de óxido menos estable que hace ligeramente más ruidosa la señal del COF a lo largo de la prueba de desgaste.

Se observa que, en los ensayos a mayor distancia total de deslizamiento (1000 m), el mayor COF correspondió a recubrimientos Ni–Co de mayor dureza. Esto es, a distancia de 250 m (Figura 4.17a), el recubrimiento de mayor COF fue el de dureza 513 HV para la carga de 1 N (D1–1N). A la distancia total de 500 m (Figura 4.17b) el recubrimiento de mayor COF fue el de dureza 534 HV para la carga de 1 N (D2–1N). Mientras que el recubrimiento de mayor COF a la distancia total de 1000 m (Figura 4.17c) fue el de dureza 563 HV (D3–1N). Esto se puede correlacionar con el hecho de que, a mayor distancia de deslizamiento, los recubrimientos más duros están sujetos a un mayor número de ciclos de formación de película y fractura bajo carga, lo que llega a crear fragmentos de óxidos que actúan como un tercer cuerpo en la superficie incrementando el COF en el contacto entre las superficies.

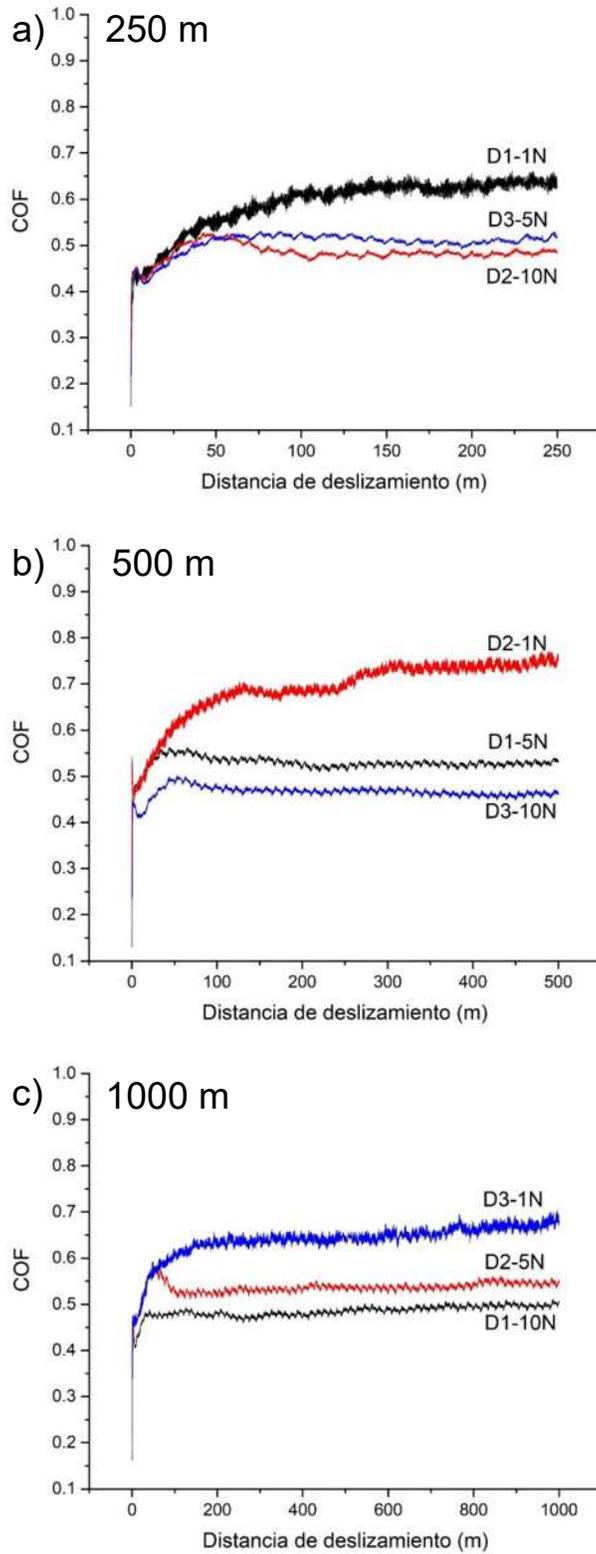


Figura 4.17 Conducta del coeficiente de fricción (COF) de los nueve recubrimientos Ni-Co del diseño de Taguchi. Distancia de desplazamiento: a) 250 m, b) 500 m, c) 1000 m. Los códigos D1, D2, D3, corresponden a la dureza (Tabla 4.11). El código 1N, 5N, 10N a la carga aplicada.

A la máxima distancia de desplazamiento de 1000 m (Figura 4.17c) el COF mostró una tendencia organizada respecto de la dureza y carga aplicada. Esto es, el COF fue mayor a medida que aumentó la dureza de los recubrimientos, y también fue mayor a medida que disminuyó la carga aplicada, de tal manera que la muestra desgastada con el mayor COF (D3–1N) fue la de la máxima dureza (563 HV) sometida a la menor carga (1 N). La curva del COF de esta muestra exhibe fluctuaciones más grandes debido a que se trata del recubrimiento de mayor rugosidad (1.11 μm), donde la baja carga no consigue deformar y alisar la superficie, ocasionando sobresaltos de crestas y depresiones por la fricción con la superficie rugosa.

En conclusión, la adición de cobalto a níquel tiene un impacto positivo en la disminución de la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción (COF) al endurecer la aleación respecto a una matriz de Ni puro. La literatura marca que en aleaciones con alto contenido de Co, la transformación de cristales de fcc a hcp puede disminuir el coeficiente de fricción como lo descrito por Wang y Karslioglu [138, 139] quienes coinciden atribuyendo este comportamiento a la formación de una película de óxido. En el presente estudio, de la malla de experimentos diseñada por el método de Taguchi, la combinación de variables que resultó en una menor tasa de desgaste del recubrimiento Ni–Co fue la de carga normal 5 N, distancia total de desplazamiento 500 m y contenido de Co de 44.7% peso, composición química de la aleación binaria que corresponde a la densidad de corriente de deposición de 2 A/cm².

La Figura 4.18 grafica la masa pérdida en los recubrimientos Ni–Co desgastados. La gráfica se construyó calculando la masa a partir del volumen removido medido por perfilometría y la densidad de los recubrimientos Ni–Co. Para construir esta gráfica no se consideraron los valores de la masa recuperada de los escombros de desgaste, pues de la examinación microscópica y de la reconstrucción de imágenes 3D por perfilometría, fue claro que una parte del material removido persiste en la periferia de las huellas de desgaste por efectos de deformación plástica, no siendo equivalente entonces la masa de escombros recuperada con el volumen de material removido de la huella de desgaste. De la figura se observa que la tendencia de valores de la masa perdida (Figura 4.18) es la misma que la de la tasa de desgaste (Tabla 4.7), siendo la muestra A1B2C2 (2 A/cm², 5 N, 500 m) la que registra la menor pérdida y coeficiente de desgaste.

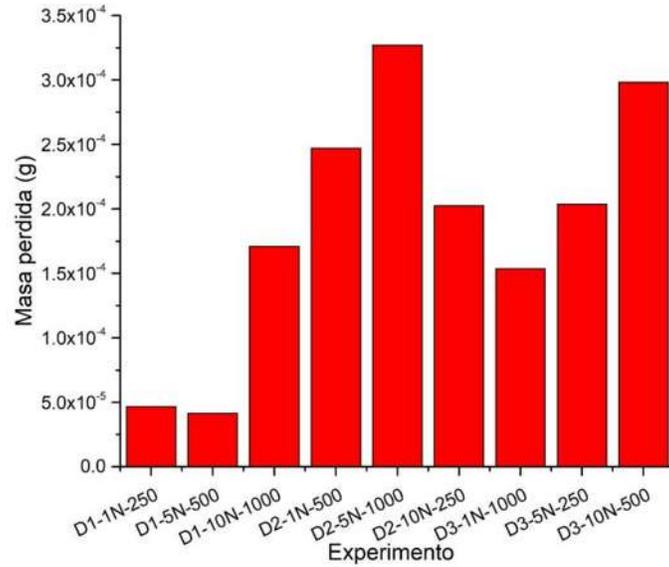


Figura 4.18 Masa perdida en las condiciones de las nueve combinaciones del diseño de Taguchi.

Si bien el diseño de una matriz de Taguchi reduce el número de experimentos a efectuar y evaluar los factores de mayor incidencia en la respuesta de salida, prescinde del total de experimentos de un diseño tradicional donde se cruzan todas las variables, lo que impide comparar uno a uno el efecto de cada variable en una serie de experimentos. En este caso, solo se efectuaron nueve experimentos por el diseño factorial L_9 de Taguchi en lugar de las veintisiete combinaciones posibles. Por tanto, es difícil hacer una comparación entre los resultados de las barras del gráfico de pérdida de masa pues cada una representa diferentes combinaciones de los factores dureza–carga–distancia. Una conclusión general es que el grupo de muestras desgastadas de Ni–Co con menor dureza (D1, 513 HV) presenta la menor pérdida de masa, lo que coincide con la tendencia de menor coeficiente de desgaste como resumen los resultados de la Tabla 4.7. Esta explicación es una relación no solamente con la dureza. Esos depósitos son resultado de la aplicación de la menor intensidad de corriente de 2 A/cm^2 , lo que también resultó en el menor espesor de recubrimientos de $25 \text{ }\mu\text{m}$, la composición de 44.7% peso de Co y una rugosidad superficial de $0.18 \text{ }\mu\text{m}$.

Para dimensionar el cambio en masa por efectos de desgaste, es posible comparar la pérdida de masa de los recubrimientos Ni–Co respecto de la que sufren los sustratos de acero AISI O1 en condiciones similares de desgaste. A las condiciones menos severas de carga de

1 N y distancia de deslizamiento de 250 m, el acero base de dureza 253 HV sufrió una pérdida de masa de 2.3×10^{-4} g, mientras que la muestra Ni–Co comparable en carga y distancia (A1B1C1) de dureza 513 HV perdió solamente 4.67×10^{-5} g, valor menor en un orden de magnitud. Así mismo, en las muestras desgastadas a las condiciones más severas de carga de 10 N y distancia de deslizamiento de 1000 m, el acero AISI O1 perdió todavía más masa, en cantidad total de 1.35×10^{-3} g, mientras que la muestra Ni–Co comparable en carga y distancia (A1B3C3) de dureza 513 HV solamente perdió 1.71×10^{-4} g, cantidad significativamente menor. La literatura señala que en recubrimientos mono y multicapa, como el de composición Ni-Fe- Al_2O_3 [119], el aumento del espesor resulta en la formación de un gran número de interfaces las cuales actúan como barrera contra la deformación, resultando en una mejora de la dureza, tenacidad y resistencia al desgaste. Esta conducta de resistencia al desgaste en función del espesor no es observable en el presente trabajo, nuevamente por no poder comparar el efecto separado del espesor sobre el desgaste.

El hecho de que los electrorecubrimientos tengan elevada dureza y espesor uniforme los hace candidatos para aplicaciones en donde se requiere elevada resistencia al desgaste. Sin embargo, la dureza solo es uno de los criterios requeridos, pues hay otras características y propiedades tribológicas que afectan la conducta al desgaste, como son: la carga aplicada y el COF que genera, la rugosidad inicial, el módulo de deformación de los materiales, y la reactividad química del material [83]. La Figura 4.19 muestra de forma gráfica el perfil del coeficiente de Archard como representación de la tasa de desgaste para los nueve experimentos de la matriz propuesta por el diseño de Taguchi. En el eje de las ordenadas se grafica el coeficiente de desgaste (mm^3/Nm). En el eje de las abscisas las muestras se agruparon según el nivel de carga aplicada como: nivel (1) 1 N, nivel (2) 5 N y nivel (3) 10 N. Tomando como referencia que los sustratos de acero AISI O1 obtuvieron valores de coeficientes de desgaste de 4.8×10^{-4} mm^3/Nm a las condiciones de 250 m y 1 N; de 3.06×10^{-4} mm^3/Nm a las condiciones de 500 m y 5 N; y de 1.82×10^{-4} mm^3/Nm a las condiciones de 1000 m y 10 N, exhibiendo un mecanismo de desgaste abrasivo–adhesivo; los valores del coeficiente de Archard de los recubrimientos Ni–Co fueron capaces de disminuir la tasa de desgaste en más de un orden de magnitud, obteniendo el valor mínimo de 1.865×10^{-6} mm^3/Nm a las condiciones óptimas de proceso de 5 N y 500 m, para la dureza de recubrimiento más baja de 513 HV (D1).

