



# UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE  
RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tesis que para obtener el grado de  
Licenciatura en Ingeniería Química

Presenta  
Diana Alejo Guerra

Asesores  
Doctor en Ciencias de los Materiales  
Jaime Espino Valencia

PhD en Ingeniería de Materiales  
Carlos Alberto León Patiño

Morelia, Michoacán. Julio del 2014



# ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS .....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	6
RESUMEN.....	10
ABSTRACT .....	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	11
1.1. Objetivo .....	14
1.2. Hipótesis.....	14
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO .....	15
2.1 Tipos de recubrimientos.....	15
2.2. Procesos químicos para la síntesis de recubrimientos metálicos.....	16
2.2.1. Electrodeposición acuosa .....	16
2.2.2. Electrodeposición no acuosa.....	17
2.2.3. Depositación sin corriente.....	17
2.2.4. Depositación en fase gas.....	18
2.2.5. Cementación .....	20
2.3. Electrodeposición .....	20
2.3.1. Configuración de una celda electroquímica .....	22
2.3.2. Electrodeposición de recubrimientos compuestos.....	23
2.3.3. Efecto de los parámetros de la electrodeposición .....	24
2.4. Aplicación de recubrimientos base níquel .....	27
2.4.1. Propiedades de recubrimientos base níquel.....	28
2.5. Corrosión.....	30
2.5.1. Evaluación de la corrosión electroquímica.....	30
2.5.2. Polarización.....	31
2.5.2.1. Polarización catódica.....	32
2.5.2.2. Polarización anódica.....	34
2.5.2.3. Curvas de polarización.....	35
2.5.3. Pasividad .....	36
2.5.4. Tipos de corrosión.....	37
2.5.4.1. Corrosión uniforme .....	37
2.5.4.2. Corrosión galvánica .....	38

2.5.4.3. Corrosión por aireación diferencial.....	39
2.5.4.4. Corrosión por picadura.....	39
2.5.4.5. Corrosión intergranular.....	39
2.5.4.6. Corrosión por fatiga .....	40
2.5.4.7. Corrosión por erosión .....	40
2.5.4.8. Fractura de corrosión bajo esfuerzo .....	41
2.5.5. Técnicas para determinar la velocidad de corrosión .....	41
2.5.5.1. Método de extrapolación de Tafel .....	41
2.5.6. Propiedades a la corrosión de recubrimientos base níquel.....	43
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	46
3.1 Preparación de las probetas y activación de la superficie .....	47
3.1.1. Probetas de sustrato AISI-01 .....	47
3.1.2. Activación de la superficie.....	48
3.1.3. Polvos de alúmina .....	49
3.2. Electrodeposición de recubrimientos Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	50
3.3 Caracterización microestructural de los depósitos .....	52
3.3.1. Microscopía electrónica de barrido.....	52
3.3.2. Difracción de Rayos X .....	52
3.3.3. Espectroscopía de absorción atómica .....	52
3.3.4. Ensayos de textura superficial .....	53
3.3.5. Ensayo de adhesión.....	54
3.3.6. Ensayo de dureza.....	56
3.4. Evaluación electroquímica .....	57
3.4.1 Celda electroquímica .....	57
3.4.2 Caracterización de las probetas sometidas a ensayos de corrosión .....	58
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	59
4.1. Caracterización física y microestructural .....	59
4.1.1. Microscopía electrónica de barrido.....	59
4.1.1.1. Espesor de los depósitos.....	62
4.1.2. Composición química.....	66
4.1.2.1. Microanálisis EDS.....	66
4.1.2.2. Difracción de rayos X .....	73
4.1.2.3. Absorción atómica.....	74

4.1.3. Ensayos de textura superficial .....	75
4.1.4. Ensayos de adhesión.....	77
4.1.5. Ensayos de dureza .....	79
4.2. Evaluación electroquímica .....	82
4.2.1 Curvas de polarización para el acero AISI-01 sin recubrimiento.....	83
4.2.2 Curvas de polarización para el acero AISI-01 con recubrimiento.....	84
4.2.3. Comparación de resultados de la evaluación electroquímica.....	87
4.2.4. Análisis de difracción de rayos X.....	90
4.2.5. Análisis de Microscopia electrónica de barrido.....	92
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	95
APÉNDICE .....	98
REFERENCIAS .....	100

## ÍNDICE DE TABLAS

### CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

Tabla 2. 1. Partículas en depósitos metálicos mediante electrodeposición [12]....	24
Tabla 2. 2. La serie galvánica [25].	38
Tabla 2. 3. Resultados potenciométricos para recubrimientos de Ni y recubrimientos compuestos Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en solución de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M contra el tiempo (días), según Bogdan Szczygiel y col. [26].	44
Tabla 2. 4. Intensidad de corrosión y composición % Co, %W en los recubrimientos base níquel en función de la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición, según Farzaneh y col. [19].	45

### CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Tabla 3. 1. Composición química del acero AISI-01 (% peso).	48
Tabla 3. 2. Propiedades físicas y mecánicas del acero AISI-01.	48
Tabla 3. 3. Composición del baño electroquímico.	50
Tabla 3. 4. Condiciones de electrodeposición de Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	50
Tabla 3. 5. Comparación de pruebas Rockwell de dureza [29].	54
Tabla 3. 6. Composición química del agua de mar sintética bajo la norma ASTM D 1141-98 [2].	58

### CAPITULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Tabla 4. 1. Mediciones gravimétricas realizadas al sustrato acero AISI-01 antes y después del proceso de electrodeposición.	61
Tabla 4. 2. Gramos de recubrimiento depositados obtenidos por gravimetría, promedio y desviación estándar.	61
Tabla 4. 3. Desviación estándar de los microanálisis realizados para determinar el %Ni y %Co.	67
Tabla 4. 4. Rugosidad promedio de los recubrimientos.	77

Tabla 4. 5. Desviación estándar de las mediciones de microdureza para los depósitos sintetizados. ....	81
Tabla 4. 6. Resumen de resultados de corrosión obtenidos a partir de datos de curvas de polarización y velocidad de corrosión calculada. ....	89
Tabla 4. 7. Resultados de microanálisis EDS para el acero AISI-01 después de 24 horas de inmersión en agua sintética de mar.....	93
Tabla 4. 8. Resultados de microanálisis EDS para el acero AISI-01 con los distintos depósitos sintetizados. ....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO

Figura 2. 1. Clasificación de procesos químicos para la síntesis de recubrimientos metálicos [5].	16
Figura 2. 2. Depósito sintetizado mediante la técnica de electrodeposición.	17
Figura 2. 3. Depósito sintetizado mediante la técnica de deposición sin corriente.	18
Figura 2. 4. Proceso de deposición en fase gas.	19
Figura 2. 5. Reacción de oxido-reducción en la celda electroquímica.	22
Figura 2. 6. Diagrama del sustrato con recubrimiento.	22
Figura 2. 7. Esquema de la configuración de una celda electrolítica para electrodeposición.	23
Figura 2. 8. Intensidad de corriente vs Partículas de $Al_2O_3$ en depósitos de níquel.	25
Figura 2. 9. Efecto de la temperatura en la morfología del depósito NiMoP a 6 A/dm <sup>2</sup> y pH 6; Donde: a) 25°C, b) 45°C y c) 55-60 °C, según Abdel Hamid y col. [14].	26
Figura 2. 10. Micrografías del MEB de depósitos Ni-Co a diferentes valores de pH en un baño electrolítico de 0.625 M NiSO <sub>4</sub> + 0.125 M CoSO <sub>4</sub> + 0.4 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> a temperatura ambiente. a) pH 2.0; b) pH 3.1; c) pH 4.3 y d) pH 5.4, según Liangliang Tian y col. [16].	27
Figura 2. 11. Microdureza y velocidad de desgaste de nanocompuestos Ni-Co/SiC vs porcentaje en peso de partículas de SiC en el depósito, según Lei Shi y col. [21].	29
Figura 2. 12. Celda electroquímica para ensayos de corrosión.	30
Figura 2. 13. Representación de polarización anódica y catódica [23].	32
Figura 2. 14. Representación de la polarización por activación para el cátodo [23].	33
Figura 2. 15. Representación de la polarización por concentración para el cátodo [23].	33
Figura 2. 16. Representación de la polarización por activación para el ánodo [23].	34

Figura 2. 17. Representación de la polarización por concentración para el ánodo [23].	35
Figura 2. 18. Curva de polarización.	35
Figura 2. 19. Curva de polarización de un metal que presenta transición activa-pasiva [11].	36
Figura 2. 20. Clasificación de la corrosión según la apariencia de la superficie afectada.	37
Figura 2. 21. Clasificación morfológica de las formas de corrosión.	40
Figura 2. 22. Representación de la extrapolación de Tafel polarización para la obtención de las constantes de Tafel para la región anódica [24].	42
Figura 2. 23. Curvas de Tafel de recubrimientos de aleaciones Ni-Co y nanocompuestos de Ni-Co/SiC en solución de NaCl 0.5 mol/L, según Lei Shi y col. [21].	43
Figura 2. 24. Curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas para depósitos de aleaciones Ni-Sn en 0.5 M NaCl para diferentes tiempos de inmersión, según Anicai y col. [27].	45

### CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Figura 3. 1. Diagrama general del desarrollo experimental.	46
Figura 3. 2. Probetas de acero AISI-01.	47
Figura 3. 3. Distribución de tamaño de partícula de $Al_2O_3$ contra % Volumen acumulado.	49
Figura 3. 4. Celda electrolítica donde se llevó a cabo la electrodeposición.	51
Figura 3. 5. Representación del proceso de indentación Rockwell C en un recubrimiento.	55
Figura 3. 6. Patrón de fuerzas de adhesión definido en la norma VDI 3198 [1].	55
Figura 3. 7. Dureza Vickers. a) Vista lateral del penetrador, b) huella del penetrador en la muestra.	56
Figura 3. 8. Celda electrolítica para los ensayos de corrosión.	57

## CAPITULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Figura 4. 1. Morfología característica del recubrimiento. a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	59
Figura 4. 2. Gramos del depósito Ni-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre la superficie del acero AISI-01 para las cuatro muestras sintetizada.....	60
Figura 4. 3. Micrografía del espesor de los recubrimientos sintetizados. a) y b) 2; c) y d) 3; e) y f) 4; g) y h) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	63
Figura 4. 4. Intensidad de corriente aplicada durante la electrodeposición contra el espesor de los recubrimientos.....	64
Figura 4. 5. Eficiencia de corriente de la cantidad de masas depositada de los distintos depósitos sintetizados contra la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición. ....	65
Figura 4. 6. %Ni y %Co contra la intensidad de corriente durante la electrodeposición (mA/cm <sup>2</sup> ).....	66
Figura 4. 7. Partículas de alúmina en los recubrimientos depositados a diferente intensidad de corriente. a) y b) 2; c) y d) 3; e) y f) 4 y g) y h) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	69
Figura 4. 8. Partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el recubrimiento sintetizado a) y b) 2; c) y d) 3; f), g) 4 y h), g) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	72
Figura 4. 9. Patrón de difracción de rayos X para el acero con depósitos sintetizados con a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	73
Figura 4. 10. Intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición contra el porcentaje de níquel y cobalto depositado. ....	75
Figura 4. 11. Perfil de rugosidad para un acero AISI-01 con recubrimiento sintetizado a una intensidad de corriente de 2 mA/cm <sup>2</sup> .....	76
Figura 4. 12. Ensayos de adhesión para los recubrimientos con una intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición de a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	78
Figura 4. 13. Ensayo de microdureza para el sustrato acero AISI-01 sin recubrir.	79
Figura 4. 14. Ensayos de microdureza para los recubrimientos sintetizados a distintas intensidades de corriente. a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm <sup>2</sup> .....	80

Figura 4. 15. Intensidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) aplicada en el proceso de electrodeposición contra Microdureza con desviación estándar. ....	81
Figura 4. 16. Curvas de polarización del acero base AISI-01 sin recubrimiento. ...	83
Figura 4. 17. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	85
Figura 4. 18. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	85
Figura 4. 19. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	86
Figura 4. 20. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	86
Figura 4. 21. Curvas de polarización del acero base AISI-01 con y sin recubrimientos sintetizados a distintas intensidades de corriente. ....	87
Figura 4. 22. Curvas de polarización para el depósito Ni-45% Co y de los depósitos Ni-Co/ SiC, según Badak Bakhit y col. [15]. ....	88
Figura 4. 23. Curvas de polarización catódica de depósitos compósitos Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de cobalto, según Gang Wu y col. [33]. ....	88
Figura 4. 24. Curvas de polarización para un electrodo de acero X-65 con un depósito compuesto Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizado a distintas intensidades de corriente, según B.R. Tian y col [4]. ....	90
Figura 4. 25. Difractogramas de difracción de rayos X para sustrato sin recubrir a) Antes, b) Después del proceso de corrosión y c) Sustrato con recubrimiento sintetizado a $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	91
Figura 4. 26. Micrografías del sustrato con y sin recubrimiento sometido al proceso de inmersión por 24 hr. a) y b) acero AISI-01 sin recubrir; acero AISI-01 con recubrimientos sintetizados con intensidad de corriente de c) 2; d) 3; e) 4 y f) $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .....	92

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue sintetizar depósitos compósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por medio de la técnica de electrodeposición sobre acero AISI-01 como sustrato. Los diferentes depósitos se sintetizaron a intensidad de corriente 2, 3, 4 y 5 mA/cm<sup>2</sup>, dando como resultado cuatro lotes de probetas con recubrimientos de distintas características. Los recubrimientos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados fueron caracterizados física y morfológicamente para evaluar el efecto de la intensidad de corriente aplicada sobre características como el espesor de recubrimiento, composición, grado de adhesión y dureza, así como su comportamiento electroquímico en medio salino. La morfología de los depósitos fue caracterizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD) mientras que la dureza fue evaluada mediante ensayos de microdureza Vickers. La adhesión fue evaluada por ensayos de indentación Rockwell C de acuerdo a la norma VDI 3198 [1]. Finalmente, fue evaluado el comportamiento electroquímico en agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D 1141-98 [2].

Los depósitos formaron películas homogéneas que incrementaron su espesor con el aumento de la intensidad de corriente desde 3.7 μm para 2 mA/cm<sup>2</sup> y hasta 10.7 μm para 5 mA/cm<sup>2</sup>. La dureza presentó un comportamiento similar incrementándose 90% para el depósito sintetizado a 5 mA/cm<sup>2</sup>. Se observó que la relación Co/Ni cambio con la intensidad aplicada; así, la composición cambio desde 16.4% Co y 83.6% Ni para 2 mA/cm<sup>2</sup> hasta 38.5%Co y 61.5% Ni para 5 mA/cm<sup>2</sup>. Las partículas de alúmina fueron distribuidas homogéneamente en el interior del depósito pero no fueron observadas en la superficie. La adhesión entre el depósito y el sustrato fue aceptable de acuerdo al ensayo de indentación realizado bajo la norma VDI 3198 [1]. La velocidad mínima de corrosión fue presentada por el depósito sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup> con 6.228x10<sup>-10</sup> mpa, por lo tanto este depósito fue el más resistente a la corrosión en el medio salino usado.

Palabras clave: Recubrimientos compuestos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Electrodeposición, Intensidad de corriente, Propiedades de los recubrimientos metálicos.

## ABSTRACT

The goal of this work is to synthesize Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings using electrodeposition technique. The coatings were deposited on carbon steel AISI-01 substrates, in a bath containing nickel chloride and nickel sulphate as the sources of metal at current densities of 2, 3, 4 and 5 mA/cm<sup>2</sup>. The effect of applied current on thickness, hardness, composition, adhesion and corrosion behavior in a salty media was investigated. The morphology of the coatings was characterized by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction spectroscopy (XRD) while hardness was evaluated by the Vickers micro-hardness test. The adhesion was determined by Rockwell C indentation test as prescribed by the VDI 3198 norm [1]. Finally, the corrosion resistance of the coatings was evaluated by polarization curves using an electrolytic cell with substitute ocean-water in accordance to the norm ASTM D 1141-98 [2].

Results showed that the thickness increased with current density from 3.7 μm at 2 mA/cm<sup>2</sup> to 10.7 μm at 5 mA/cm<sup>2</sup>; similarly, hardness of coated substrate increased in 90% when the current density was 5 mA/cm<sup>2</sup>. It was found that the Co/Ni ratio in the deposited coatings changed with the current applied; thus, the content of Co and Ni in the coatings were 42.4% and 57.6% at 2 mA/cm<sup>2</sup>, while at 5 mA/cm<sup>2</sup> the composition was 44.5% Co and 55.48% Ni. There was not clear effect of current density on the amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles co-deposited in the Ni-Co coating, however, the ceramic phase was uniformly distributed in the bulk of the coating but not observed in the surface. The adhesion between the coatings and the substrate materials was more than acceptable, in agreement to the principle of the VDI 3198 [1] indentation test. A minimum corrosion velocity was presented in the coating synthesized at 4 mA/cm<sup>2</sup>, therefore this composite coating was the most resistant in the salty media used.

Key words: Ni-Co/Al<sub>2</sub>O composite coatings, Electrodeposition, current density, properties of metal coatings.

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Por las condiciones ambientales a las que se encuentran sometidos los productos de acero, los recubiertos han tomado gran importancia hoy en día, debido a que pueden incrementar las propiedades de dureza, adhesión, desgaste y resistencia ante la corrosión. La protección de superficies es reconocida como una tecnología de gran importancia para la eficiente explotación de materiales en la práctica ingenieril, y es parte integral del diseño de procesos, así como de la creación y síntesis de materiales avanzados y novedosos.

Los depósitos de níquel consisten de níquel puro o aleaciones, cristalinas o amorfas metaestables, habitualmente de espesor homogéneo y baja porosidad, lo que les confiere buena protección a la corrosión, entre otras muchas propiedades. Es posible sintetizarle por técnicas de reducción auto catalíticas empleando una fuente del metal y un agente reductor, o bien empleando técnicas de electrodeposición aplicando corriente a un medio electrolítico que genere la depositación sobre una superficie conductora [3].

El desarrollo de este trabajo implica un sistema para la obtención de depósitos base níquel sobre sustrato de acero AISI-01 grado herramienta. Este tipo de depósitos son extensamente usados en la industria, debido a su significativa resistencia al desgaste y corrosión, además se ha añadido cobalto como aleante y partículas inertes de  $Al_2O_3$  para generar un depósito compuesto, puesto que esto mejora aún más las propiedades con respecto al sustrato seleccionado. Los depósitos son sintetizados por la técnica de electrodeposición manteniendo constante el tiempo de depositación, la composición, temperatura y pH del baño electroquímico, a diferentes intensidades de corriente (2 a 5 mA/cm<sup>2</sup>). Al finalizar, se espera una mejora en las propiedades del sustrato y recubrimiento mismo derivado de la presencia de cobalto y partículas dispersas en la matriz metálica, aumentando la dureza, el grado de adhesión y la resistencia a la corrosión del depósito en comparación con el sustrato base [4].

El estudio electroquímico de la corrosión para la determinación de la resistencia a la corrosión en agua de mar sintética se realizó mediante el análisis de curvas de polarización anódica y catódica obtenidas mediante extrapolación de Tafel.

El capítulo 2 de la tesis, los antecedentes o marco teórico, muestra las aplicaciones de los recubrimientos metálicos, además de algunas, propiedades físicas y químicas que presentan los recubrimientos base níquel, así como las técnicas utilizadas para la síntesis de los recubrimientos y para la determinación la resistencia a la corrosión. El capítulo 3 de desarrollo experimental, consta del conjunto de etapas para la síntesis de los recubrimientos, las técnicas de análisis para las propiedades, e incluye parámetros y condiciones de los equipos empleados. El capítulo 4 de discusión de resultados, presenta los resultados obtenidos de los análisis de propiedades como son microdureza, adhesión, composición química y resistencia a la corrosión, cómo es que son afectados por la variación de la intensidad de corriente durante el proceso de electrodeposición. Finalmente, el capítulo 5 de conclusiones y recomendaciones, muestra el cumplimiento de los objetivos pretendidos en base a los resultados obtenidos, además de recomendaciones para proyectos futuros.

## 1.1. Objetivo

Sintetizar y caracterizar químicamente recubrimientos compuestos de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de electrodeposición, variando la intensidad de corriente y manteniendo las demás condiciones de proceso y composiciones del baño electroquímico constantes para generar recubrimientos compuestos con diferentes características microestructurales.

### Objetivos particulares

- Implementar una celda electroquímica para la síntesis de recubrimientos compósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la técnica de electrodeposición sobre sustratos de acero AISI-01.
- Analizar el efecto de la intensidad de corriente aplicada en el baño electroquímico sobre las características de los recubrimientos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tales como espesor, morfología, composición química, textura, grado de adhesión al sustrato y dureza.
- Realizar ensayos de conducta a la corrosión de los depósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formados, en agua de mar sintética y evaluar la resistencia a la corrosión mediante la técnica de extrapolación de Tafel.

## 1.2. Hipótesis

La variación de la intensidad de corriente en una solución electrolítica con contenido de sales de cobalto y níquel, además de adición de partículas cerámicas, generará recubrimientos compósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes características microestructurales, que mejorarán las propiedades de dureza, adhesión del recubrimiento y la conducta a la corrosión química de los sustratos de acero base en los que son depositados.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 Tipos de recubrimientos

La primera evidencia de recubrimientos usados para la protección de partes y utensilios puede ser atribuida a los egipcios en el año 400 a.C. Los griegos los usaban para proteger sus estatuas, los romanos para decorar y proteger.

Existen tres clases distintas de recubrimientos: orgánicos, inorgánicos y metálicos. Los recubrimientos orgánicos protegen más que ningún otro medio de protección corrosiva, proveyendo protección al crear una barrera física entre el metal y el medio ambiente. Estos recubrimientos pueden contener algunos inhibidores de corrosión u otros aditivos que detengan el proceso corrosivo. Los recubrimientos orgánicos incluyen pinturas, resinas, lacas y barnices.

Entre los recubrimientos inorgánicos destacan los esmaltes y revestimientos de vidrio. Los esmaltes de porcelana son inertes en agua y resisten a muchos climas; son comunes en equipos y arreglos de tubería. Los revestimientos de vidrio son usados en partes de procesos industriales donde puede haber corrosión o contaminación del producto. Otros recubrimientos inorgánicos son los recubrimientos de conversión, los cuales se sintetizan bajo un proceso controlado de corrosión sobre la superficie del metal formando un producto adherente que lo protege de mayor corrosión.

Por su parte, los recubrimientos metálicos crean una barrera entre el sustrato y el medio ambiente. Pueden algunas veces proveer protección catódica cuando el metal que compone al recubrimiento lo permite. Los recubrimientos metálicos se pueden sintetizar por diferentes técnicas de deposición, entre ellas electrodeposición, depositación sin corriente, depositación en fase gas y cementación [5].

## 2.2. Procesos químicos para la síntesis de recubrimientos metálicos

La literatura menciona distintas clasificaciones de procesos para la síntesis de recubrimientos metálicos. Una de estas representaciones se muestra en la figura 2.1. Cada proceso brinda diferentes propiedades superficiales, ya sea color o dureza, adhesión, resistencia a la corrosión, entre otros. La elección de un proceso en particular depende de la función que el material recubierto va a desempeñar.

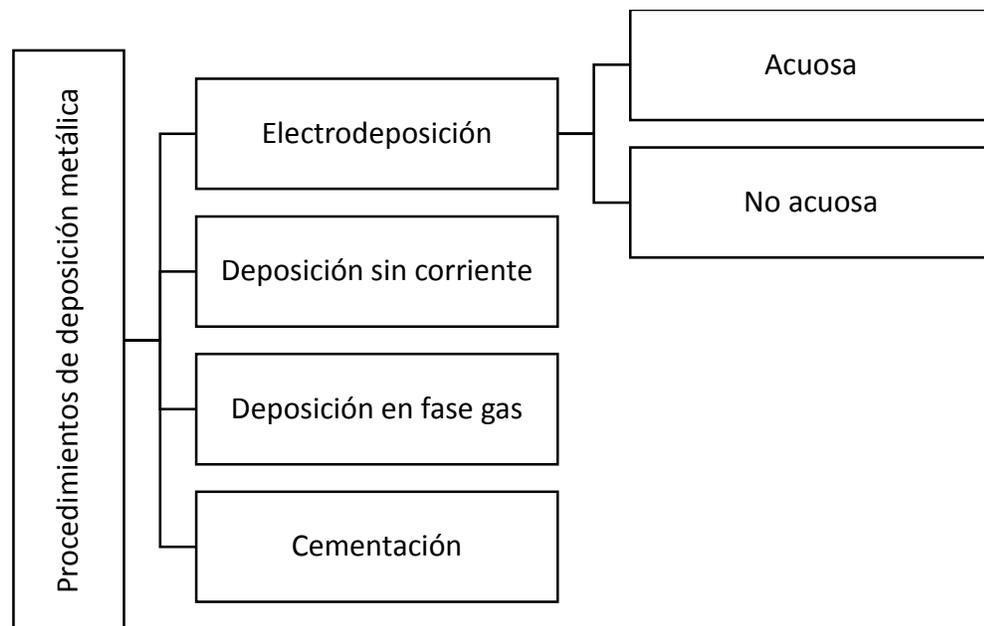


Figura 2. 1. Clasificación de procesos químicos para la síntesis de recubrimientos metálicos [5].