Del gráfico de la Figura 4.19 se ratifica una menor tasa de desgaste K para los recubrimientos Ni-Co de menor dureza (D1, 513 HV). La densidad de corriente empleada modificó la relación de los iones Ni/Co depositados, de tal manera que incrementó la concentración de Co al disminuir la densidad de corriente, lo que condujo a una menor dureza. Pero, además, estos depósitos con mayor Co y menor dureza (D1) mostraron menor porosidad superficial, al mismo tiempo que los poros fueron más pequeños y redondos, como se mostró en la Figura 4.6. El incremento de la densidad de corriente desarrolló la microporosidad en la superficie, siguiendo un patrón de distribución de poros en lo que aparentan ser límites de granos o nódulos. De este modo, es posible relacionar a la superficie de menor microporosidad –que además coincide con la menor dureza del recubrimiento–, con un menor coeficiente de desgaste. Este comportamiento no sigue la tendencia propuesta por Archard [80] en donde menciona que a mayor dureza menor pérdida de material y menor coeficiente de desgaste. Finalmente, de la Figura 4.19 también se concluye que los experimentos expuestos a una carga normal de 1 N son los que registran las mayores pérdidas de material. A baja carga se intensifican los efectos de fricción con las superficies rugosas, lo que propicia mayor pérdida por desgaste, conducta que coincide con los coeficientes de fricción (COF) más altos a la menor carga observados en la Figura 4.17.

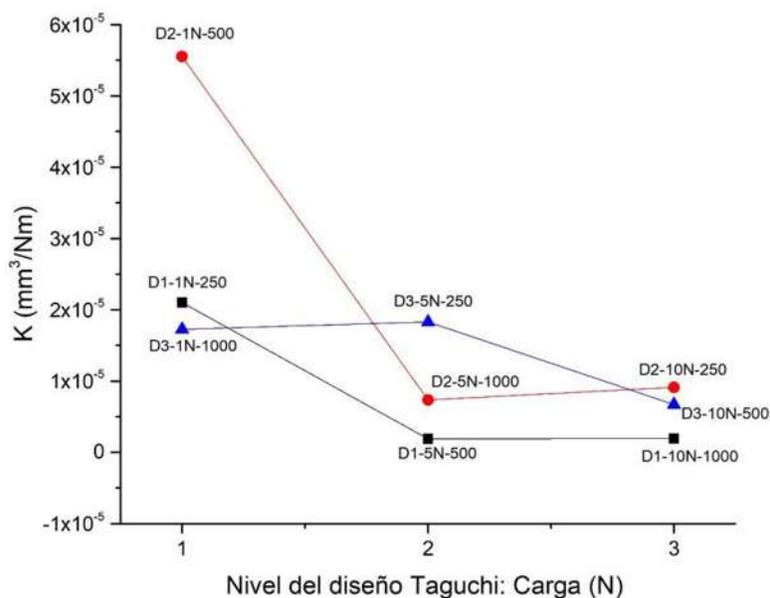


Figura 4.19 Coeficiente de Archard en los recubrimientos Ni-Co en las nueve combinaciones de dureza–carga–distancia según Taguchi. El nivel pivote en el eje de las abscisas es el factor carga.

4.5.1 Caracterización de superficies de desgaste

La diferencia en las propiedades de desgaste del sustrato sin recubrimiento y con recubrimiento de Ni–Co se verificó mediante el análisis morfológico de las superficies desgastadas. Las imágenes SEM seleccionadas de las huellas de desgaste se muestran en las Figuras 4.20 y 4.21. La Figura 4.21 corresponde a la superficie del acero base sin recubrir. El sustrato presenta surcos abrasivos y rayones paralelos a la dirección de deslizamiento y muestra deformación plástica en la dirección del roce, lo que resulta en regiones con mayor daño y remoción apreciable de material por adhesión, y fatiga en el caso de material oxidado (Figura 4.21b). De acuerdo a análisis químicos de la superficie, como muestra el mapeo químico de la Figura 4.20c, hubo formación de una capa compacta y frágil de óxido de hierro compuesta por el material base deformado y partículas de desgaste (debris) compactadas generadas por la fractura de las asperezas de las superficies durante el contacto, las cuales se adhieren a la superficie a lo largo de la huella. El sustrato de acero base presenta un mecanismo de abrasión y adhesión hacia la contraparte de alúmina y fatiga parcial por la carga cíclica.

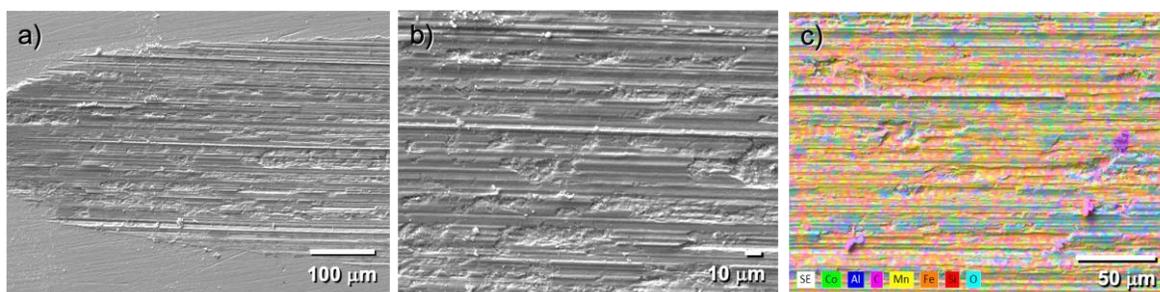


Figura 4.20 Huellas de desgaste sobre sustrato de acero AISI O1 a 10 N de carga y 500 m de deslizamiento. a) y b) Imágenes SEM. c) Mapeo químico.

Por otra parte, las huellas de desgaste de los recubrimientos Ni–Co mostraron densificación de las superficies desgastadas, con abrasión menos evidente, desgaste por fatiga y ligera adhesión. Hubo disminución en el ancho y profundidad de la huella respecto a los sustratos de acero sin recubrimiento. Las imágenes de la Figura 4.21 corresponden a superficies desgastadas de revestimientos Ni–Co depositados a $2A/cm^2$ (dureza D1, 513 HV) deslizados contra la contraparte de alúmina a las cargas de (a) 1 N, (d) 5 N y (g) 10 N. La

superficie desgastada a la menor carga evaluada de 1 N muestra impresión de pistas de desgaste más estrechas (Figura 4.21a). Esto coincide con los resultados de pérdida de masa presentados en la Figura 4.18 para la muestra (D1-1N-250), mientras que el recubrimiento evaluado a 10 N (Figura 4.21g) presenta mayor remoción de volumen del depósito, como se aprecia en la Figura 4.18 para la muestra (D1-10N-1000). La muestra de la Figura 4.21d es aquella que mostró el menor coeficiente de desgaste K (D1-5N-500). A pesar de no ser la huella más estrecha y mostrar efectos de delaminación, el volumen y masa de material removido, determinada por los análisis de perfilometría, mostraron que fue el ensayo con menor desgaste entre los experimentos.

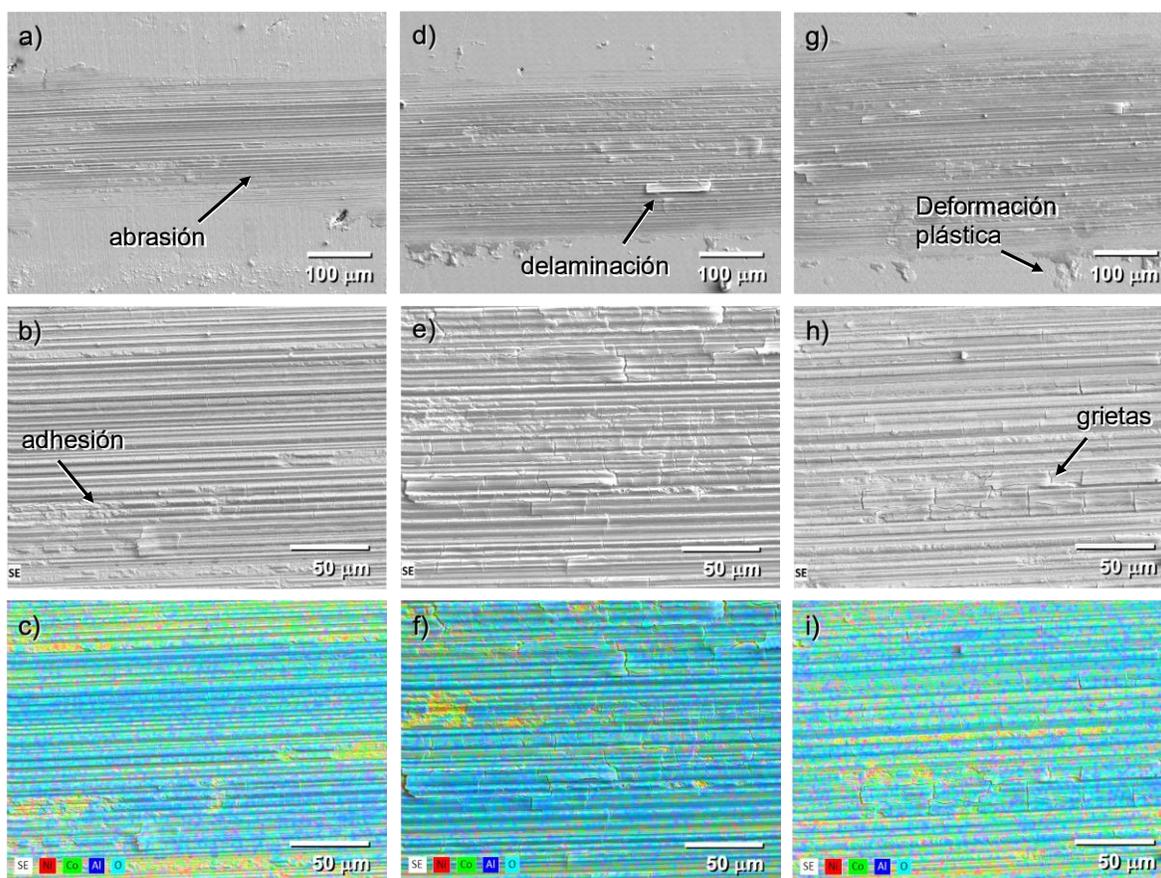


Figura 4.21 Huellas de desgaste en recubrimientos Ni-Co depositados a 2 A/cm^2 (espesor $25 \text{ }\mu\text{m}$, dureza 512.7 HV). a,b,c) 1 N, 250 m. d,e,f) 5 N, 500 m. g,h,i) 10 N, 1000 m.

De las imágenes a mayor magnificación, se observa que existe desprendimiento o delaminación en algunas zonas de los recubrimientos evaluados a 5 N y 10 N (Figuras 4.21 b,e,h). Las muestras ensayadas a mayor carga y distancia de deslizamiento desarrollaron películas de óxido de baja tenacidad susceptibles a fracturarse, lo que se demuestra por la presencia de grietas perpendiculares a la dirección de deslizamiento. La formación de óxidos incrementa la posibilidad de degradación superficial. Se observa que a la máxima carga de 10 N aumentó notoriamente el número de grietas y su tamaño, lo cual genera que el revestimiento se fracture y se desprenda más fácilmente en algunas regiones. Este comportamiento se asocia a una combinación de fragilidad y a los esfuerzos de tensión y compresión a que está sujeta la superficie durante la prueba de desgaste. Los mapeos químicos realizados en las superficies desgastadas confirman la presencia de óxidos mixtos de Ni y Co con presencia de Al de las bolas de alúmina contraparte. Los mecanismos de desgaste en los recubrimientos Ni-Co son: abrasión, fatiga y adhesión.