### 2.2.1. Electrodeposición acuosa

Como su nombre lo indica se hace pasar una corriente continua a través del sistema, lo que ocasiona la disolución de un electrodo y la deposición de los iones metálicos de interés sobre otro electrodo. Para que esta técnica tenga lugar requiere de fenómenos electroquímicos, es decir, las reacciones de oxidación (en el ánodo) y de reducción (en el cátodo), así como el paso de corriente. Mediante procesos electrolíticos como este, un objeto se recubre con una o más capas relativamente delgadas y de fuerte adherencia de algún otro metal (figura 2.2). Este tipo de recubrimiento se usa cuando se requiere de características superficiales que el metal base seleccionado no posee, ya sea por razones de costo o estructurales, o

cuando se requiere mejoramiento de la apariencia, protección contra la corrosión, entre otras. Empleando soluciones salinas del metal base es posible depositar metales y sus aleaciones como Cu, Ni, Ag, Cr y otros.

### 2.2.2. Electrodeposición no acuosa

A diferencia de las soluciones acuosas, mediante la electrodeposición no acuosa se obtienen recubrimientos con metales reactivos, tales como aluminio, magnesio y titanio, los cuales debido a su gran reactividad no deben combinarse con agua. Los electrolitos utilizados son sales fundidas o sales disueltas en disolventes no acuosos como alcoholes, amoníaco líquido, piridina, entre otros.

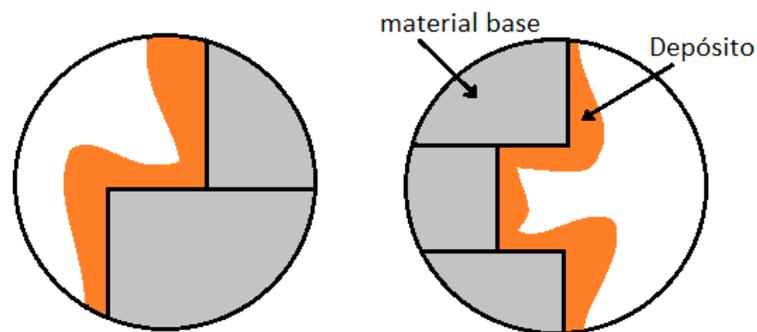


Figura 2. 2. Depósito sintetizado mediante la técnica de electrodeposición.

La electrodeposición es una de las técnicas más factibles y económicas de producción de recubrimientos metálicos, además, no implica el uso de altas temperaturas o altas presiones. En general el depósito tiene tan buena dureza como resistencia al desgaste [6]. Una de las ventajas en comparación a la deposición sin corriente es que el proceso es generalmente más rápido y se pueden crear placas gruesas de metal.

### 2.2.3. Depositación sin corriente

Consiste en reducir los iones metálicos disueltos en el baño con ayuda de reductores también disueltos, en cuyo proceso la superficie metálica del sustrato actúa como catalizador. La ventaja de la deposición sin corriente respecto de la electrodeposición reside en la posibilidad de conseguir recubrimientos continuos de

espesor uniforme como lo muestra la figura 2.3, sin embargo éste proceso requiere de reactivos mucho más puros que la electrodeposición. Debido a la alta pureza de los recubrimientos, éstos son también conocidos como grado catalítico. Una ventaja respecto a la técnica de electrodeposición es que se logran depósitos más uniformes en espesor en todo el contorno de la parte expuesta al baño, sin importar su tamaño o geometría. Una desventaja de esta técnica es que se debe escoger cuidadosamente el reductor para que el potencial redox del reductor de media celda sea lo suficientemente alto como para superar las barreras de energía en la química del líquido. Además de que dependiendo del material el proceso de galvanizado es lento, y el espesor alcanzado es delgado, es por estas características que esta técnica es bastante usada en las artes decorativas, aunque también se usa en aplicaciones industriales como es en los discos duros.

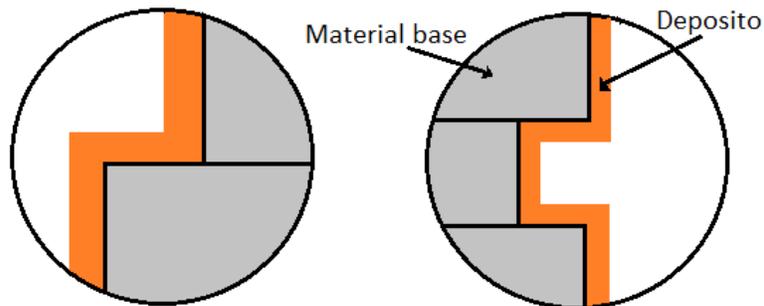


Figura 2. 3. Depósito sintetizado mediante la técnica de deposición sin corriente.

#### 2.2.4. Depositación en fase gas

La depositación en fase gaseosa es el resultado de la reacción química de un gas o de una mezcla de gases en la superficie de la pieza a recubrir, donde se forma un recubrimiento adherente mediante los productos no volátiles de la reacción, como lo muestra la figura 2.4.

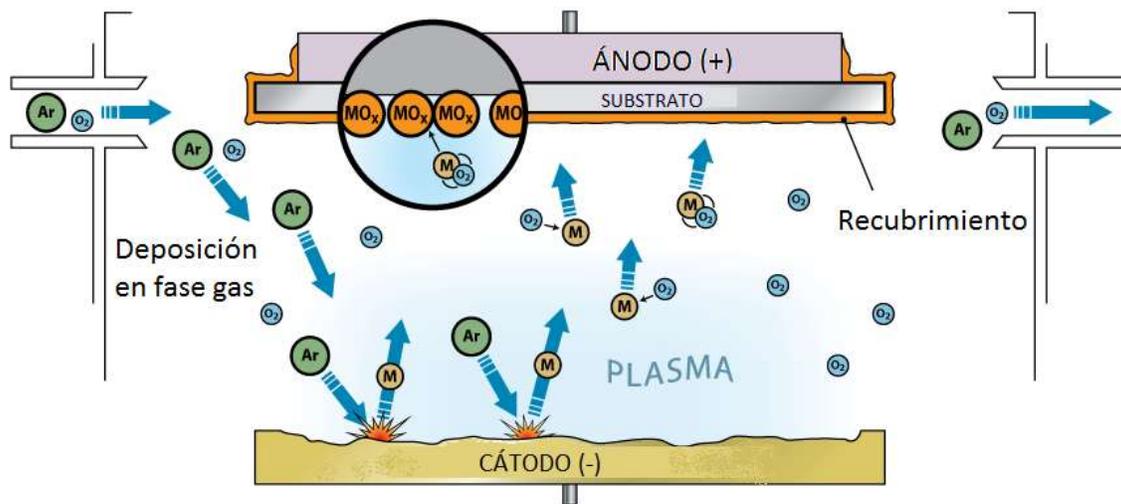


Figura 2. 4. Proceso de deposición en fase gas.

La deposición en fase gas puede ser química (CVD: Chemical vapor deposition) o física (PVD: Physical vapor deposition). La deposición en fase gas física implica un proceso de deposición al vacío en el cual uno o más de las especies depositadas son evaporadas o atomizadas a partir de una fuente sólida en la cámara de revestimiento. La deposición química involucra un proceso de deposición en el cual las especies a depositar están dentro de la cámara de revestimiento en fase gas o forman vapor.

Los depósitos formados mediante estas técnicas son usualmente más delgados que los producidos por otras técnicas como la electrodeposición. Además, los recubrimientos producidos por estas técnicas comúnmente no requieren de un terminado mecánico ni procesos de pulido que son requeridos por recubrimientos sintetizados por otros métodos. Una desventaja de estos depósitos es que no proveen mucho soporte de carga ya que son muy delgados (típicamente  $<10 \mu\text{m}$ ), y esto significa que el sustrato por lo general debe ser endurecido. En el caso de la deposición química, una de las principales aplicaciones son los recubrimientos de diamante cristalino, usualmente usan metano ( $\text{CH}_4$ ) como gas precursor y un

método térmico o base plasma para lograr la activación y permitir el crecimiento del diamante. La temperatura de deposición es mayor a 600°C y limita a que los materiales que se usan como sustrato sean termoestables a altas temperaturas, tales como WC:Co cementado y SiAlON. Esto significa que las herramientas de corte podrían representar una aplicación adecuada para estos recubrimientos [7].

#### 2.2.5. Cementación

Es un proceso de metalización consistente en un tratamiento termoquímico de difusión mediante el cual se consigue la formación de una aleación superficial, generalmente resistente al calor y a la corrosión [8]. Algunos ejemplos de la cementación son la carburación y la carbonitruración. La carburación es un proceso térmico en el cual el contenido de carbón en la superficie en un acero bajo en carbón incrementa mediante un proceso de difusión por exposición a una atmosfera apropiada en la condición de austenita, generalmente en el rango de 850 – 950 °C. Después de que el proceso de difusión ha terminado, el acero carburizado con una capa con un alto contenido de carbón es endurecida por enfriamiento para formar martensita y a continuación templado para liberar estrés residual y optimizar las propiedades. El resultado es una buena combinación de alta dureza, en el caso de una baja dureza se tiene una buena resistencia al desgaste, alta tenacidad. Es un caso en la carbonitruración, una de las ventajas de la difusión de nitrógeno con carbono es el crecimiento de templabilidad, lo cual hace posible la formación de martensita en aceros de baja aleación que inicialmente presentan escasa capacidad de endurecimiento de carbón simple.

La carburación y carbonitruración son usadas preferencialmente en partes de acero con mucho desgaste superficial, por ejemplo en engranajes, ejes, engranajes, cojinetes, bujes, troqueles y otros productos utilizados en las industrias de automotriz, naval y aeroespacial [7].

#### 2.3. Electrodeposición

El proceso de electrodeposición es un proceso electrolítico que hace uso de una fuente externa de corriente para crear un recubrimiento metálico sobre un material

base mediante la reducción electroquímica de iones metálicos que se encuentran en solución. Comúnmente se usa agua, sin embargo recientemente varios compuestos orgánicos y otros líquidos iónicos están siendo usados para procesos seleccionados.

El proceso de electrodeposición consiste esencialmente en la inmersión de un objeto a recubrir (electrodo de trabajo) en un recipiente que contiene el electrolito y un contra electrodo. Los dos electrodos se conectan a una fuente de alimentación externa que hace posible el flujo de corriente. El objeto a recubrir es conectado a la terminal negativa de la fuente de alimentación, de tal manera que los iones metálicos son reducidos a átomos metálicos y eventualmente forman el depósito sobre la superficie, llevándose a cabo reacciones de óxido-reducción [9]. La zona donde tiene lugar la oxidación se denomina ánodo y experimenta la siguiente reacción:



Donde  $M_1$  es un metal que tiene una valencia de  $n$  ( $n$  electrones de valencia), el cual se convierte en un ion con  $n$  cargas positivas que en el proceso pierde  $n$  electrones de valencia. Los electrones generados por cada átomo metálico que se oxida son transferidos a otra especie química y pasan a formar parte de ella, en lo que se denomina una reacción de reducción. A la zona donde ocurre la reducción se le llama cátodo y se experimenta la siguiente reacción:



Eventualmente el ánodo va disminuyendo y se disuelve en el electrolito reponiendo los iones metálicos que están formando el depósito sobre el cátodo, tal y como lo muestra la figura 2.5, hasta finalmente formar un depósito continuo como lo muestra la figura 2.6.

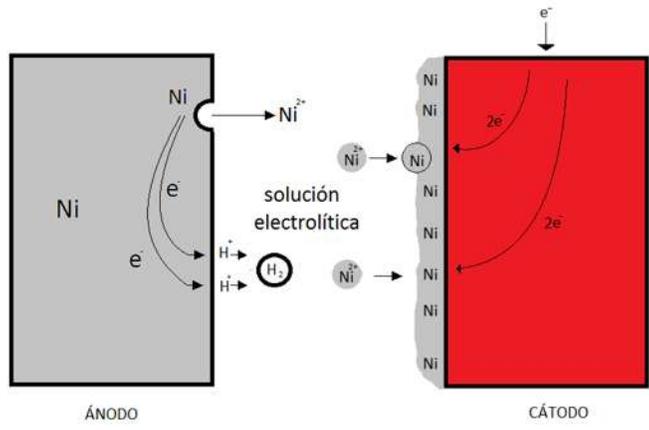


Figura 2. 5. Reacción de oxido-reducción en la celda electroquímica.

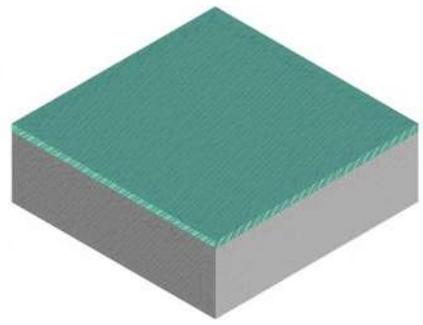


Figura 2. 6. Diagrama del sustrato con recubrimiento.

2.3.1. Configuración de una celda electroquímica

La figura 2.7 esquematiza el arreglo de una celda electroquímica para la deposición de recubrimientos metálicos. La celda electroquímica consta de los siguientes elementos:

- A. Una fuente de poder que provoca el flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo para que se lleven a cabo las reacciones de óxido-reducción.
- B. Un electrodo llamado ánodo sobre el cual se lleva a cabo la reacción de oxidación.

- C. Un electrodo de trabajo llamado cátodo donde se lleva a cabo una reacción de reducción y sobre el cual se pretende depositar.
- D. El Baño electrolítico que sirve como medio conductor entre el ánodo y el cátodo.

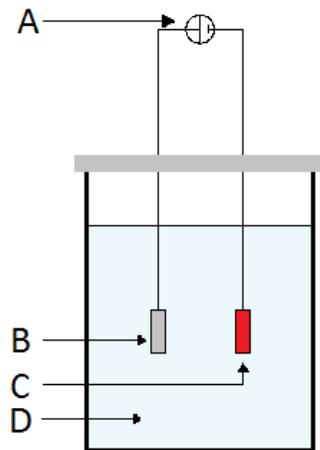


Figura 2. 7. Esquema de la configuración de una celda electrolítica para electrodeposición.

### 2.3.2. Electrodeposición de recubrimientos compuestos

El baño o electrolito puede estar compuesto de las siguientes partes: 1) la sal o ácido que contiene el ion o radical metálico; 2) si no se trata de una sal bastante conductora, se debe añadir otra sal cuya misión es aumentar la conductibilidad del baño; 3) si la sal o el ácido aportadores de iones metálicos no se prestan para ello, hay que recurrir a un electrodo que aumente la corrosión anódica e impida su pasividad; 4) agentes de adición empleados en pequeñas cantidades que fluyen en la naturaleza cristalina del depósito; 5) si el baño sólo opera con éxito dentro de estrechos límites de acidez, se adicionan sustancias que contribuyan a conservar el pH adecuado en la solución [10].

La electrodeposición ha proporcionado una ruta para sintetizar materiales nanoestructurados en los últimos años. Los recubrimientos fortalecidos con partículas inertes presentan por ejemplo, mejor resistencia eléctrica en placas de

circuito impresos, mejoran la resistencia magnética en memorias de almacenamiento e incrementan la dureza de dispositivos en sistemas micro-electromecánicos. Un material compuesto está constituido por dos fases: la matriz, que es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa. Algunas de las partículas inertes en recubrimientos metálicos son: óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), cromo (Cr), diamante (C), carburo de silicio (SiC), oro (Au), óxido de silicio ( $SiO_2$ ), dióxido de zirconio ( $ZrO_2$ ) y dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Por lo tanto, con la combinación razonada de más materiales diferentes se obtienen mejores propiedades [11]. Muchos investigadores han sugerido que los tres factores principales para el proceso de deposición de partículas son: 1) la intensidad de corriente aplicada en el proceso; 2) el tipo y concentración de partículas; y 3) la agitación del baño electroquímico [12]. La tabla 2.1 muestra la retención de partículas en matrices metálicas a diferentes condiciones de proceso.

Tabla 2. 1. Partículas en depósitos metálicos mediante electrodeposición [12].

Nanopartícula	Matriz	Solución (g/dm <sup>3</sup> )	Deposito (g/dm <sup>3</sup> )	Intensidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Velocidad de rotación (rpm)	T (K)	pH	Sustrato
20 nm SiC	Ni	20, 50	9-25%	40	0-250		5.7	CS
100 nm SiC	Ni	0-100	0-6%	10-200	0-2000	323	4.5	Ti, Ni
5 <sup>o</sup> nm SiO <sub>2</sub>	Zn	0.3	-	100	798	323	2	CS
4, 10 nm ZrO <sub>2</sub>	Ni	10, 50	0-4%	10-100	-	333	2.5	Ti
25 nm diamante	Ni	3-40	-	25 - 50	45-450	303	-	Cu
39 nm Cr	Ni	-	9.6	30	-	308	5.5, 6	Ni
12 nm TiO <sub>2</sub>	Ni	0-200	0-11%	66.7	-	-	-	Cu

### 2.3.3. Efecto de los parámetros de la electrodeposición

Los parámetros y condiciones de proceso como intensidad de corriente, temperatura de la solución y pH pueden influenciar en el proceso de electrodeposición.

La intensidad de corriente afecta la cantidad de partículas cerámicas incorporadas en el recubrimiento. En el caso de un depósito de Níquel- Alúmina, R.K. Saha y col. [13] encontraron que la cantidad de partículas depositadas incrementa con un aumento en la intensidad de corriente, mientras que C.T.J. Low y col. [12] mencionan que la intensidad de corriente influencia la cantidad de nanopartículas de alúmina incorporadas dentro de la matriz de níquel y que en un baño sulfatado al incrementar la intensidad de corriente, dando como resultado una superficie rugosa y una menor cantidad de partículas incorporadas en el depósito metálico (figura 2.8).

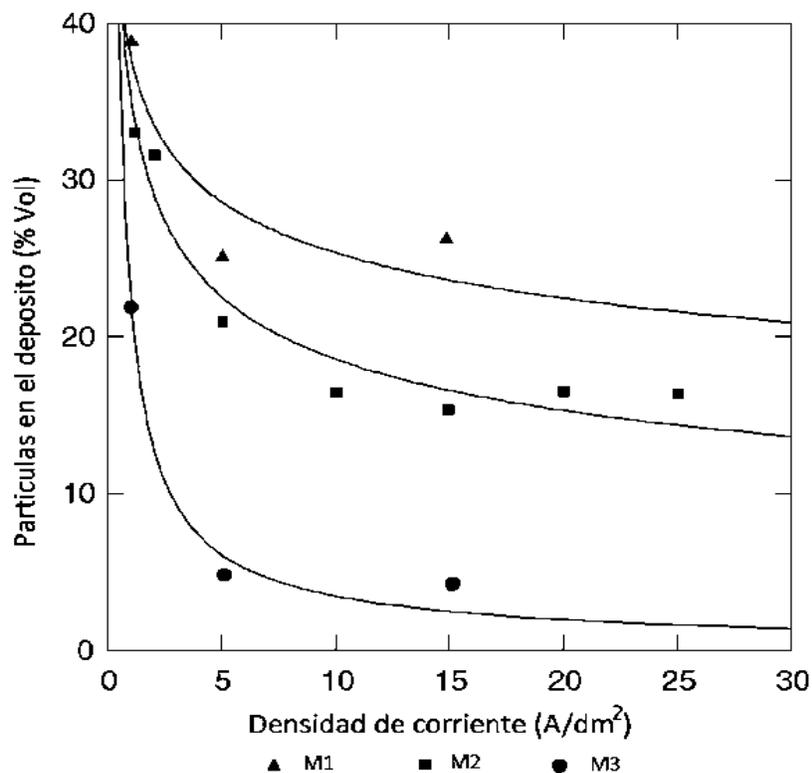


Figura 2. 8. Intensidad de corriente vs Partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en depósitos de níquel. M1) 75; M2) 150; M3) 225 g/dm<sup>3</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el baño electroquímico, según C.T.J. Low y col. [12].

La temperatura es la variable más importante; cuando ésta aumenta, hace crecer ordinariamente la conductibilidad del electrolito, así como las velocidades de difusión, disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo, además de estimular el crecimiento de los cristales más que la formación de nuevos núcleos

[9]. Z. Abdel Hamid y col. [14] sintetizaron recubrimientos de NiMoP sobre cobre; al estudiar el efecto de la temperatura de electrodeposición sobre la morfología del depósito, encontraron que a mayor temperatura, la película de depósito es no-compacta, porosa y agrietada (figura 2.9). Esto indica que para ésta aleación, bajas temperaturas generan el recubrimiento deseado.

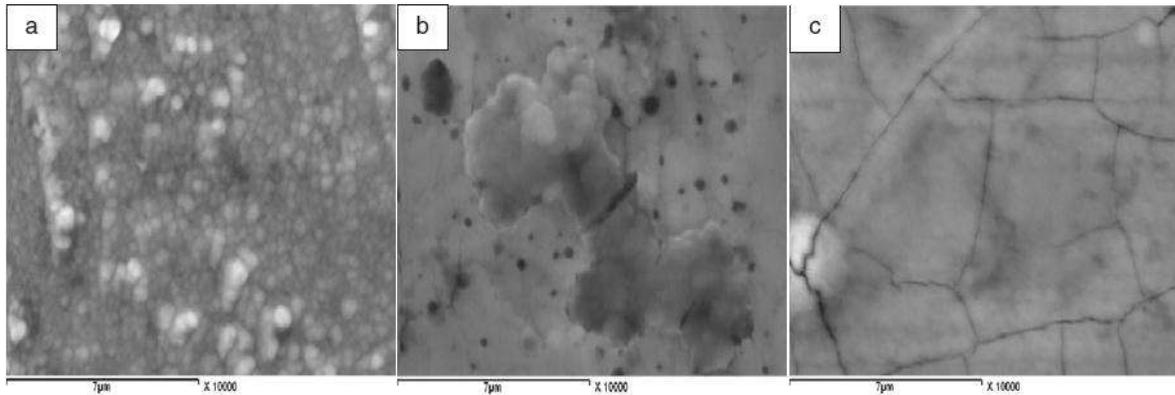


Figura 2. 9. Efecto de la temperatura en la morfología del depósito NiMoP a 6 A/dm<sup>2</sup> y pH 6; Donde: a) 25°C, b) 45°C y c) 55-60 °C, según Abdel Hamid y col. [14].

El pH de la solución también desempeña un papel importante ya que muestra influencia en la producción del hidrógeno y la precipitación de hidróxidos. El pH ayuda a tener un mayor equilibrio electroquímico y la relativa concentración de los componentes formados por las especies electroactivas [15]. Liangliang Tian y col. [16] analizaron el efecto del pH en la deposición de recubrimientos Ni-Co en cobre como sustrato y observaron que, a valores bajos de pH (2.0 y 3.1), el hidrógeno atómico e hidruros predominan en el recubrimiento, ocasionando agujeros negros sobre la superficie. A valores de pH alto (4.3 a 5.4) la influencia del hidrógeno disminuye aparentemente y los agujeros negros casi desaparecen. Es decir que los recubrimientos con un pH mayor están más compactos debido a que la producción de hidrógeno disminuye, como se aprecia en las micrografías de la figura 2.10.