Las imágenes SEM de las Figuras 4.22 y 4.23 muestran detalles de las superficies de desgaste de las bolas de alúmina contraparte en contacto con los sustratos de acero AISI O1 y los recubrimientos Ni-Co, respectivamente. El tamaño del área de contacto impreso en las bolas es aproximadamente proporcional al ancho de la huella de desgaste, y de alguna forma, a la tasa de desgaste del material. Las imágenes comparan las impresiones en las bolas contrapartes a las cargas aplicadas de 1 N y 10 N. Es claro el efecto de la carga en el área de contacto en el par tribológico evaluado. A mayor carga, mayor fue el ancho de la huella en todos los casos. Las huellas fueron más grandes en las bolas contraparte en contacto con el sustrato de acero, no porque las bolas sufrieran mayor daño, sino porque fue mayor el perímetro de la bola que logra penetrar en la superficie más suave del acero sin recubrimiento. Sin embargo, por más duro que sea, en cualquier sistema controlado de desgaste es normal que exista algún daño por rayado en el material contraparte.

El análisis de las micrografías SEM revela un daño mayor en el centro del contacto. El daño en la bola deslizada contra el sustrato de acero se generó por la presencia de partículas abrasivas, dejando una superficie surcada con adhesión de residuos de desgaste. De acuerdo con el mapeo químico de elementos (Figura 4.22 c,d) practicado en una imagen a mayor magnificación sobre la bola de alúmina para el ensayo en acero AISI O1 a 10 N de carga y 500 m de deslizamiento, la superficie es cubierta por una capa de óxido con material

transferido desde el sustrato de acero, especialmente Fe, como lo confirma el análisis EDS de la Figura 4.22e. La presencia de cobre se debe a la necesidad de metalizar la muestra para la examinación microscópica. Los resultados cuantitativos del análisis EDS revelaron 20.9% peso de Fe. La presencia de Fe y O es indicativo de una tribocapa en la superficie desgastada del acero, la cual puede funcionar como película lubricante [140]. Cuando se aumenta la carga normal a 10 N, la película de óxido mixto en la zona de contacto de la bola se fractura debido a la fuerza ejercida y a la dinámica del sistema, siendo parcialmente eliminada. La eliminación de la película triboquímica genera un desgaste más severo por el fenómeno de adhesión del metal expuesto.

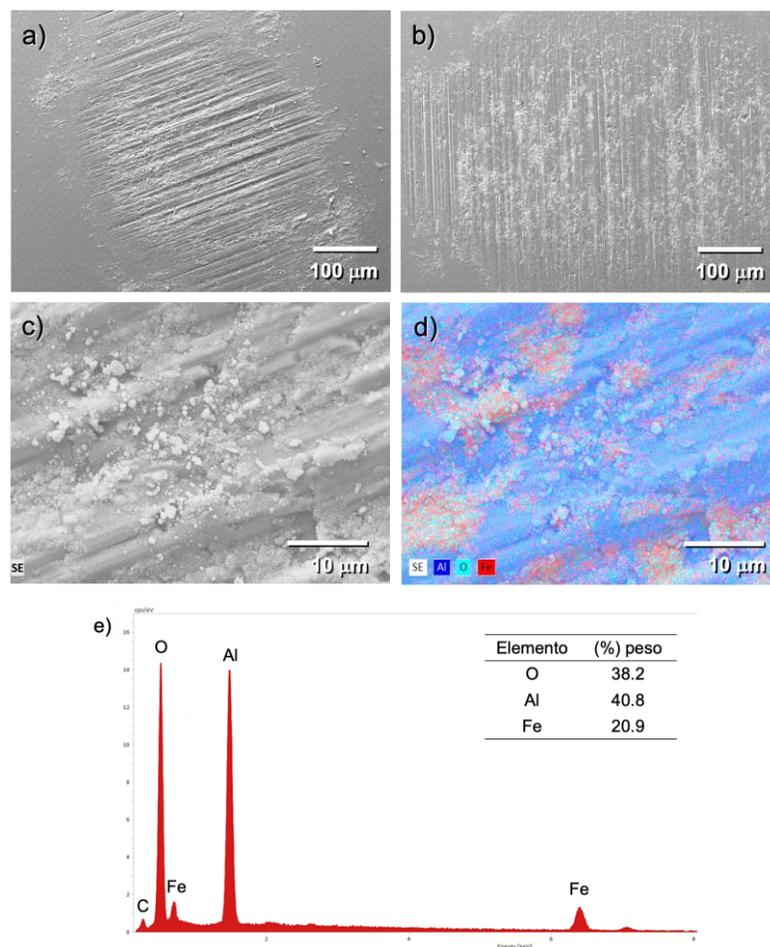


Figura 4.22 Contraparte de alúmina deslizada contra acero AISI O1. a) Carga 1 N. b) Carga 10 N. c-d) Mapeo químico y e) análisis EDS en muestra desgastada a 10 N y 500 m de deslizamiento.

La Figura 4.23 muestra las huellas de desgaste en las bolas de alúmina deslizadas contra los recubrimientos Ni–Co. Se observan superficies con un rayado alineado producto de la abrasión entre contrapartes. De manera similar a la contraparte deslizada contra acero, el área de contacto está en función de la carga y topografía de las superficies del par tribológico. A mayor carga aplicada se observa un incremento en el tamaño de las huellas, así como mayor rugosidad en el contacto y mayor volumen de material desplazado hacia el perímetro. Mucho del material acumulado en la periferia es material transferido desde el recubrimiento Ni–Co. De acuerdo con el mapeo de distribución de elementos y el análisis químico EDS realizado en una imagen a mayor magnificación (Figura 4.24), el residuo transferido es una mezcla de óxido que contiene Ni, Co y Al. Los resultados cuantitativos revelan presencia de 17.6% peso de Co y 28.9% de Ni. La tribocapa presente actúa como un mecanismo de lubricación [140], lo que da como resultado bajos coeficientes de fricción.

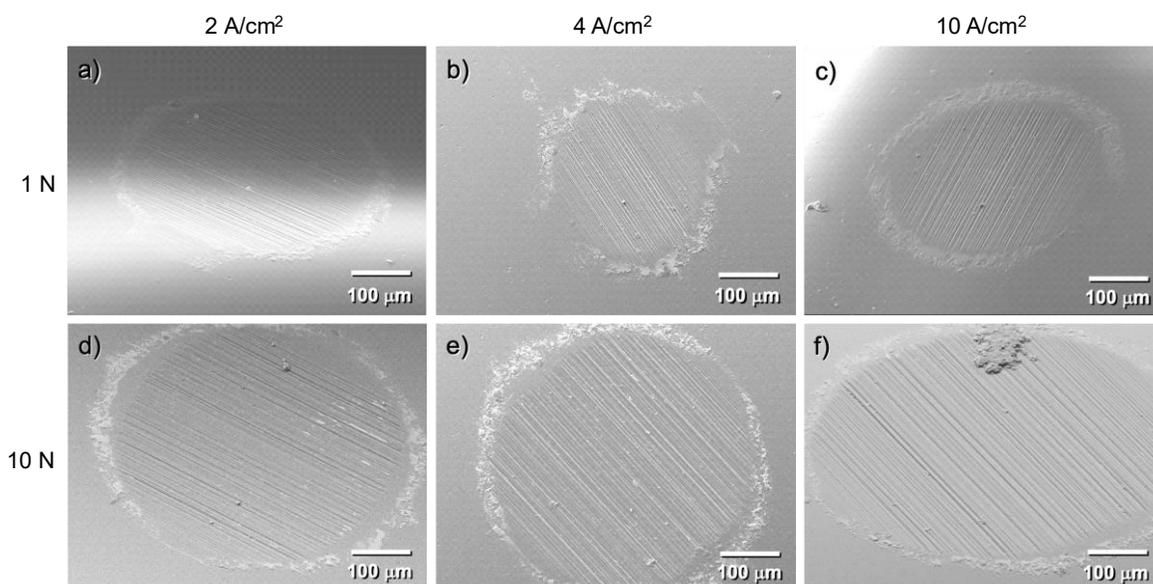


Figura 4.23 Superficies de desgaste de las contrapartes de alúmina deslizadas contra los recubrimientos Ni–Co. a) 1 N, 250 m. b) 1 N, 500 m. c) 1 N, 1000 m. d) 10 N, 1000 m. e) 10 N, 250 m. f) 10 N, 500 m.

En resumen, el desgaste de los recubrimientos Ni–Co es una función de la naturaleza del par tribológico. La evaluación de la contraparte de alúmina brinda información para explicar el comportamiento ante el desgaste de los recubrimientos y el acero base. Este tipo

de recubrimientos Ni–Co de elevada dureza disminuyen el coeficiente de fricción con respecto al obtenido con el acero base. Por tanto, la velocidad de desgaste de los recubrimientos disminuye, lo cual coincide con el comportamiento de Archard que predice que a mayor dureza mayor es la resistencia al desgaste.

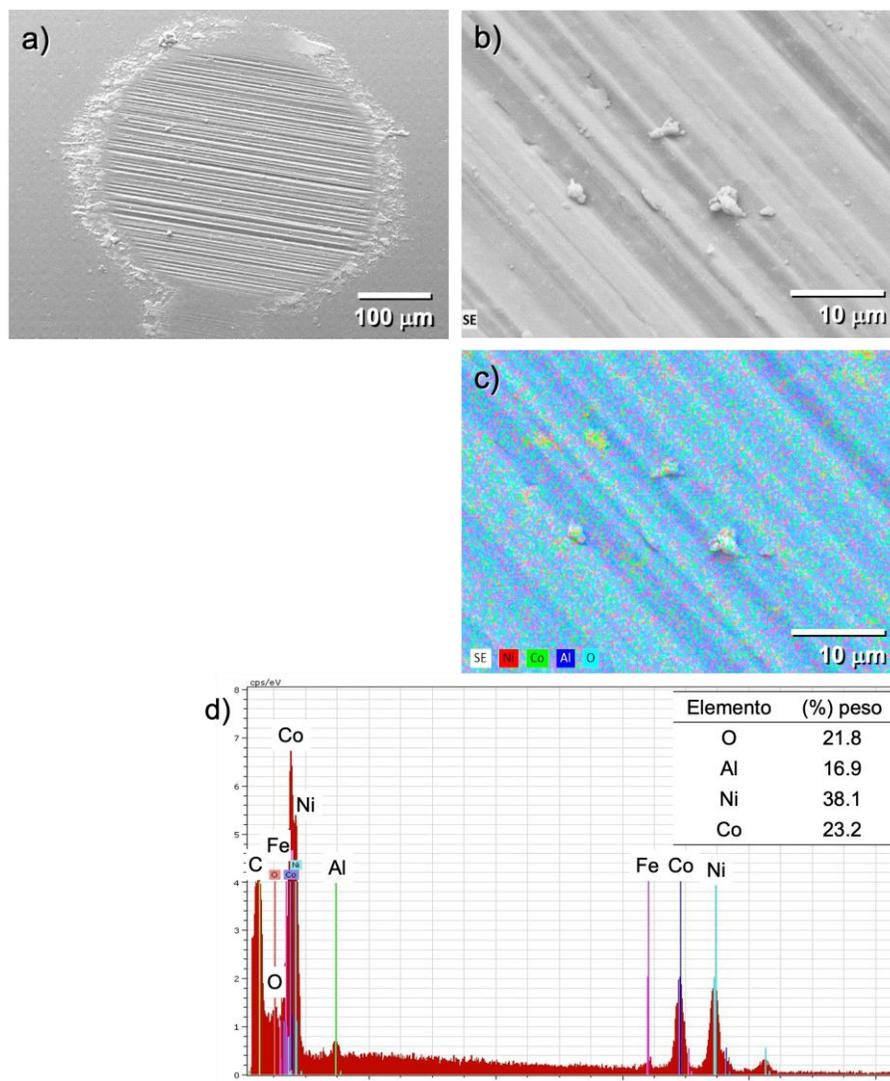


Figura 4.24 Superficie desgastada de la contraparte de alúmina. Ensayo a condiciones óptimas de 2 A/cm^2 (512.7 HV), 5 N, 500 m. a) y b) Detalles SEM. c) Mapeo químico. d) Análisis EDS.