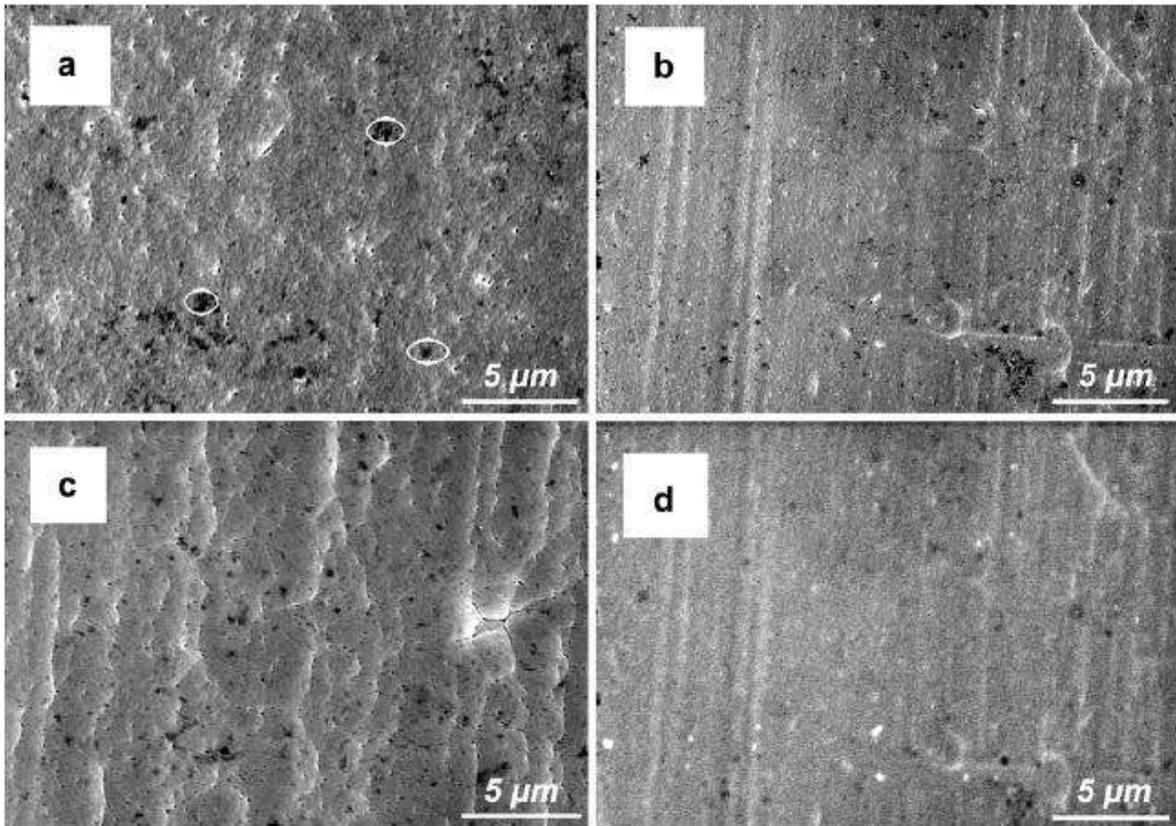


Figura 2. 10. Micrografías del MEB de depósitos Ni-Co a diferentes valores de pH en un baño electrolítico de 0.625 M NiSO<sub>4</sub> + 0.125 M CoSO<sub>4</sub> + 0.4 M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> a temperatura ambiente. a) pH 2.0; b) pH 3.1; c) pH 4.3 y d) pH 5.4, según Liangliang Tian y col. [16].

#### 2.4. Aplicación de recubrimientos base níquel

Los recubrimientos base níquel son ampliamente empleados debido a la combinación de las numerosas propiedades que presentan, además de tener un costo relativamente bajo del metal. Una de las ventajas es su tendencia a la pasivación, proveyendo resistencia a la corrosión en distintos medios, particularmente en agua, soluciones alcalinas, orgánicas y ácidos minerales [9].

Las propiedades que brinda el níquel sobre el sustrato se pueden mejorar añadiendo cromo, titanio, aluminio, fósforo, boro o cobalto, entre otros. El segundo o tercer componente que conforma el recubrimiento se determina de acuerdo a la

función que la pieza recubierta deberá realizar; por ejemplo, el cromo protege el sustrato de la corrosión, mientras que el titanio incrementa la dureza [17].

Una de las principales aplicaciones de los recubrimientos de Níquel es la protección del interior de moldes de compactación y estampado pues cubre toda la superficie independientemente de su geometría y tamaño, brindando alta resistencia al desgaste. En Estados Unidos se usan los recubrimientos base níquel para recubrir los moldes usados para la impresión de billetes. En la industria automotriz se usa para componentes de las puertas, panel de control, ejes, cigüeñales, llaves, engranes, varillas, etc. En la industria aeroespacial tienen gran uso en componentes que deben tener buena resistencia a la erosión, ser ligeros y fuertes, además que permiten complejidad de diseño y tolerancia dimensional. En la industria electrónica son usados en el campo de la radio y televisión, en línea blanca para dar un acabado resistente mate o brillante al material [18].

En general los recubrimientos base níquel fundamentan sus aplicaciones en tres características principales:

- Buena resistencia al desgaste y la corrosión
- Buena soldabilidad y soldadura
- Buen contacto eléctrico y conductividad

#### 2.4.1. Propiedades de recubrimientos base níquel

Es bien conocido que los recubrimientos base níquel muestran alta dureza y buena resistencia al desgaste y a la corrosión con respecto a recubrimientos convencionales. Para mejorar las propiedades de los depósitos de níquel, es posible combinar un segundo o tercer componente; de esta manera es común la aplicación de recubrimientos Ni-Co, Ni-W, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni-Co-SiC, y otros, ya que las aleaciones pueden mejorar las propiedades [19].

En recubrimientos base níquel con partículas de alúmina, H. Gül y col. [20] muestran que la resistencia al desgaste disminuye cuando el contenido de partículas aumenta

en el recubrimiento. Además, reportan que la adhesión es mejor a mayores concentraciones de alúmina. Lei Shi y col. [21] sintetizaron compósitos de Ni-Co/SiC, encontraron que la microdureza de los nanocompósitos aumenta cuando se incrementa el porcentaje en volumen de SiC; explican que las partículas de SiC depositadas en la matriz de Ni-Co ayudan a mejorar la microdureza y disminuir la velocidad de desgaste debido a que detiene el crecimiento de grano y la deformación plástica de la matriz bajo una carga aplicada (figura 2.11). H. Gül y col. [22] sintetizaron recubrimientos de níquel con partículas de SiC evaluando que la microdureza del compósito con 10 % vol de SiC incrementa más del 200 % su microdureza; este fenómeno es principalmente atribuido al endurecimiento de la matriz metálica por la presencia de las partículas finamente dispersas. Sin embargo existe un máximo de partículas que mejoran esta propiedad. Sin embargo, se debe tener presente que siempre existirá un máximo o valor óptimo de partículas que podrán ser depositadas, para que la propiedad mejore, sin llegar a fragilizar el recubrimiento con una saturación.

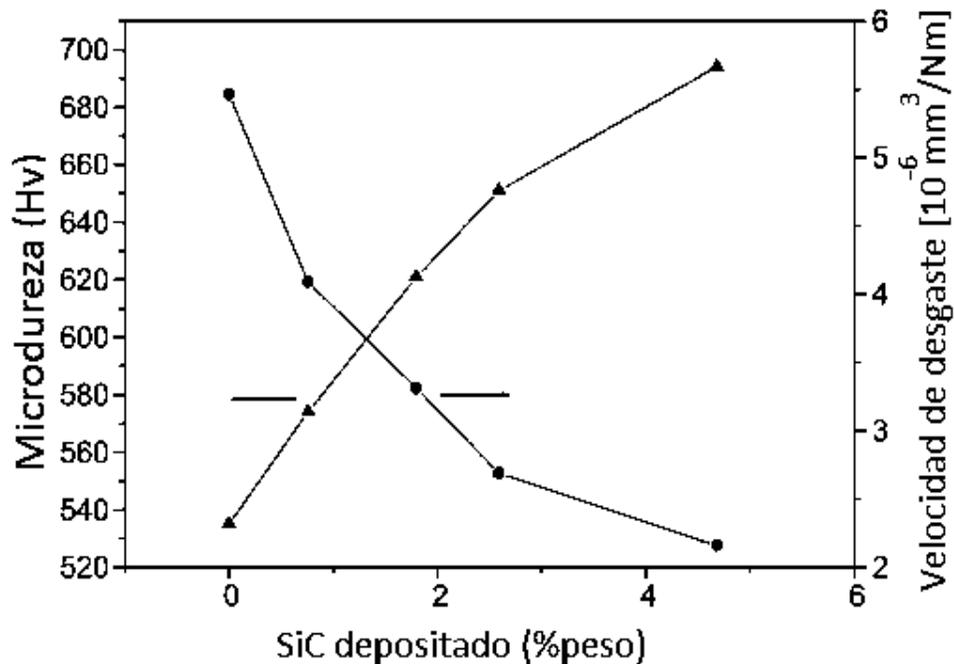


Figura 2. 11. Microdureza y velocidad de desgaste de nanocompuestos Ni-Co/SiC vs porcentaje en peso de partículas de SiC en el depósito, según Lei Shi y col. [21].

## 2.5. Corrosión

El ataque destructivo e involuntario de un metal se le llama corrosión y generalmente empieza en la superficie. En los materiales metálicos, el proceso de corrosión normalmente es electroquímico, es decir, se trata de una reacción química en la cual hay una transferencia de electrones de una especie química a otra [11].

### 2.5.1. Evaluación de la corrosión electroquímica

La prueba de corrosión electroquímica, al igual que la electrodeposición, se realiza en una celda electroquímica típica (figura 2.12) con tres electrodos: (A) un electrodo de trabajo; (B) una varilla de grafito como electrodo auxiliar; y (C) un electrodo de calomel saturado ( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) como referencia, inmersos en (D) un medio acuoso agresivo.

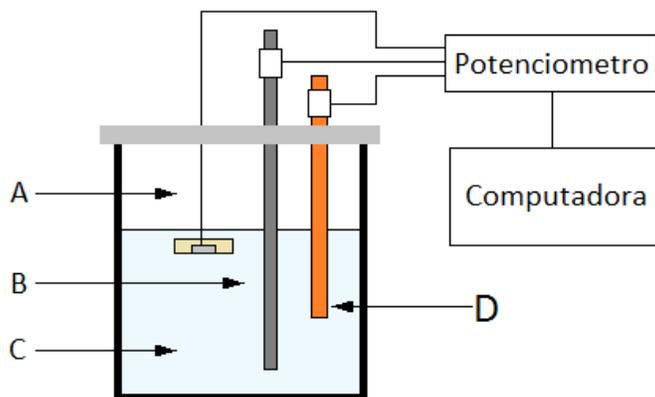
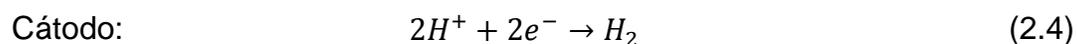
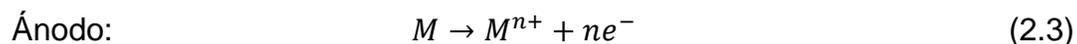


Figura 2. 12. Celda electroquímica para ensayos de corrosión.

Las reacciones que toman lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:



Se le llama diferencia de potencial a la fuerza impulsora, o tendencia de que ocurra una determinada reacción. Esta diferencia de potencial determina la dirección en que fluyen los electrones entre las regiones anódica y catódica [11]. Las unidades del potencial son los voltios; la ecuación (2.5) representa el potencial de la celda:

$$E = E_c - E_a \quad (2.5)$$

Donde  $E$  representa la fuerza impulsora,  $E_c$  el potencial catódico y  $E_a$  el potencial anódico.

### 2.5.2. Polarización

La polarización electroquímica es el cambio en el potencial del electrodo debido al flujo de corriente. Hay dos tipos de polarización:

1. Polarización por activación; es la polarización causada por una reacción lenta en el electrodo.
2. Polarización por concentración; es la polarización causada por el cambio en la concentración de los reactivos o productos cerca de la superficie del electrodo.

El grado de polarización es definido como sobrevoltaje  $\eta$ , y está dado por la siguiente ecuación:

$$\eta = E - E_{corr} \quad (2.6)$$

Donde  $E$  es el potencial de electrodo para algunas condiciones de flujo de corriente y  $E_{corr}$  es el potencial de electrodo para un flujo de corriente cero. Nótese que el potencial de electrodo de un flujo de corriente cero no debe confundirse con el potencial de electrodo estándar  $E^0$ , el cual juega un papel importante en la termodinámica de corrosión.

Ambos, el ánodo y el cátodo pueden ser polarizados. La polarización anódica es el desplazamiento del potencial de electrodo en dirección positiva y por lo tanto el electrodo es más anódico. La polarización catódica es el desplazamiento del potencial de electrodo en dirección negativa y por lo tanto el electrodo es más catódico [23].

### 2.5.2.1. Polarización catódica

La polarización catódica se puede dar por dos mecanismos: 1) por activación, y 2) por concentración.

Para la polarización por activación se considera la reacción del hidrógeno que ocurre sobre la superficie del cátodo, como lo muestra la figura 2.13. Primero, átomos de hidrógeno son producidos por la siguiente reacción de reducción:



Seguido por la combinación de:

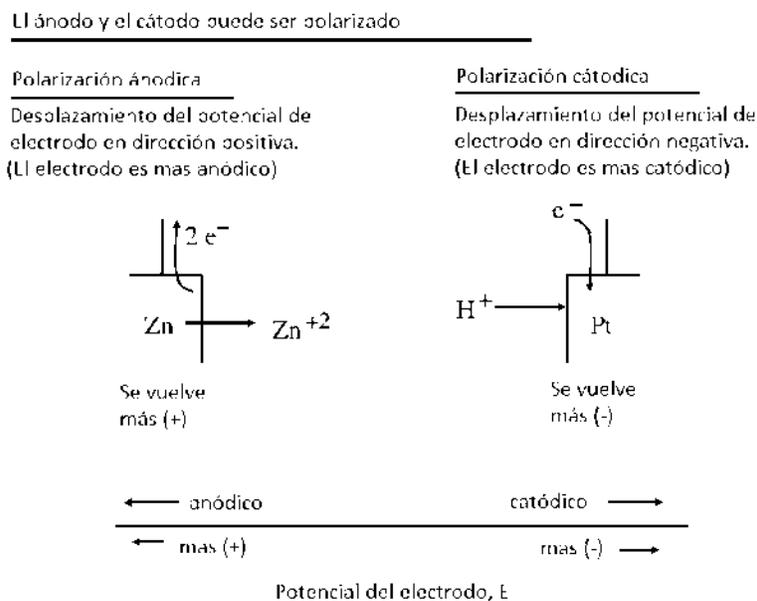


Figura 2. 13. Representación de polarización anódica y catódica [23].

El proceso de polarización por activación es una reacción lenta (figura 2.14). Los electrones son alimentados al metal más rápido de lo que pueden reaccionar. Así, la concentración de  $e^-$  decrece del lado del metal en la interfase, y por ello el potencial  $E$  se vuelve más (-).

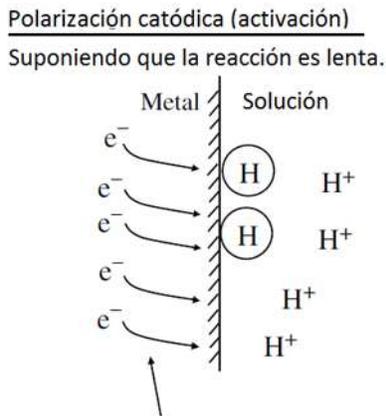


Figura 2. 14. Representación de la polarización por activación para el cátodo [23].

En la polarización catódica por concentración los iones  $H^+$  son lentos moviéndose dentro de la doble capa eléctrica que se genera durante la reacción (figura 2.15). Después, los electrones fluyen en la superficie más rápido de lo que pueden ser consumidos y la concentración de  $e^-$  nuevamente aumenta en el lado del metal, en la interfase; convirtiendo el potencial  $E$  más (-).

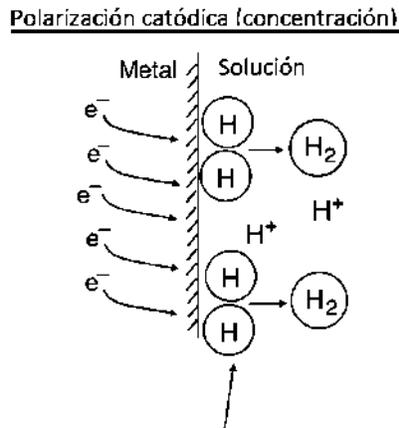


Figura 2. 15. Representación de la polarización por concentración para el cátodo [23].

### 2.5.2.2. Polarización anódica

Al igual que la polarización catódica existen dos mecanismos: 1) polarización por activación y 2) polarización por concentración. Por ejemplo, se considera la siguiente reacción anódica:



La oxidación de los átomos de Fe a iones  $\text{Fe}^{2+}$  es lenta (figura 2.16), por lo que los electrones salen del electrodo más rápido que los átomos de Fe dejan la matriz. La concentración de  $\text{e}^-$  decrece en la interface en el lado del metal convirtiendo el potencial E más (+).

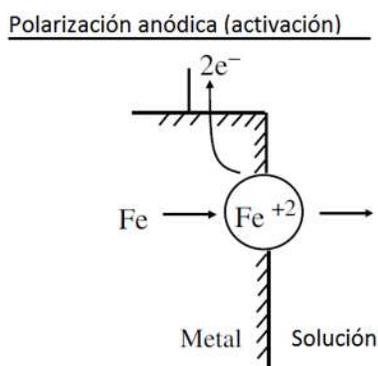


Figura 2. 16. Representación de la polarización por activación para el ánodo [23].

En la polarización por concentración los productos son lentos para difundirse lejos de la interface haciendo que el electrodo se cargue de manera más positiva (figura 2.17). Entonces, el potencial E se vuelve más (+).

Polarización anódica (concentración)

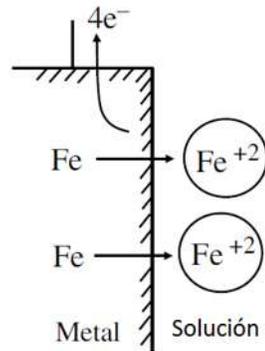


Figura 2. 17. Representación de la polarización por concentración para el ánodo [23].

2.5.2.3. Curvas de polarización

Las curvas de polarización se obtienen al aplicar sobre un material metálico un barrido de potencial en sentidos anódico y catódico a partir del potencial  $E_{corr}$ . La corriente resultante se grafica sobre una escala logarítmica como se muestra a continuación:

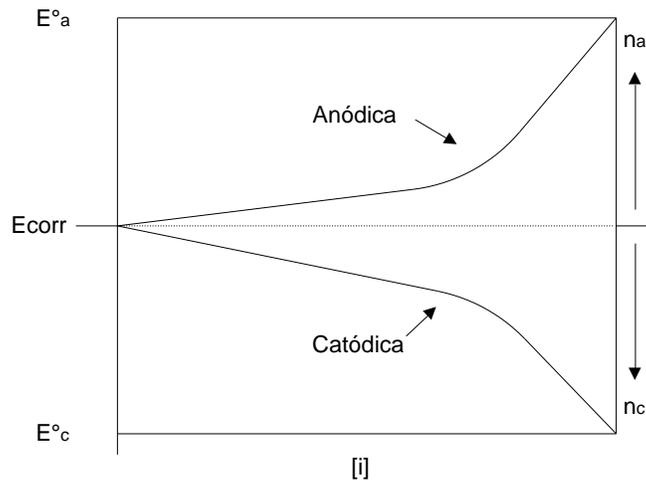


Figura 2. 18. Curva de polarización.

Como se ilustra en la figura, existe un valor para el cual la corriente anódica es igual a la corriente catódica, denominado  $i_{corr}$ , valor al que corresponde un potencial  $E_{corr}$ . En la figura 2.18,  $E_a$  representa el potencial del ánodo, y  $E_c$  el potencial del cátodo, potenciales medidos al paso de una corriente  $i$ . Los potenciales  $E_a^0$  y  $E_c^0$  corresponden a los valores estándar de equilibrio de las reacciones anódica y

catódica, respectivamente. La diferencia  $E_a^0 - E_{\text{corr}}$  representa el sobrepotencial anódico  $\eta_a$ ; mientras que  $E_c^0 - E_{\text{corr}}$  es igual al sobrepotencial catódico  $\eta_c$  [24].

### 2.5.3. Pasividad

La pasividad está definida como la reducción química o electroquímica de un metal debido a la reacción del metal con su medio ambiente hasta formar una capa protectora en la superficie del metal [23]. Este fenómeno se presenta en el cromo, hierro, níquel, titanio y otras aleaciones.

El fenómeno de pasivación se explica en términos de las curvas de potencial de polarización-logaritmo de la intensidad de corriente. La curva de polarización de un metal que se pasiva tiene la forma general mostrada en la figura 2.19. Para valores de potencial relativamente bajos, dentro de la región “activa”, el comportamiento es lineal como sucede en los metales normales. Al incrementar el potencial, la intensidad de corriente disminuye repentinamente a un valor muy bajo y permanece independiente del potencial. A esto se le denomina región “pasiva”. Por último, con valores de potencial aún más elevados, la intensidad de corriente aumenta nuevamente con el potencial en la región “transpasiva” [11].

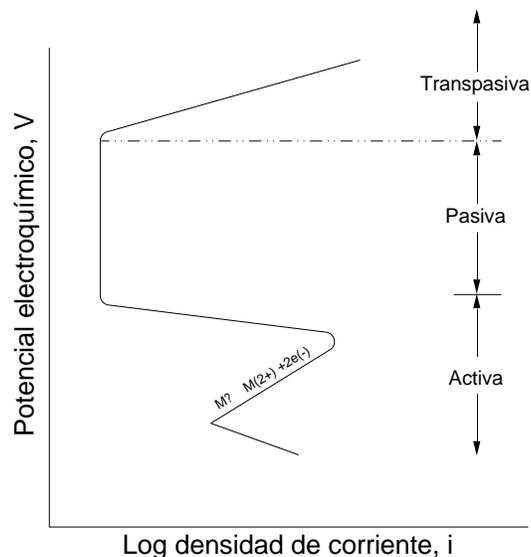


Figura 2. 19. Curva de polarización de un metal que presenta transición activa-pasiva [11].

#### 2.5.4. Tipos de corrosión

La corrosión actúa no sólo formando herrumbre o provocando la pérdida de brillo de un metal, sino también puede causar fallas por agrietamiento o disminuir la resistencia y ductilidad del mismo. Por la apariencia de la superficie corroída la corrosión se puede clasificar como lo muestra la figura 2.20. Algunos tipos de corrosión que se pueden observar fácilmente son la corrosión galvánica, por aireación diferencial, picaduras, por fatiga y por erosión; mientras que la corrosión intergranular y fractura bajo tensión requieren el uso de un equipo más sofisticado para poder observar las fallas.

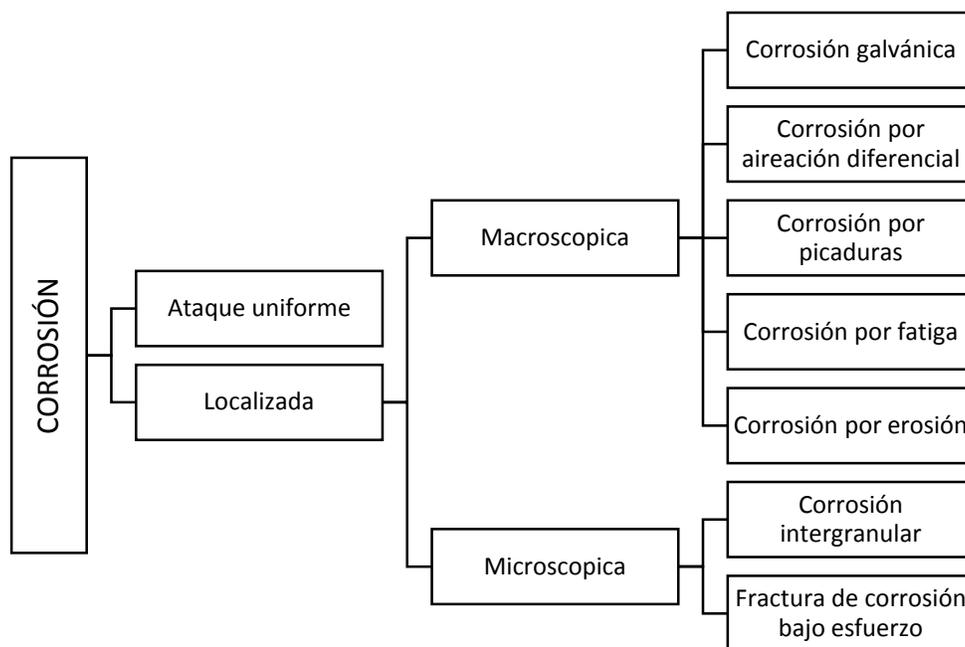


Figura 2. 20. Clasificación de la corrosión según la apariencia de la superficie afectada.

##### 2.5.4.1. Corrosión uniforme

El ataque uniforme es una forma de corrosión electroquímica que tiene lugar con igual intensidad en la totalidad de la superficie expuesta y que con frecuencia deja una escama o depósito residual. A nivel microscópico, las reacciones de oxidación y reducción tienen lugar de manera aleatoria sobre la superficie (figura 2.21a). Probablemente ésta es la forma más común de corrosión y también la menos

molesta porque se le puede predecir con relativa facilidad y tenerla en cuenta en el diseño [11].

#### 2.5.4.2. Corrosión galvánica

La corrosión galvánica tiene una velocidad de corrosión por encima de lo normal, y está asociada con el flujo de corriente hacia el metal menos activo (cátodo) en contacto con un metal más activo (ánodo) en el mismo ambiente. Para fines prácticos se hace uso de la serie galvánica (Tabla 2.2). Como regla general, cuando se usan metales diferentes en contacto y están expuestos a una solución conductora de electricidad, debe elegirse una combinación de metales que esté lo más próxima en la serie electroquímica. La combinación de dos materiales muy separados en esta serie producirá generalmente un ataque acelerado en el metal más activo como se muestra en la figura 2.21b [25].