La Figura 4.25 muestra las imágenes SEM, el mapeo de distribución de elementos y el análisis químico EDS de los residuos generados por el deslizamiento de la bola de alúmina contra las superficies de acero base (Figura 4.25a-b) y de recubrimiento Ni–Co (Figura 4.25c-d) a las condiciones de 10 N de carga y distancia de deslizamiento de 500 m. Los escombros

generados consisten en partículas irregulares desde 1 μm hasta hojuelas de 30 μm de longitud. Las partículas de morfología facetada actúan como abrasivos durante el deslizamiento.

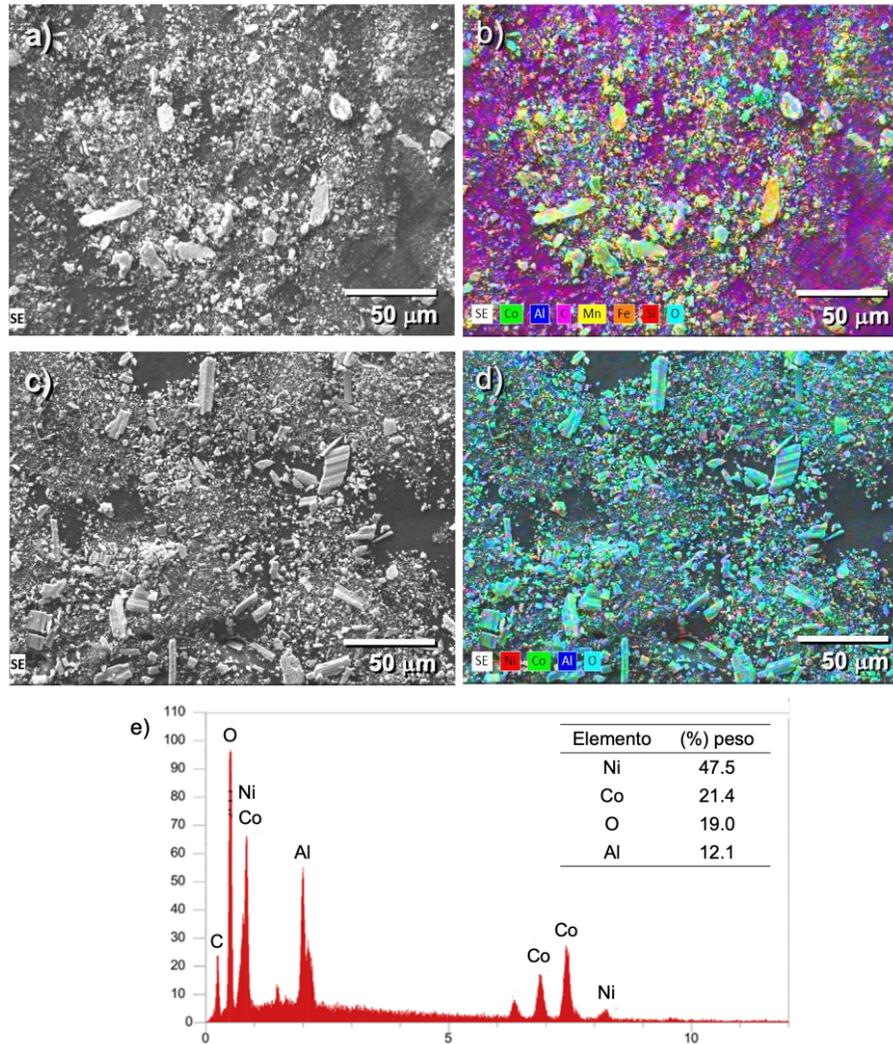


Figura 4.25 Micrografías SEM y mapeo elemental de los escombros desprendidos del par tribológico. a-b) Acero AISI O1. c-d) Recubrimiento Ni–Co. e) Análisis EDS de los escombros del contacto con el recubrimiento Ni–Co de la figura (c).

Se observa que en los escombros de desgaste del recubrimiento Ni–Co (Fig. 4.25b) hay más partículas grandes que las presentes en los escombros de la muestra de acero (Fig. 4.25a). La energía libre de formación para la reacción de oxidación del Fe en sus formas más

estables ($\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = -1,102.8 \text{ KJ/g}\cdot\text{mol}$, $\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = -814.7 \text{ KJ/g}\cdot\text{mol}$), es más negativa que las de la oxidación del Co ($\Delta G_{\text{CoO}} = -233.8 \text{ KJ/g}\cdot\text{mol}$, $\Delta G_{\text{Co}_3\text{O}_4} = -884.5 \text{ KJ/g}\cdot\text{mol}$) y del Ni ($\Delta G_{\text{NiO}} = -235.7 \text{ KJ/g}\cdot\text{mol}$)[141], lo que pudiera inferir una película más densa de los óxidos de hierro ya que según lo reportado por Sue y Troue [142] se ven favorecidas debido a que se logran alcanzar temperaturas instantáneas de 200°C hasta 400 °C. Sin embargo las investigaciones de la literatura no suelen reportar temperaturas de las superficies por el grado de error y dificultad que la lectura conlleva. Por otro lado, la dureza de los recubrimientos Ni-Co facilita la fractura de la película frágil de óxido formado en la superficie, especialmente a la carga máxima aplicada de 10 N. En el sustrato de acero sin recubrimiento hay mayor deformación plástica del material base, lo que amortigua el modo de fractura de la capa oxidada, generando láminas del óxido superficial, por lo que las superficies desnudas sufren un mayor desgaste por adhesión, mientras que en los recubrimientos binarios duros de Ni-Co la carga aplicada origina mayor fractura de los óxidos por delaminación.

El análisis EDS de la Figura 4.25e corresponde al análisis químico de los escombros del par tribológico formado con el recubrimiento Ni-Co. Del perfil cualitativo es evidente la presencia de fases oxidadas de Co y Ni, con reflexiones características de Al por la presencia de fragmentos rasgados de la bola de alúmina contraparte durante el proceso. El análisis cuantitativo revela en los óxidos una relación de Ni/Co (Ni/Co=2.22) que corresponde al contenido de estos elementos en la película binaria Ni-Co de la muestra desgastada (Ni/Co=2.3). Es decir, la cantidad de óxidos formados a partir de Ni y Co tiene una relación proporcional al contenido de los elementos en el recubrimiento. Como se mencionó, la presencia de Al se asocia con fragmentos desprendidos de óxido de aluminio por el rasgado que sufrieron las superficies de las bolas de alúmina contraparte durante el ensayo de desgaste, el cual se acumula en la masa de escombros recuperada.

Finalmente, la Figura 4.26 muestra imágenes de los perfiles de las huellas de desgaste en las muestras de acero AISI O1 y de los depósitos Ni-Co a las diferentes condiciones experimentales a partir de caracterización por perfilometría óptica. La Figura 4.26a corresponde a los perfiles topográficos de acero sin recubrir a la máxima carga y a las tres distancias de deslizamiento: 10 N 250 m, 10 N 500 m, 10 N 1000 m. Las Figuras 4.26b-d corresponden a las muestras desgastadas de recubrimiento Ni-Co de durezas D1 (513 HV),

D2 (534 HV) y D3 (563 HV), respectivamente, a la combinación de cargas y distancias de deslizamiento establecidas en la matriz L_9 del diseño Taguchi.

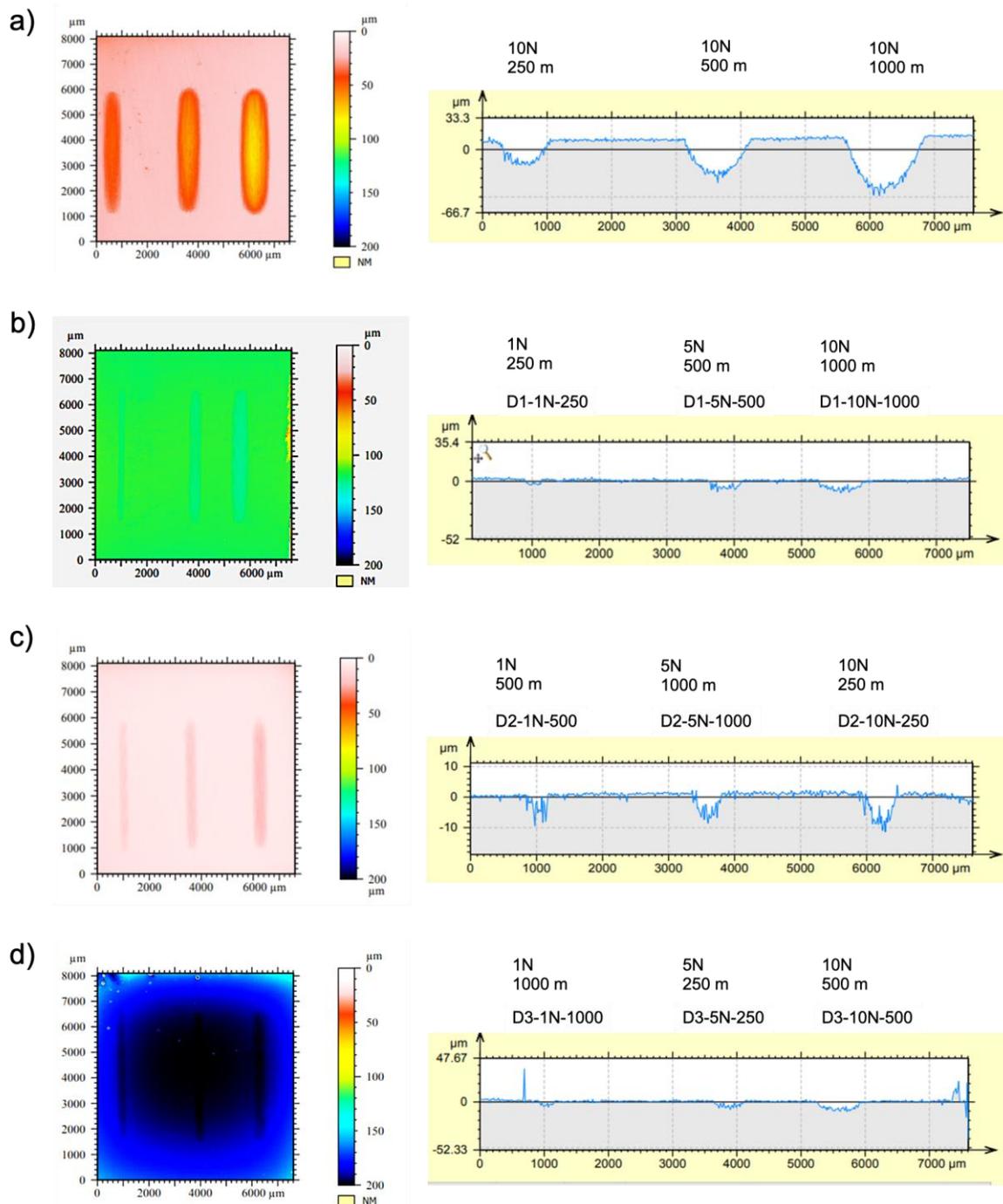


Figura 4.26 Perfiles de perfilometría de las muestras desgastadas de (a) acero base y los recubrimientos Ni–Co de dureza (b) D1=513 HV, (c) D2=534 HV y (d) D3=563 HV, a las diferentes condiciones de carga y distancia según el diseño de Taguchi.

La profundidad y el ancho de los surcos generados por abrasión en las muestras de acero AISI O1 sin recubrir fue mucho mayor que en las muestras recubiertas con los depósitos Ni-Co. El máximo deterioro en las muestras de acero fue a la carga de 10 N y 1000 m de distancia de deslizamiento, con un ancho de la huella de aproximadamente 1200 μm y una profundidad de 70 μm . Por el contrario, de acuerdo a los resultados de masa perdida por desgaste de la Figura 4.18, el recubrimiento Ni-Co con mayor volumen desprendido fue aquel de dureza 534 HV a las condiciones de carga de 5 N y 1000 m de distancia de deslizamiento (D2-5N-1000), generando un ancho del surco de aproximadamente 400 μm y 8 μm de profundidad.

Los perfiles obtenidos de los depósitos Ni-Co en todas las condiciones ensayadas muestran en la periferia de la huella una línea base áspera por la rugosidad de los depósitos aplicados. Los surcos son resultado del fenómeno de desgaste con la contraparte de alúmina que provoca desprendimiento y fragmentación de la tribopelícula de óxidos formada generando desgaste abrasivo de tres cuerpos como se evidenció del análisis de los sustratos por microscopia electrónica de barrido. La irregularidad de la superficie al interior de los surcos es un indicativo de la adhesión de material desde la superficie de los recubrimientos hacia la contraparte de alúmina, formando una capa que modifica el comportamiento al desgaste. Al respecto, la literatura cita la formación de tribopelículas de óxidos que, en conjunto con los residuos del desgaste, actúan como un tercer cuerpo en el sistema tribológico, por lo que habitualmente a mayor carga el desgaste resulta mayor [79, 122].

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Se logró la deposición uniforme y homogénea de películas binarias de Ni–Co sobre sustratos de acero AISI O1 a través de una técnica de electrodeposición empleando sales precursoras de $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a densidades de corriente de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 .
- El contenido de níquel incrementa con la densidad de corriente durante la deposición de las películas de Ni–Co, obteniendo valores de 55.3%, 55.5% y 69.7% peso de Ni.
- Estudios por difracción de rayos-X indican que los recubrimientos consisten en aleaciones cristalinas de Ni–Co de estructura cúbica centrada en las caras que cristalizan preferentemente en los planos compactos (111). El tamaño de cristalito de los recubrimientos no muestra cambios significativos con el aumento de la densidad de corriente, generando tamaños de 17 nm, 16.7 nm y 18 nm.
- La examinación microscópica revela que la rugosidad de los recubrimientos Ni–Co incrementa con la densidad de corriente. A baja corriente la reducción de iones metálicos tiene preferencia sobre la reacción de evolución de H_2 , lo que disminuye imperfecciones de superficie. La rugosidad superficial Ra de los depósitos es de $0.18 \mu\text{m}$, $0.39 \mu\text{m}$ y $1.11 \mu\text{m}$, para densidades de corriente de 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 , respectivamente.
- La aplicación de los recubrimientos Ni–Co aumenta en más de 100% la dureza superficial respecto al acero base AISI O1. A mayor contenido de Ni en el depósito, mayor es la microdureza, logrando recubrimientos de dureza 513 HV, 534 HV y 563 HV.
- Los ensayos de desgaste recíproco en seco con bola de alúmina como contraparte registran valores de COF para los depósitos Ni–Co de 0.45 a 0.75 según su composición química. Independiente de la distancia total de deslizamiento y la dureza de los recubrimientos, el COF siempre es mayor para las muestras ensayadas a la carga mínima de 1 N, observando el menor COF en las muestras a carga de 10 N donde la aplicación de mayor carga disminuye la rugosidad de las muestras y fomenta la formación de películas de óxido lubricante en la interface de contacto.

- El diseño de Taguchi resulta en un instrumento útil para abreviar el número de experimentos en la evaluación de la resistencia al desgaste. De la matriz ortogonal L_9 de Taguchi y del análisis estadístico ANOVA se obtiene que, a la velocidad de deslizamiento constante de 1.8 m/min, el factor que más contribuye sobre el desgaste de los recubrimientos Ni–Co es la carga aplicada (N) con un 47.2%, seguido de la densidad de corriente (A/cm^2) que contribuye con 36.6%, pues es el factor que determina las características microestructurales y de dureza de los recubrimientos. Finalmente en tercer grado de contribución, la distancia de deslizamiento (m) con 16.2%.
- Según el diseño de Taguchi la condición óptima para una menor tasa de desgaste de los depósitos Ni–Co que cumple con la regla “menor es mejor” es la combinación de factores A1B2C2, que corresponde a una densidad de corriente de 2 A/cm^2 , carga de 5 N y distancia de deslizamiento de 500 m, obteniendo el menor coeficiente de Archard de $1.865 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/N \cdot m$ para la dureza de recubrimiento más baja de 513 HV.
- Tomando como referencia que los sustratos de acero AISI O1 presentan valores de coeficiente de desgaste de $4.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/N \cdot m$ a las condiciones de 250 m y 1 N; de $3.06 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/N \cdot m$ a las condiciones de 500 m y 5 N; y de $1.82 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/N \cdot m$ a las condiciones de 1000 m y 10 N, exhibiendo un mecanismo de desgaste abrasivo–adhesivo; los recubrimientos Ni–Co disminuyen la tasa de desgaste hasta en dos órdenes de magnitud.
- De la conducta del COF respecto a los parámetros experimentales y de las características químicas y morfológicas de las huellas de desgaste, del material transferido a la bola contraparte de alúmina y de los escombros generados, se corrobora que los mecanismos de desgaste que predominan en el desgaste en seco recíprocante de los depósitos Ni–Co son abrasión, adhesión y reacción triboquímica.

Cumplimiento de metas científicas

Metas científicas:

Meta 1.

Obtener recubrimientos nanoestructurados compactos de Ni-Co con contenido de 16% a 38% de Co por deposición electroquímica, a efecto de cumplir con una relación química que permita incrementar la dureza y mejorar la conducta de degradación física respecto al sustrato base de acero AISI O1.

Meta 2.

Disminuir la tasa de desgaste en seco del acero AISI O1 al menos en un 20% volumen en un arreglo reciprocante bola sobre plano con contraparte de bola de alúmina, mediante la aplicación del recubrimiento binario Ni-Co en un orden de magnitud, así como lograr con el recubrimiento una reducción total del volumen perdido de material, por efecto de desgaste, mayor al 50% del registrado en el sustrato de acero AISI O1 sin recubrir.

Cumplimiento de las metas:

Meta 1. Se cumplió con la obtención de recubrimientos nanoestructurados de Ni-Co con un tamaño de cristalito que oscila entre los 170 nm y 180 nm, además de ser completamente cristalinos de estructura (fcc).

Adecuando lo experimental en cuanto al rango de valores de densidad de corriente aplicada en la síntesis de recubrimientos de Ni-Co a diferencia de todos los empleados en la literatura, implementando la metodología Taguchi se eligieron 3 valores 2 A/cm^2 , 4 A/cm^2 y 10 A/cm^2 los cuales influyen en la composición química del depósito y como resultado se modificó el margen para el contenido de Co en dichos recubrimientos, que rondaron entre 30.3% Co y 44.7% Co lo cual se encuentra muy cercano de la meta planteada antes del diseño de experimentos.

Meta 2. Se cumplió en porcentajes mayores a lo esperado ya que para los experimentos realizados a los sustratos de Acero AISI O1 sin recubrir, se obtuvieron valores de coeficiente de Archard superiores a $2.0\text{E-}4 \text{ mm}^3/\text{Nm}$ y para los recubrimientos binarios de Ni-Co se

lograron valores de coeficiente de Archard de $1.8E-6 \text{ mm}^3/\text{Nm}$, lo cual indica una reducción en dos órdenes de magnitud y disminución de la tasa de desgaste de más del 60%.

ANEXO A

METODOLOGIA TAGUCHI

El diseño de experimentos (DOE) permite generar conocimiento sobre un proceso a través de pruebas planificadas, que de manera conjunta con técnicas estadísticas y herramientas de ingeniería, proporciona el conocimiento para comprender situaciones complejas de causa-efecto. En el proceso intervienen variables controlables, variables no controlables y variable de respuesta (Figura A.1) [143].

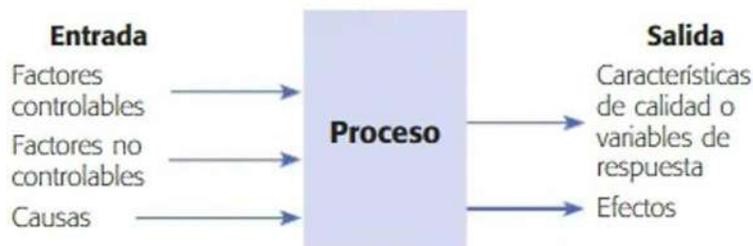


Figura A.1 Variables de un proceso [143].

Se distinguen cuatro tipos de factores y/o variables que afectan la dispersión de valores de un producto, que de manea gráfica se ilustran en la Figura A.2.

- I. Afectan a la media y la variabilidad,
- II. Afectan sólo a la variabilidad,
- III. Afectan sólo a la media,
- IV. No afectan la media ni la variabilidad.

El método Taguchi simplifica el DOE tradicional y estudia la influencia que tienen los factores, tanto controlables como de ruido, en la respuesta promedio y en su variación. Requiere de pocos experimentos en comparación con las pruebas que se realizan de prueba y error. La metodología se centra en tres conceptos: robustez, pérdida de calidad, y diseño

de experimentos. Un diseño robusto es un experimento en el cual existen factores de ruido, considerados de manera explícita o implícita, cuyo efecto se pretende minimizar de forma indirecta a fin de encontrar la combinación de niveles de los factores de proceso que sí se pueden controlar, y en donde el efecto de dichos factores de ruido es mínimo.

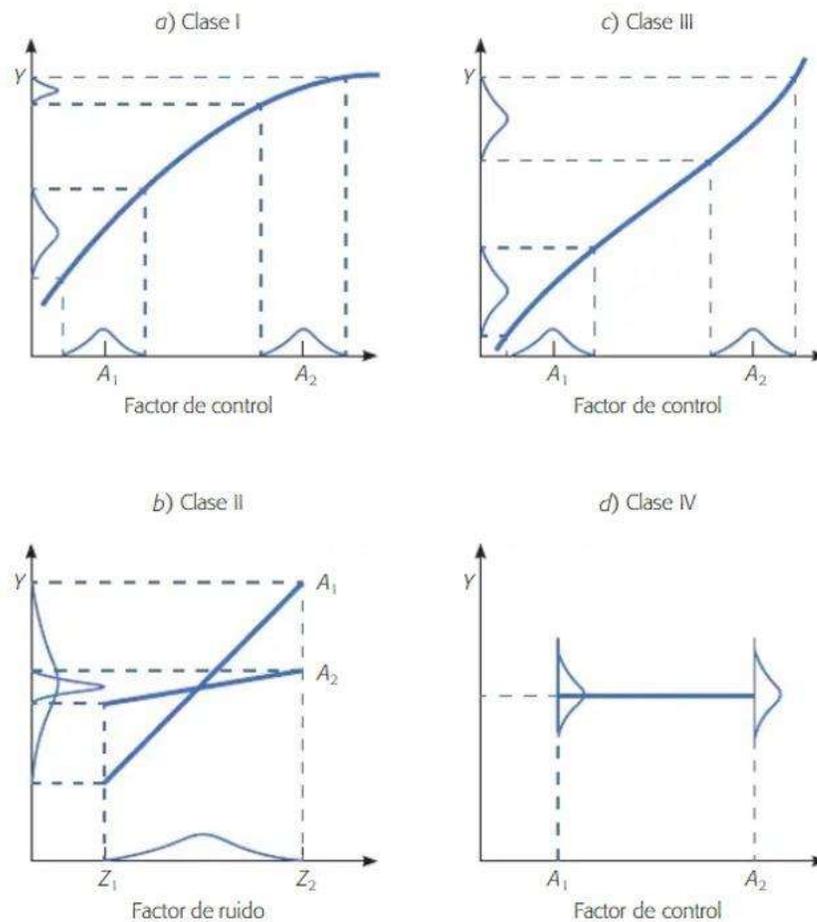


Figura A.2 Tipos de factores en un proceso [143].