Tabla 2. 2. La serie galvánica [25].

	Platino
	Oro
	Grafito
	Titanio
	Acero inoxidable 316 (pasivo)
	Acero inoxidable 304 (pasivo)
	Inconel (80Ni-13Cr-7Fe)
	Níquel (pasivo)
	Monel (70Ni-30Cu)
	Aleaciones cobre-níquel
	Bronce (aleaciones Cu-Sn)
	Cobre
	Latón (aleaciones Cu-Zn)
	Inconel (activo)
	Níquel (activo)
	Estaño
	Plomo
	Acero inoxidable 316 (activo)
	Acero inoxidable 304 (activo)
	Fundición
	Hierro y acero
	Cadmio
	Aluminio comercial puro
	Cinc
	Magnesio y aleaciones de Magnesio

↑

Inactividad creciente  
(catódicos)

↓

Actividad creciente  
(anódicos)

#### 2.5.4.3. Corrosión por aireación diferencial

La fuerza impulsora que causa la corrosión resulta de una diferencia en la cantidad de oxígeno en solución en un punto en comparación con otro. La corrosión se acelera donde la concentración de oxígeno es menor. Esta forma de corrosión se produce también bajo sustancias sólidas que se pueden depositar sobre una superficie metálica y que origina una barrera que impide que le llegue oxígeno (figura 2.21c).

#### 2.5.4.4. Corrosión por picadura

Es el tipo de corrosión en la cual un pequeño volumen de metal es removido por corrosión en ciertas áreas de la superficie produciendo hoyos o pozos que pueden culminar en una completa perforación de una tubería o tanque. La corrosión por picadura ocurre sobre la superficie de un metal en un líquido estancado o un líquido con flujo lento (figura 2.21d). Los siguientes factores contribuyen al inicio y propagación de la corrosión por picadura:

- Daños mecánicos o químicos localizados en una capa de óxido protector.
- Factores que pueden causar el rompimiento de una capa pasiva tales como acidez, concentraciones bajas de oxígeno disuelto los cuales tienden a hacer una capa protectora de óxido menos estable y altas concentraciones de cloros.
- Daños localizados o mala aplicación de un recubrimiento protector.
- La presencia de no uniformidades en la estructura del metal.

#### 2.5.4.5. Corrosión intergranular

La corrosión selectiva en las superficies límites de los granos de un metal o una aleación, sin ataques apreciables a los granos o a los cristales mismos, se denomina corrosión intergranular. Cuando es fuerte, este ataque produce una pérdida de resistencia y ductilidad fuera de proporción con la cantidad de metal que destruye realmente la corrosión (figura 2.21f).

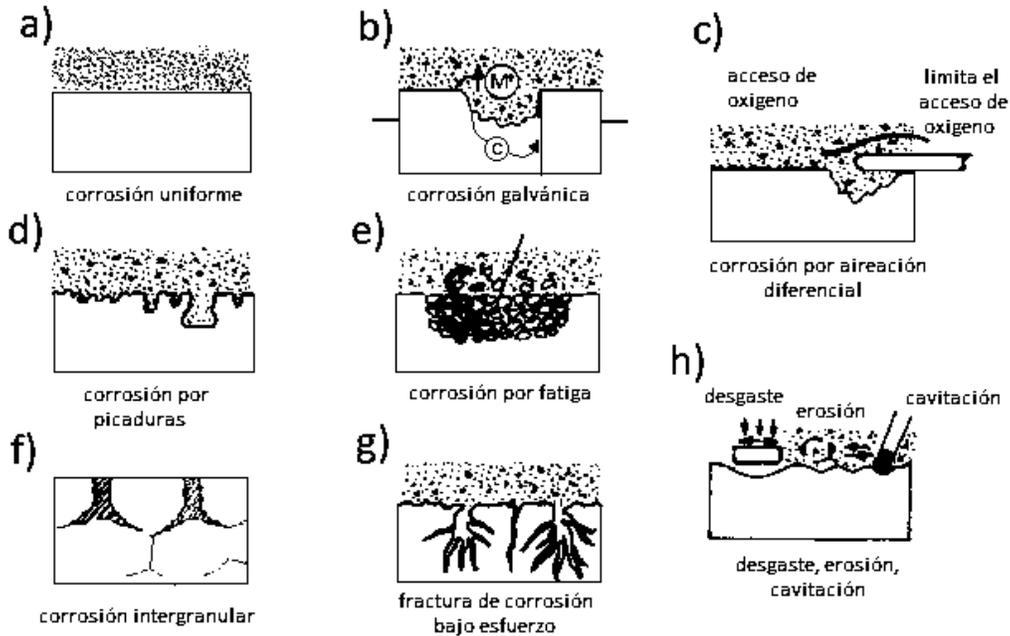


Figura 2. 21. Clasificación morfológica de las formas de corrosión.

#### 2.5.4.6. Corrosión por fatiga

La corrosión por fatiga es una reducción (por corrosión) de la capacidad de un metal para soportar esfuerzos cíclicos o repetitivos. La superficie del metal desempeña un papel importante en esta forma de daño, puesto que será la que soporte los mayores esfuerzos y, al mismo tiempo, estará sometida a los ataques de los medios corrosivos. La corrosión de la superficie metálica hará disminuir la resistencia a la fatiga y el esfuerzo sobre la superficie tenderá a hacer que se acelere la corrosión (figura 2.21e).

#### 2.5.4.7. Corrosión por erosión

Este ataque se produce cuando los metales se deslizan uno sobre otro y se provocan daños mecánicos en uno de ellos o en los dos (figura 2.21h). En este caso, el calor de fricción oxida el metal y ese óxido se consume a continuación, o bien, el retiro mecánico de óxidos protectores da como resultado la exposición de la superficie limpia a los ataques corrosivos. La corrosión por erosión se minimiza utilizando materiales más duros o minimizando la fricción (mediante la lubricación).

#### 2.5.4.8. Fractura de corrosión bajo esfuerzo

La corrosión se puede acelerar debido a los esfuerzos, ya sea el esfuerzo residual interno del metal o algún esfuerzo aplicado desde el exterior (figura 2.21g). Los esfuerzos residuales se producen por la deformación durante la fabricación, por el enfriamiento desigual a partir de temperaturas elevadas y por reordenamientos estructurales internos que implican un cambio de volumen. Los esfuerzos inducidos por remaches y pernos, por ajustes forzados y de contracción, se pueden clasificar también como esfuerzos residuales. Para la fractura de corrosión por esfuerzo se requieren esfuerzos de tracción de magnitud igual, por lo común, al esfuerzo de cedencia; sin embargo, se han llegado a producir fallas de este tipo con esfuerzos menores.

#### 2.5.5. Técnicas para determinar la velocidad de corrosión

La velocidad de corrosión, o la velocidad de eliminación de material como consecuencia de la acción química, es un parámetro de corrosión importante. Esto puede expresarse como la velocidad de penetración de la corrosión.

##### 2.5.5.1. Método de extrapolación de Tafel

Esta ecuación se aplica a las reacciones electródicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito. Esta situación se conoce a menudo como control por activación o control activacional y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación,  $\eta_a$ . Es recomendable una representación gráfica en la que la intensidad de corriente esté en una escala logarítmica para tener una relación lineal entre el  $\text{Log}[i]$  y el sobrepotencial,  $\eta$ . La ecuación que representa la relación lineal se le conoce como ecuación de Tafel:

$$\eta = a + \beta \text{Log}[i] \quad (2.10)$$

Donde  $a$  y  $\beta$  son constantes de Tafel para las reacciones anódica y catódica [24]. Ya que la ecuación representa una línea recta, por analogía al trazar la línea recta sobre la curva de polarización es posible conocer las constantes de Tafel, tal y como lo muestra la figura 2.22. Esta ecuación se usa de igual forma para ambas regiones.

El cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel, conocido también como método de intersección, se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel en un diagrama experimental  $E$  vs  $\text{Log } [i]$ . Cuando se obtiene una curva de polarización experimental, la extrapolación de la recta que aparece en la región de Tafel al valor del potencial de equilibrio, permite determinar la intensidad de corriente de intercambio  $i_{corr}$ , y las constantes de Tafel  $\beta_a, \beta_c$  como lo muestra la figura 2.22 [23].

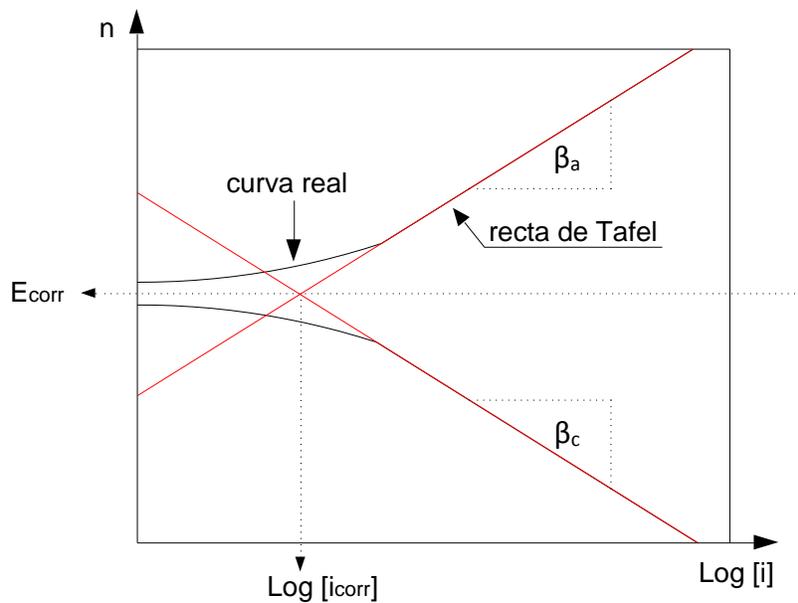


Figura 2. 22. Representación de la extrapolación de Tafel polarización para la obtención de las constantes de Tafel para la región anódica [24].

## 2.5.6. Propiedades a la corrosión de recubrimientos base níquel

Los recubrimientos de níquel han sido usados ampliamente en la industria para la protección de superficies. Aquellos recubrimientos que contienen una fase dispersa de partículas adquieren propiedades especiales tales como buena estabilidad química, alta microdureza y buena resistencia al desgaste y a la corrosión a elevadas temperaturas. Lei Shi y col. [21] evaluaron el efecto de partículas de SiC en el baño durante la depositación sobre el comportamiento de recubrimientos de Ni-Co mediante curvas de Tafel en una solución de 0.5 mol/L NaCl. Con valores de -0.33V,  $7.9 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>; y -0.39V,  $3.98 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>, para recubrimientos con y sin partículas de SiC respectivamente, demostraron que los recubrimientos con Ni-Co/SiC tienen mejor resistencia a la corrosión en comparación con aquellos que no contienen, pues los nanocompuestos tienen un potencial de corrosión más bajo y una intensidad de corriente más pequeña que los recubrimientos de Ni-Co (figura 2.23).

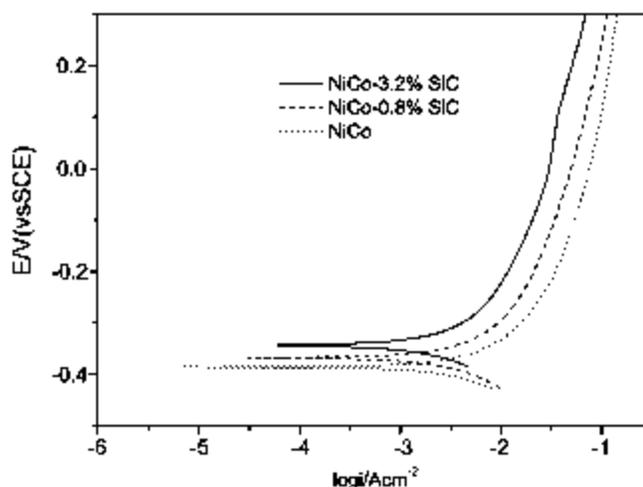


Figura 2. 23. Curvas de Tafel de recubrimientos de aleaciones Ni-Co y nanocompuestos de Ni-Co/SiC en solución de NaCl 0.5 mol/L, según Lei Shi y col. [21].