Taguchi se basa en un conjunto de matrices que definen diseños ortogonales (OA), es decir, sus columnas son ortogonales. Los arreglos son diseños factoriales completos, fraccionados o mixtos, dependiendo del número de factores a estudiar. Por ejemplo, para un diseño factorial (3^4) se tiene una matriz ortogonal L_9 , en donde solo se requieren nueve pruebas para observar la relación entre ellas y con la señal de respuesta. El número 3 representa el número de niveles para cada factor, y el 4 corresponde al número de factores que se toman en cuenta. Taguchi utiliza los valores 1, 2 y 3 para denotar los niveles bajo y alto, respectivamente. La Tabla A.1 ejemplifica las columnas ortogonales del diseño L_9 . Una

vez que se tiene el arreglo ortogonal, se definen los parámetros y sus niveles, como muestra la Tabla A.2.

Tabla A.1 Arreglo ortogonal L₉ de metodología Taguchi

Experimento	Factores			
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

Tabla A.2 Factores seleccionados y niveles del arreglo ortogonal L₉

Factor	Descripción	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
A				
B				
C				
D				

La experimentación se realiza con cada factor de diseño de la Tabla A.2. Para cada combinación de factores de diseño se tienen nueve resultados experimentales y a partir de ellos puede calcularse el valor medio de la respuesta (MSD) y la relación de la señal-ruido S/R en cada una de las combinaciones, como muestra la Tabla A.3.

Tabla A.3 Arreglo L₉, valor medio de la respuesta (MSD) y señal ruido (S/R) [144]

Experimento	A	B	C	D	MSD	S/R
1	1	1	1	1		
2	1	2	2	2		
3	1	3	3	3		
4	2	1	2	3		
5	2	2	3	1		
6	2	3	1	2		
7	3	1	3	2		
8	3	2	1	3		
9	3	3	2	1		

Dependiendo del objetivo, Taguchi define tres formas de desviación de las medias cuadráticas (MSD) con el estadístico razón (S/R): 1) valor-nominal-es-mejor; 2) mientras más grande mejor; 3) mientras más pequeña mejor. La razón S/R es un valor característico de desempeño de cada experimento que se busca maximizar para obtener las condiciones de operación más robustas. Las ecuaciones de los tres tipos de razón (S/R) son [145]:

Caso 1) valor nominal es mejor

$$\frac{S}{R} = 10 \log \frac{y^2}{s^2} \quad (\text{Ec. A1})$$

Caso 2) mientras más grande mejor

$$\frac{S}{R} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right] \quad (\text{Ec. A2})$$

Caso 3) mientras más pequeño mejor

$$\frac{S}{R} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right] \quad (\text{Ec. A3})$$

donde:

y_i , es el valor de respuesta, i

n , es el número de replicas.

Los valores *MSD* se calculan con la siguiente fórmula:

$$MSD_{f,1} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{S}{R} \right)_{f,1} \quad (\text{Ec. A4})$$

La optimización del proceso se lleva a cabo en dos pasos:

- a. Se determinan los factores controlables que tienen efecto sobre la razón S/R, de acuerdo con el tipo seleccionado. Se definen las condiciones de operación más robustas, las cuales maximizan el valor de la respuesta S/R a partir de las gráficas de efectos. Las gráficas de efectos muestran cómo cada factor afecta la característica de respuesta (relación S/R, medias, pendientes, desviaciones estándar). Existe un efecto principal cuando diferentes niveles de un factor afectan la característica de forma diferente. Por ejemplo, en el gráfico de la Figura A.3, para cada factor hay dos niveles. Se puede descubrir que un nivel aumenta la media en comparación con el otro. Esta diferencia es un efecto principal.

b. Finalmente, se realiza el análisis para la media. Los factores que sólo afectan a la media se utilizan como factores de ajuste para llevar a ésta a su valor objetivo. Como ejemplo, la Tabla A.4 presenta los valores promedio de la señal de ruido (S/R) para cada uno de los factores que se involucran en la respuesta tribológica (A, B y C) de los recubrimientos investigados.

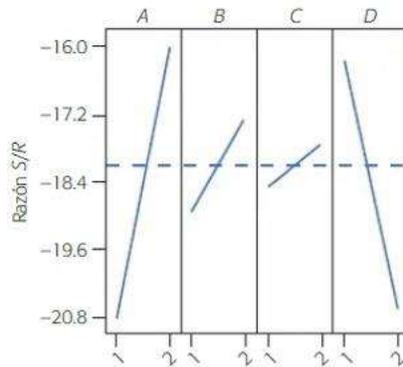


Figura A.3 Gráficas de efectos para la variable S/R [143].

Tabla A.4 Efecto de los parámetros de proceso en base a la señal de ruido S/R

Nivel	Factores		
	A	B	C
1	106.653944	96.9253474	96.3037896
2	95.6802424	100.953713	97.9629569
3	97.6920098	104.147136	103.75945
Efecto	10.97	7.22	5.79
Rango	1	2	3

ANEXO B

ANALISIS DE VARIANZA ANOVA

El objetivo del análisis de varianza (ANOVA) es probar la hipótesis de igualdad de los tratamientos con respecto a la media de la correspondiente variable de respuesta. La técnica separa la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento. Por lo tanto, la hipótesis nula del análisis de la varianza es que las medias de todos los grupos analizados son iguales. Mientras que la hipótesis alternativa sostiene que al menos una de las medias es diferente [143].

Modelo de los datos:

$$\begin{cases} H_0: \mu_1 = \mu_2 \dots = \mu_k = \mu \\ H_1: \exists \mu_i \neq \mu \quad i = 1, 2, \dots, k \end{cases}$$

El cual se puede escribir en forma equivalente como:

$$H_0: t_1 = t_2 = \dots = t_K = 0$$

$$H_A: t_i \neq 0 \text{ para algún } i$$

donde τ_i es el efecto del tratamiento i sobre la variable de respuesta.

Para probar la hipótesis dada por las relaciones anteriores mediante la técnica de ANOVA, hay que descomponer la variabilidad total de los datos en sus dos componentes: la variabilidad debida a tratamientos y la que corresponde al error aleatorio. Las fórmulas empleadas en el análisis de la varianza ANOVA se resume en la Tabla B.1 [143]. Estos cálculos pueden hacerse de manera manual o mediante el uso de programas especializados. Casi cualquier *software estadístico* incluye procedimientos para realizar análisis de varianza, comparar tratamientos y hacer análisis relacionados. Entre ellos están Statgraphics, minitab, Excel, SSPS, entre otros. En términos generales, en una columna se registra el código para cada tratamiento corrido y en otra columna se registran los valores correspondientes obtenidos de respuesta.

Tabla B.1 Fórmulas empleadas en el análisis de la varianza ANOVA

<i>FV</i>	<i>SC</i>	<i>GL</i>	<i>CM</i>	F_0	Valor- <i>p</i>
Tratamientos	$SC_{TRAT} = \sum_{i=1}^k \frac{Y_i^2}{n_i} - \frac{Y_{..}^2}{N}$	$k - 1$	$CM_{TRAT} = \frac{SC_{TRAT}}{k - 1}$	$\frac{CM_{TRAT}}{CM_E}$	$P(F > F_0)$
Error	$SC_E = SC_T - SC_{TRAT}$	$N - k$	$CM_E = \frac{SC_E}{N - k}$		
Total	$SC_T = \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}^2 - \frac{Y_{..}^2}{N}$	$N - 1$			

donde:

- Una medida de la variabilidad total es la *suma total de cuadrados* SC_T , SC_E .
- Las sumas de cuadrados divididas entre sus respectivos grados de libertad son los cuadrados medios CM_T , CM_E .
- Valor estadístico de prueba F_0 .
- GL grados de libertad.
- Valor-*p*: significancia observada.

ANEXO C

CÁLCULO DE CONCENTRACIÓN FINAL

El factor de dilución (FD) es un número que indica las veces que debe diluirse una solución para obtener una de menor concentración. La solución puede tener disuelto ya sea un soluto sólido, líquido o gaseoso. Por lo tanto, su concentración depende del número de partículas del soluto y del volumen total V.

Tomando en consideración que en una dilución la masa del soluto permanece constante, se tiene que:

$$m_i = m_f \quad (1)$$

Donde: m_i = masa del soluto inicial (en la solución concentrada)

m_f = masa del soluto final (en la solución diluida).

De la ecuación:

$$C_c = (C_d * V_d * FD) / g_c \quad (2)$$

Donde:

g_c = gramos de soluto en solución concentrada

C_c = Concentración de solución concentrada

C_d = concentración de solución diluida

FD = factor de dilución

Sustituyendo ec 1 en ec 2

Tenemos:

$$C_c = (g_l * FD) / g_c$$

$$C_c = (g_l / g_c) * FD$$

La concentración está en función de g_l / g_c

Análisis dimensional:

$$(g_l / g_c) = g_l / g_c * FD \quad FD = \text{número adimensional} \quad FD = V_d / V_c$$

REFERENCIAS

1. Matthews, A, Franklin S, and Holmberg K. *Tribological coatings: Contact mechanisms and selection*. **Journal of Physics D: Applied Physics**, 54-63, 2007.
2. Nichols, M., *Waterborne coatings: continuing innovations*. **Journal of Coatings Technology and Research**, 2014. 109-109. 2014.
3. Brenner A, *Electrodeposition of Alloys Vol. 1 and 2*. Academic Press, New York, 1963.
4. Sagaró R, Suárez R, Rodríguez C, *Evaluación de aleaciones base níquel en sistemas tribocorrosivos*. **Ingenierías Vol.X**. 67-75, 2007.
5. ASTM G-99 International Standard, USA 2010.
6. Wang, X.; Zhao, Z.; Chen, J.; Zhou, X.; Zong, Y. *Microstructure, Wear and Corrosion Behaviors of Electrodeposited Ni-Diamond Micro-Composite Coatings*. **Coatings 12**, 1391, 2022.
7. Roberge P R. *Corrosion Engineering principles and practice*. The McGraw-Hill Companies, United States of America, 2008.
8. Wang L, Gao Y, Xue Q and Hui, *Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni-Co alloy deposits*. **Applied Surface Science**, 326-332. 2005.
9. Costa J M. *Fundamentos de Electrodica Cinetica Electroquimica y sus Aplicaciones*. Alhambra Madrid, 1981.
10. Yadav H M, Kim D Y, Chavan T P, Thorat N D, Ramesh S and Bathula C D, *Metal Oxide Based Composites Synthesis And Characterization, Advances And Characterizations In Metal Oxides*, 57-96, 2022.
11. Bard J. Faulkner R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley, New York, 2000.
12. Julve E. *Electrodeposición de Metales Fundamentos Operaciones e Instalaciones*. Autor Editor, Barcelona, 2000.
13. Vaamonde A, Damborenea J, y González J, *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Editorial CSIC - CSIC Press, 2001
14. Jamil Z, Ruiz E, and Brandon N, *Nickel electrodeposition on silver for the development of solid oxide fuel cell anodes and catalytic membranes*. **Journal of The Electrochemical Society 164**, D210, 2017.
15. Mantell C L. *Ingeniería Electroquímica "Información exhaustiva de la Teoría y Práctica de los Procesos Electroquímicos Industriales de sus aplicaciones y productos"*. Reverté, Barcelona, 1980.
16. Alradadi R M and Ibrahim M A M, *Nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition Part I: Cathodic current efficiency, alloy composition, polarization behavior and throwing power*. **Korean Journal of Chemical Engineering 37**, 1599-1608, 2020.
17. Davis J R. *Nickel, cobalt, and their alloys*, **ASM International**, 2000.
18. Qiao G, Jing T, Wang N, Gao Y, Zhao X, Zhou J and Wang W, *High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys*. **Electrochimica Acta 51**, 85- 92, 2005.
19. Predel B, *Co-Ni (Cobalt-nickel)*, in: *Ca-Cd-Co-Zr*, **Springer**, 1-5, 2012.

20. Shozib I A, Ahmad A, Rahaman M S A, Abdul A M, Azad M, Beheshti M and Taufiqurrahmad I, *Modelling and optimization of microhardness of electroless Ni–P–TiO₂ composite coating based on machine learning approaches and RSM*. **Journal of Materials Research and Technology** **12**, 1010-1025, 2021.
21. Kumar S, Gosh S, Bhotra L S, Namdeo N, Harichandra S, Ashok M, Ram R and Goli R, *Tribology in Industry Design of Experiment with Tribological Performance Analysis of Electroless Nano-composite Ni-P-SiC Coating for Conveyors*. **Tribology in Industry** **44**, 707-718, 2022.
22. Bahadormanesh B, Dolati A, and Ahmadi M, *Electrodeposition and characterization of Ni–Co/SiC nanocomposite coatings*. **Journal of Alloys and Compounds** **509**, 9406-9412, 2011.
23. Zheng X, Chen X, Gu F, Liu Y and Lee D, *Characterization of electrodeposited Ni–Fe–SiC alloys for microelectromechanical applications*. **Journal of Vacuum Science & Technology B** **28**, 1097-1099, 2010.
24. Ramalho A, and Miranda J, *Friction and wear of electroless NiP and NiP+PTFE coatings*. **Wear** **259**, 828-834, 2005.
25. Zhao Q, and Liu Y, *Electroless Ni–Cu–P–PTFE composite coatings and their anticorrosion properties*. **Surface and Coatings Technology** **200**, 2510-2514, 2005.
26. Cârâc G, and Ispas A, *Effect of nano-Al₂O₃ particles and of the Co concentration on the corrosion behavior of electrodeposited Ni–Co alloys*. **Journal of Solid State Electrochemistry** **16**, 3457-3465, 2012.
27. El-Feky H, Nagem M, Roy S, Helad N and Baraka A, *Electrodeposited Ni and Ni-Co alloys using cysteine and conventional ultrasound waves*. **Science China Chemistry** **56**, 1446-1454, 2013.
28. Chai Z, and Jiang C, *Electrochemical/chemical growth of porous (Ni, Co, Cu)(OH)₂ as an electrode material: Ternary Ni-Co-Cu nanocrystalline films corroded in neutral salt spray*. **Electrochimica Acta** **294**, 11-21, 2019.
29. Al Raddadi R, *Cathodic codeposition of nickel-cobalt alloy coatings from acidic glycine complex baths*. **Master's Thesis**, Taibah University, KSA, Medina, Saudi Arabia, 2014.
30. INCO, *Nickel Electroforming*. 1991.
31. Davalos C, Ruiz H, Mendez A and Lopez J R, *Study of the Role of Boric Acid During the Electrochemical Deposition of Ni in a Sulfamate Bath*. **International Journal of Electrochemical Science** **8**, 9785-9800, 2013.
32. Vijayakumar J, Mohan S, Anand S, Suseendiran S R and Pavithra S, *Electrodeposition of Ni–Co–Sn alloy from choline chloride-based deep eutectic solvent and characterization as cathode for hydrogen evolution in alkaline solution*. **International Journal of Hydrogen Energy** **38**, 10208-10214, 2013.
33. Tian L, Xu J, and Xiao S, *The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition*. **Vacuum** **86**, 27-33, 2011.
34. Omar I, Aziz M, and Emran K, *Part I: Ni-Co alloy foils electrodeposited using ionic liquids*. **Arabian Journal of Chemistry** **13**, 7707-7719, 2020.
35. Mareci D, Nemtoi G, Aelenei N, & Bocanu C, (2005). The electrochemical behaviour of various non-precious Ni and Co based alloys in artificial saliva. **European cells & materials** **10**, 1–7, 2005.
36. Loto C A, *Electrodeposition of zinc from acid based solutions: a review and experimental study*, **Asian Journal of Applied Sciences**, 314-326, 2012.

37. Alesary H F, Cihangir S, Ballantyne A D, Harris R C, Weston D P, Abbott A P and Ryder K S, *Influence of additives on the electrodeposition of zinc from a deep eutectic solvent*. **Electrochimica Acta** **304**, 118-130, 2019.
38. Omar E, *Effect of Organic Additives on Zinc Electrodeposition from Acidic Sulfate Bath*, **MS thesis**, Taibah University, Faculty of Science, 2012.
39. Hashemi A B, Kasiri G, and La Mantia F, *The effect of polyethyleneimine as an electrolyte additive on zinc electrodeposition mechanism in aqueous zinc-ion batteries*. **Electrochimica Acta** **258**, 703-708, 2017.
40. Ji X, Yan C, Duan H and Luo C, *Effect of phosphorous content on the microstructure and erosion–corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co-Fe-P coatings*. **Surface and Coatings Technology** **302**, 208-214, 2016.
41. Zamani M, Amadeh A, and Baghal S L, *Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni–Co alloy*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China** **26**, 484-491, 2016.
42. Lupi C, Dell’Era A, and Pasquali M, *Effectiveness of sodium citrate on electrodeposition process of NiCoW alloys for hydrogen evolution reaction*. **International Journal of Hydrogen Energy** **42**, 28766-28776, 2017.
43. Mohanty U S, Tripathy B C, Singh P and Das S C, *Effect of Cd²⁺ on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations*. **Journal of Electroanalytical Chemistry** **526**, 63-68, 2002.
44. Zhu Y L, Katayama Y, and Miura T, *Effects of acetone and thiourea on electrodeposition of Ni from a hydrophobic ionic liquid*. **Electrochimica Acta** **85**, 622-627, 2012.
45. Ibrahim M A, and Omar E M, *Synergistic effect of ninhydrin and iodide ions during electrodeposition of zinc at steel electrodes*. **Surface and Coatings Technology** **226**, 7-16, 2013.
46. Qibo Z. and Yixin H, *Ionic liquids as electrodeposition additives and corrosion inhibitors*. **Ionic Liquids, Progress and Developments in**, 135, 2017.
47. Epelboin I, Gabrielli C, Keddam M and Takenouti H, *The Study of the Passivation Process by the Electrode Impedance Analysis*, in *Electrochemical Materials Science*, J.O.M. Bockris, et al., Editors, Springer US: Boston, 151-192, 1981.
48. Agrisuelas J, Gregori J, Giménes D, Gonzales R, Peña M P, Vicente E. *Sobre la impedancia faradéica de la disolución electroquímica del níquel*. **Revista de Metalurgia Madrid Vol Extr.** 265-268, 2005.
49. Vazquez J, Lara RH, Romero I, Almazan M, Lartundo L. *The influence of Ni (II) and Co (II) adsorptions in the anomalous behavior of Co-Ni alloys: density functional theory and experimental studies*. **Chemistry**, 1826–1834, 2017.
50. Zech N, Landolt D, *Anomalous Codeposition of Iron Group Metals: I. Experimental Results*, **Journal of the Electrochemical Society** **146**, 2886-2891, 1999.
51. Chung C K, Chang W, *4th International Conference on Technological Advances of Thin Films and Surface Coatings*, **Thin Solid Films** **517**, 4800-4804, 2009.
52. Schlesinger M and Paunovic M, *Modern Electroplating: Fifth Edition*. John Wiley & Sons, 79-114, 2011.
53. Jinlong L, Tongxiang L, and Chen W, *Effect of electrodeposition temperature on grain orientation and corrosion resistance of nanocrystalline pure nickel*. **Journal of Solid State Chemistry**, 109-114, 2016.

54. Tomachuk C R, & Di Sarli A R, *Influencia de los parámetros de deposición en la composición de recubrimientos de ZnCo*. **Ciencia E Ingeniería Neogranadina**, 23–32, 2010.
55. Kamel M, *Anomalous codeposition of Co-Ni: Alloys from gluconate baths*, **Journal of Applied Electrochemistry** **37**, 483-489, 2007.
56. Alejo D, León C A, Aguila E A and Bedolla J E, *Effect of Current Density on the Microstructure and Adhesion of Ni-Co/Al₂O₃ Composite Coatings*. **Materials Research Society symposia proceedings** **1820**, 1-6, 2016.
57. Seo M H, Kim D J and Kim J S, *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** **489**, 122-129, 2005.
58. Oriňáková R, Oriňák A, Vering G, Talian I, Smith R M and Arlinghaus H, *Influence of pH on the electrolytic deposition of Ni-Co films*. **Thin Solid Films** **516**, 3045-3050, 2008.
59. Paunovic M, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, John Wiley & Sons, 2006.
60. Bai A and Hu C, *Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits*. **Materials Chemistry and Physics** **79**, 49-57, 2003.
61. Abdel H H Z, *Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film*, **Surface and Coatings Technology**, 37-45, 2012.
62. Qiao X, Zhao W and Li D, *Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings*, **Electrochimica Acta** **1 vol. 89**, 771–777, 2013.
63. Meshram A P, Gupta A, and Srivastava C, *Effect of electrodeposition temperature on texture, strain, grain boundary constitution and corrosion behavior of Ni-P coatings with low phosphorous content*. **Materialia** **22**, 101-413, 2022.
64. Nazeer A and Madkour M, *Potential use of smart coatings for corrosion protection of metals and alloys: A review*. **Journal of Molecular Liquids** **253**, 11-22, 2018.
65. Tan Y J and Lim K Y, *Understanding and improving the uniformity of electrodeposition*, **Surface Coatings Technology** **vol. 167**, 255-262, 2003.
66. Leith S D and Schwartz D T, *High-rate through-mold electrodeposition of thick (>200 μm) NiFe MEMS components with uniform composition*, **Journal Microelectromechanical Systems** **vol. 8**, 384-392, 1999.
67. Malone G A and Winkelman D M, *High Performance Alloy Electroforming. Final Report*, **Bell Aerospace Textron**, Buffalo, NY (USA), N-89-16041; NASA-CR-183562; NAS-1.26:183562; BAT-8874-927001, 1989.
68. Safranek W H, *The Properties of electrodeposited metals and alloys: a handbook*, Ed. American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1986.
69. El Rehim S S A, Ibrahim M A M and Dankeria M M, *Electrodeposition of Cobalt from Gluconate Electrolyte*, **Journal Applied Electrochemistry** **32**, 1019-1027, 2002.
70. Bhushan B, *Introduction to tribology*, John Wiley & Sons, 2013.
71. Davis J R, *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. **ASM International**, 2001.
72. Kumar S, Rani P, Patnaik A, Pradan A K and Kumar V, *Effect of cobalt content on wear behaviour of Al_{0.4}FeCrNiCox (x = 0, 0.25, 0.5, 1.0 mol) high entropy alloys tested under demineralised water with and without 3.5% NaCl solution*. **Materials Research Express** **6**, 865. 2019.

73. Chandrashekar M, and Sreenivasa K V, *The Effect of Cobalt on Wear behavior of Cemented Carbide cutting tools for machining of Titanium alloy*. **Materials Today: Proceedings 5**(Part 2), 7678-7684, 2018.
74. Amadeh A. and Ebadpour R, *Effect of cobalt content on wear and corrosion behaviors of electrodeposited Ni-Co/WC nano-composite coatings*. **J Nanosci Nanotechnol 13**, 1360, 2013.
75. UMSNH. *Tribology -Chapter 4*. 2007.
76. Santosh K, Subrata K G, and Rohith G, *Design of Experiment with Tribological Performance Analysis of Electroless Nano-composite Ni-P-SiC Coating for Conveyors*. **Tribology in Industry 44**, 707-718, 2022.
77. Tabrizi A T, Aghajani H, and Laleh F, *Tribological Study of Thin-Electroplated Chromium: Evaluation of Wear Rate as a Function of Surface Roughness*. **Experimental Techniques 47**, 369-379, 2023.
78. Sunil K, Ranjan M S, and Lokeswar P, *Effect and optimization of tribological parameters upon wear responses of TiAlN coating*. **Emerging Materials Research 12**, 68-77, 2023.
79. Lee L, Behera P, Sriraman K R and Chromik R R, *The effect of contact stress on the sliding wear behaviour of Zn-Ni electrodeposited coatings*. **Wear 400-401**, 82-92, 2018.
80. Archard J F, Contact and rubbing of flat surfaces, **Journal of applied physics 24**, 981-988, 1953.
81. Mayrhofer P H, Mitterer C, Hultman L, Clemens H, *Microstructural design of hard coatings*, **Progress in Materials Science Volume 51**, 1032-1114, 2006.
82. Zhai W, Bai L, Zhou R, Fan X, Kang G, Liu Y and Zhou K, *Recent Progress on Wear-Resistant Materials: Designs, Properties, and Applications*. **Advanced Science 8**, 2003739, 2021.
83. Leyland A, *On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour*, **Wear 246**, 1–11, 2000.
84. Jeyaraj S and Sivasakthivel P S, *Optimization of Electrodeposited Ni-Cr Composite Coatings by using Taguchi Design and Grey Relational Method*. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering 236**, 2056-2070, 2022.
85. Aruna S T, Ahamad M J, Latha S and Srikant P V K, *Optimization of the Properties of Electrodeposited Ni-YSZ Composites Using Taguchi Method and Regression Analysis*. **Portugaliae Electrochimica Acta 29**, 23-37, 2011.
86. Du J, Cao S, Munoz A I and Mischler S, *Tribological and tribocorrosion behavior of nickel sliding against oxide ceramics*. **Wear 426-427**, 1496-1506, 2019.
87. Salicio A, Ugarte I, Sort J, Pellicer E and Garcia E, *Full Optimization of an Electroless Nickel Solution: Boosting the Performance of Low-Phosphorous Coatings*. **Materials (Basel)**, 1501, 2021.
88. Staia M H, Puchi E S, Catro G, Ramirez F O and Lewis D B, *Effect of thermal history on the microhardness of electroless Ni-P*, **Thin Solid films 355-356**, 472-478, 2000.
89. Li M and Tandon K N, *Wear performance and mechanisms of EN coating under reciprocating sliding conditions*, **Journal of materials science 29**, 1462-1470, 1994.
90. Gawne D T. and Ma U, *Friction and wear of chromium and nickel coatings*. **Wear 129**, 123-142, 1989.

91. Safavi M S, Rasooli A & Sorkhabi F A. *Electrodeposition of Ni-P/Ni-Co-Al₂O₃ duplex nanocomposite coatings: towards improved mechanical and corrosion properties*. **The International Journal of Surface Engineering and Coatings Volume 98**, 320-327, 2020.
92. Tabatabaei F, Vardak S, Alirezaei S and Raeissi K, *The tribocorrosion behavior of Ni-P and Ni-P-ZrO₂ coatings*. **Journal Metallic Materials 56**, 379-387, 2018.
93. Wang S, Xue Y, Xue Y, Counjing L V and Jin Y, *Long-Term Durability of Robust Super-Hydrophobic Co–Ni-Based Coatings Produced by Electrochemical Deposition*. **Coatings 12**, 222, 2022.
94. Chaurasia A K. and Mondal P, *Enhancing biohydrogen production from sugar industry wastewater using Ni, Ni-Co and Ni-Co-P electrodeposits as cathodes in microbial electrolysis cells*. **Chemosphere 286**, 131-728, 2022.
95. Chen Y, Cai Z, Li H, Sun G, Zhao L, Han S, An J and Lian J, *Optimizing mechanical and tribological properties of electrodeposited NiCo alloy coatings by tailoring hierarchical nanostructures*. **Surface and Coatings Technology 450**, 129027, 2022.
96. Dehgahi S, Alizadeh M, *Microstructure and corrosion resistance of Ni-Al₂O₃-SiC nanocomposite coatings produced by electrodeposition technique*, **Journal of Alloys and Compounds 692**, 622-628, 2017.
97. Propiedades del Acero AISI O1, www.iirsacero.com.mx.
98. Hernández J M, Gallego J D. *Deposición electrolítica de Níquel*. **Observatorio de Yebes**. España, 11-27, 2015.
99. ASTM E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials.
100. ASTM Standard G133-05, ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
101. Timken GGB, *Fundamentos de Tribología, El estudio de la interacción entre superficies en movimiento*. <https://www.ggbearings.com/es/tribou/tribologia>. 2021.
102. Metals Handbook Vol. 5 Surface cleaning, f., and coating, 9a ed. ASM 1994.
103. Dini J W. *The Materials Science of Coatings and Substrates*. **Materials Science and Process Tecnology**. Noyes Publications. 211-323, 1993.
104. Tury B, Lakatos M and Roy S R, *Ni-Co alloys plated by pulse currents*. **Surface & Coatings Technology 200**, 6713-6717, 2006.
105. Bakhit B, Akbari A, *Nanocrystalline Ni-Co alloy coatings: electrodeposition using horizontal electrodes and corrosion resistance*, **Journal of Coatings Technology and Research**, 285-295, 2013.
106. Bai A. and Hu C C, *Effects of electroplating variables on the composition and morphology of nickel-cobalt deposits plated through means of cyclic voltammetry*. **Electrochimica Acta 47**, 3447-3456, 2002.
107. Hu C C and Bai A, *The Inhibition of Anomalous Codeposition of Iron-Group Alloys Using Cyclic Voltammetry*. **Journal of The Electrochemical Society**, 615, 2002.
108. Sasaki K Y and Talbot I B, *Electrodeposition of Iron-Group Metals and Binary Alloys from Sulfate Baths. II. Modeling*. **Journal of The Electrochemical Society 147**, 189, 2000.
109. Matlosz M, *Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys*. **Journal of The Electrochemical Society 140**, 2272, 1993.
110. Ibl N, Puipe J C, and Angerer H, *Electrocrystallization in pulse electrolysis*. **Surface Technology 6**, 287-300, 1978.

111. Rojas M, Fan C L, Miao H J and Piron D L, *Characterization of hydrogen evolution on cobalt electrodeposits in water electrolysis*. **Journal of Applied Electrochemistry** **22**, 1135-1141, 1992.
112. Dávalos C E, Ruiz H, Mendez A and Lopez J R, Study of the Role of Boric Acid During the Electrochemical Deposition of Ni in a Sulfamate Bath sulfamate. **International Journal Electrochem. Sci**, 9785 – 9800, 2013.
113. Lal S, Gautam D and Razeeb K M, *The Impact of Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate on the Microstructure and Thermoelectric Properties of p-type (Sb_{1-x}Bi_x)₂Te₃ Electrodeposited Films* **ECS Journal of Solid State Science and Technology**, **Volume 6, Number 3**, N3017, 2017.
114. Jeon S H, Choi W i, Song G D, Son Y H and Hur D H, *Influence of Surface Roughness and Agitation on the Morphology of Magnetite Films Electrodeposited on Carbon Steel Substrates*. **Coatings** **6**, 62, 2016.
115. Costovici S, Manea A C, Visan T, and Anicai L, *Investigation of Ni-Mo and CoMo alloys electrodeposition involving choline chloride based ionic liquids*, **Electrochim. Acta**, vol. **207**, 97–111, 2016.
116. Karavaev V I, I.L.K, Litovka Y V, *Calculation of the most uniform electroplated coating with account of changes in the concentration of electrolyte components*, **Russ. J. Appl. Chem.**, vol. **79**, 1820-1824, nov. 2006.
117. Mennigen M, *Metallic wear resistant coatings for carbon fibre epoxy composite rolls*, **Surface and Coatings Technology** **71**, 208-214, 1995
118. Brener A, *Electrodeposition of Alloys: PRINCIPLES and PRACTICE*, New York: ACADEMIC PRESS INC, 1963.
119. Torabinejad V, Aliofkhasraei M, Rouhagdam A S and Allahyarzadeh M H, *Tribological properties of Ni-Fe-Co multilayer coatings fabricated by pulse electrodeposition*. **Tribology International** **6**, 34-40, 2017.
120. Kaufman L and Nesor H, *Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems — II*. **Calphad** **1**, 81-108, 1978.
121. Alejo D, *Estudio a la corrosión en medio salino de depósitos nano estructurados Ni-Co y Ni-Co/TiO₂ sintetizados por deposición electroquímica*. **Tesis Maestría IIMM-UMSNH**, 2017.
122. Karimzadeh A, Aliofkhasraei M and Walsh F C, *A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coatings: Microstructure, properties and applications*. **Surface and Coatings Technology**, 463-498, 2019.
123. Hamidouche M, Khennafi N, Jacomet S, Fides M and Hvizdos P, *Study of Ni₆₃-Co₃₇ nanocrystalline electrodeposited alloy as anti-wear coating on mild steel substrate*. **Materials Research Express**, 126557, 2019.
124. Martines L, Aguado F. Determinación del Tamaño de Partícula Mediante Difracción de Rayos-X. **Tesis de Grado en Física**. Facultad de Ciencias. Universidad de Cantabria.2018.
125. Wasekar N P, Haridoss P, Seshadri S K and Sundararajan G, *Sliding wear behavior of nanocrystalline nickel coatings: Influence of grain size*. **Wear** **6**, 536-546, 2012.
126. Srivastava M and Rajam K S, *Electrodeposition of Ni-Co composites containing nano-CeO₂ and their structure, properties*. **Applied Surface Science** **7**, 717-722, 2010.

127. Laszczyńska A, Winiarski J, Szczygiet B and Szczygiet I, *Electrodeposition and characterization of Ni–Mo–ZrO₂ composite coatings*. **Applied Surface Science** **9**, 224-231, 2016.
128. Wu B Y and Ferreira P, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **Physical Metallurgy And Materials Science**, 1927-1936, 2015.
129. Misra A and Krug H, *Deformation Behavior of Nanostructured Metallic Multilayers*. **Advanced Engineering Materials** **4**, 217-222, 2001.
130. Farzaneh M A, Zamanzad M R, Raeissi K, Golozar M A, Saatchi A and Kabi S, *Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings*. **Applied Surface Science** **13**, 5919-5926, 2011.
131. C. Schuh, T.N., T. Yamasaki, *Scripta Materialia*, 46 (2002) 735-740.
132. Wu B, C S, Ferreira P, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol 36 issue 12, 1927-1936, 2005.
133. Arias E H, Rios A J, Vázquez J A y Pérez R, *Estudio comparativo entre los enfoques de diseño experimental robusto de Taguchi y tradicional en presencia de interacciones de control por control*. **Ingeniería Investigación y Tecnología**, 131-145, 2015.
134. Lee C S, Kim Y H, Han K S and Lim T, *Wear behaviour of aluminium matrix composite materials*. **Journal of Materials Science**, 793-800, 1992.
135. Iakovakis E, Roy M J, Gee M and Matthews A, *Evaluation of wear mechanisms in additive manufactured carbide-rich tool steels*. **Wear**, 203449, 2020.
136. CASAS B, Alcalá J, Llanes L y Cardellach M, *Influencia de la temperatura sobre la resistencia al desgaste de pares idénticos de WC-Co*, **VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos**, 571-578, 2002.
137. Quercia G, Grigorescu I, Contreras H, Di Rauso C and Gutiérrez D, *Friction and wear behaviour of several hard materials*, **International Journal of Refractory Materials and Hard Materials**, 359-369, 2001.
138. Wang L, Gao Y, Xue Q, Liu H and Xu T, *Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits*, **Applied Surface Science**, 326-332, 2005.
139. Karslıoğlu R, Uysal M, Alp A and Akbulut H, *Reciprocating Wear Behavior of Ni-Co Alloys Produced by Pulse Current Electrodeposition*, **Acta Physica Polonica A**, 123, 2013.
140. Lafon S, Fontaine J, De Barros M I and Heau C, *Critical role of a metallic counterpart on the tribochemical wear of ta-C coatings in base oil*. **Wear** **402-403**, 91-99, 2018.
141. Rao Y K, *Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes*. Cambridge University Press, 1985.
142. Sue J A, and Troue H H, *Friction And Wear Properties Of Titanium Nitride Coating In Sliding Contact With AISI 01 Steel*. **Union Carbide Coatings Service Corporation**, 709-720, 1990.
143. Gutiérrez H, De la Vara R, *Análisis y diseño de experimentos*, México: Mc Graw Hill, 2003.
144. Rios L and Mustafá Y, *Scientia et Technica Año XIII, N. 34*, **Universidad Tecnológica de Pereira**, 529-534, 2007.
145. Savarish K V, Baskar J and Pratheeva P, *Overview On L9 Taguchi Optimizational Method*, **International Journal of Advanced Research in Engineering and Technology (IJARET) Volume 10**, 652-658, 2019.