Por otro lado, Bogdan Szczygiel y col. [26] sintetizaron recubrimientos compuestos de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y evaluaron la resistencia a la corrosión en una solución 0.5 M de NaSO<sub>4</sub>. La prueba potenciodinámica mostró que la resistencia a la corrosión de los compósitos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es mejor que el recubrimiento estándar de Ni. Después de

catorce días de exposición, el recubrimiento de níquel se corroyó tres veces más rápido que el recubrimiento de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo en un principio el comportamiento de corrosión similar en ambos recubrimientos, pero al cabo de catorce días los datos de  $i_{corr}$  y  $E_{corr}$  de 359 nA/cm<sup>2</sup>, 402 mV y 128 nA/cm<sup>2</sup>, 326 mV para el recubrimiento de Ni y Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente, demostraron que los compósitos que contienen Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan mayor resistencia a la corrosión (tabla 2.3).

Tabla 2. 3. Resultados potenciométricos para recubrimientos de Ni y recubrimientos compuestos Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M contra el tiempo (días), según Bogdan Szczygiel y col. [26].

tiempo de exposición (días)	Ni		Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )
0	286	80	261	100
1	367	58	297	46
3	372	108	321	66
7	411	200	326	85
14	402	359	326	128

Liana Anicai y col. [27] analizaron el comportamiento a la corrosión de recubrimientos de Sn y aleaciones Ni-Sn en una solución 0.5 M de NaCl. A pesar de largos tiempos de exposición en NaCl, los depósitos de aleaciones mantienen sus características iniciales. Basados en el método de extrapolación de Tafel,  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  fueron calculados. El valor de  $E_{corr}$  estuvo situado en -0.999V sin tomar en cuenta el periodo de inmersión, e  $i_{corr}$  fue desplazada de 0.580 mA/cm<sup>2</sup> en el momento inicial de la inmersión hasta 0.152 mA/cm<sup>2</sup> después de 336 h (figura 2.24). Este comportamiento de las aleaciones de Sn-Ni sugiere la formación de una capa pasiva de óxidos de estaño y níquel los cuales promueven la resistencia a la corrosión.

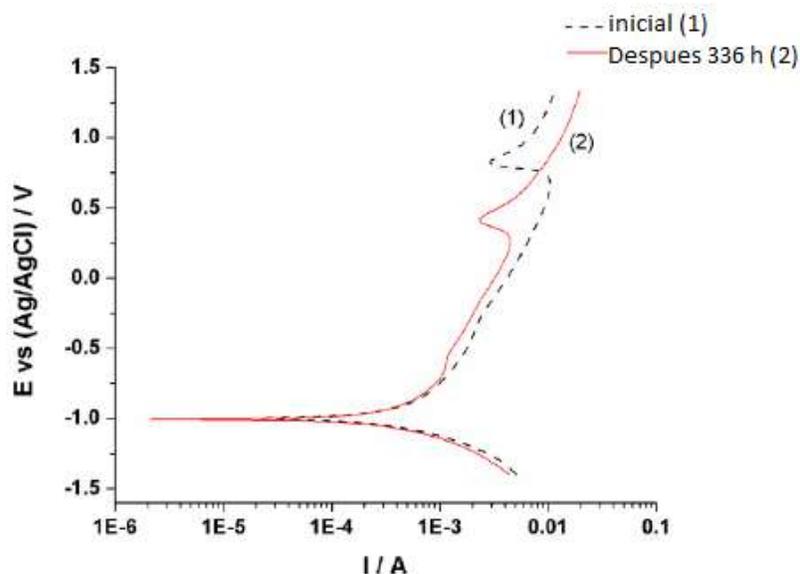


Figura 2. 24. Curvas de polarización en coordenadas semilogarítmicas para depósitos de aleaciones Ni-Sn en 0.5 M NaCl para diferentes tiempos de inmersión, según Anicai y col. [27].

M. A. Farzaneh y col. [19] analizaron el efecto de Co y W en las propiedades de recubrimientos base Ni. Realizaron la síntesis a distintas intensidades de corriente de 2.5, 15 y 50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En el caso de depósitos Ni-Co, la  $i_{\text{corr}}$  aumenta con el aumento de la intensidad de corriente durante la depositación. Además, encontraron que el contenido de Co y la estructura de la superficie fueron reconocidos como factores influyentes en la resistencia a la corrosión. Para el caso de compósitos Ni-W encontraron que el aumento de contenido de tungsteno en los depósitos resulta en una capa de óxido protector y por lo tanto aumenta la resistencia a la corrosión, como se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2. 4. Intensidad de corrosión y composición % Co, %W en los recubrimientos base níquel en función de la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición, según Farzaneh y col. [19].

Intensidad de corriente en la electrodeposición ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Contenido en el depósito		$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	
	Ni-Co (% Co)	Ni-W (% W)	Ni-Co	Ni-W
2.5	12.6 +/- 0.3	15.6 +/- 0.7	0.6	4.4
15	6.9 +/- 1	8 +/- 0.6	4	1.7
50	2.9 +/- 0.5	4.6 +/- 0.4	5	3

## CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se presenta la descripción de los equipos y reactivos empleados, materia prima para la síntesis de recubrimientos, así como la metodología y técnicas para la síntesis y caracterización de los depósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La figura 3.1 muestra un diagrama general del desarrollo experimental.

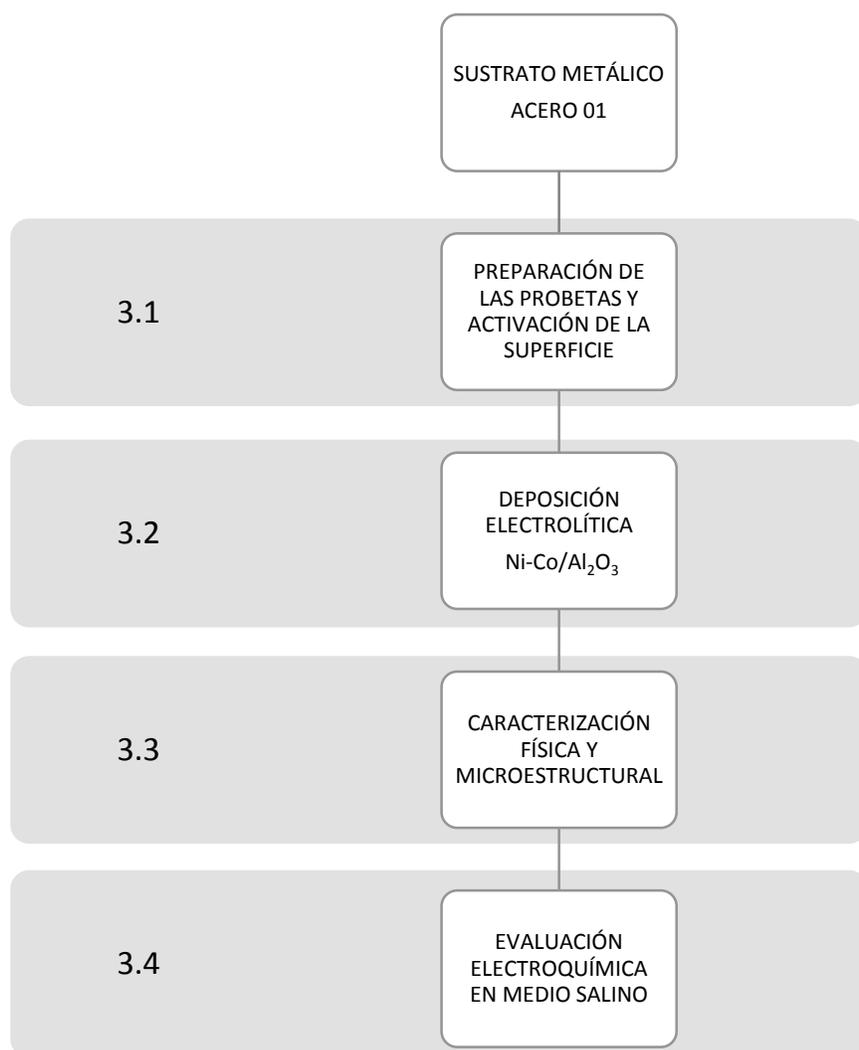


Figura 3. 1. Diagrama general del desarrollo experimental.

El trabajo se dividió en cuatro etapas. La primera comprende la preparación mecánica de las probetas metálicas y la activación de su superficie. La segunda etapa consistió en la preparación del baño electrolítico y síntesis de los depósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la tercera etapa se realizó la caracterización física y microestructural de los depósitos y se analizó su relación con el grado de adhesión y dureza respecto de la intensidad de corriente aplicada durante la deposición. Finalmente, en la cuarta etapa se estudió la conducta a la corrosión en un medio salino.

### 3.1 Preparación de las probetas y activación de la superficie

#### 3.1.1. Probetas de sustrato AISI-01

La electrodeposición de Ni – Co se llevó a cabo sobre sustratos metálicos de ACERO AISI-01 grado herramienta de dimensiones 1 x 1 x 0.3 cm<sup>3</sup> (Figura 3.2). El sustrato fue seccionado con las dimensiones deseadas en una cortadora de disco de diamante *Isomet low speed saw* marca *Buehler*. Posteriormente, se le dio un acabado con papel abrasivo de carburo de silicio grados 360, 400 y 500, consecutivamente, con el fin de eliminar imperfecciones, impurezas y óxidos presentes en la superficie de las probetas.

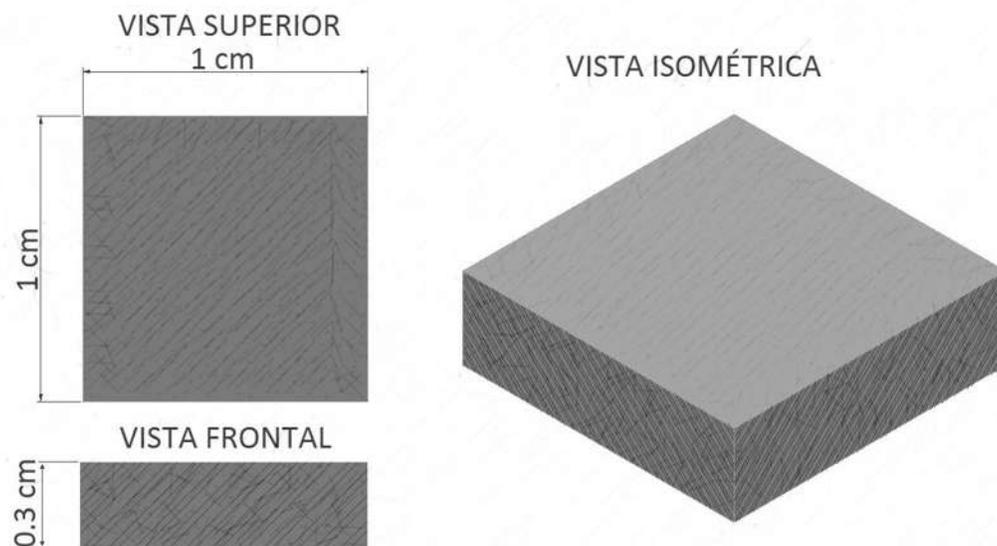


Figura 3. 2. Probetas de acero AISI-01.

El acero AISI-01 presenta buenas propiedades mecánicas, tenacidad, resistencia al desgaste y dureza en comparación con otros aceros, además de bajo costo [28]. La composición química del acero AISI-01 se muestra en la Tabla 3.1 y sus propiedades físicas en la Tabla 3.2.

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

<b>%C</b>	<b>%Mn</b>	<b>%Si</b>	<b>%Cr</b>	<b>%V*</b>	<b>%W</b>
0.85 - 0.95	1.00 - 1.30	0.20 - 0.40	0.40 - 0.60	0.20	0.40 – 0.60

\*Elemento opcional

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

<b>PROPIEDAD</b>	<b>VALOR</b>
Módulo de elasticidad	207 GPa
Conductividad térmica	34.5 W/m °K (95°C)
Dureza	60 HRC
Resistencia al desgaste adhesivo*	1.5

\*Valor relativo

### 3.1.2. Activación de la superficie

Previo al proceso de deposición se activó la superficie del cátodo para lograr la formación del depósito Ni-Co. La activación superficial consistió en los siguientes pasos:

1. Limpieza superficial por inmersión en acetona y agitación de ultrasonido durante 10 minutos.
2. Desengrasado de la superficie con una solución de 42 g/L de NaOH a temperatura de 50°C durante 3 minutos.

3. Activación de la superficie por medio de una solución de HCl al 30% vol a temperatura ambiente durante 2 minutos.
4. Finalmente, el ánodo y el cátodo fueron sumergidos en el baño electroquímico para la síntesis del recubrimiento.

\*Después de cada etapa se limpió el cátodo con agua destilada.

### 3.1.3. Polvos de alúmina

Las partículas cerámicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizadas en la síntesis de los recubrimientos tienen una pureza de  $>99.45\%$  y corresponden a una malla 2000 (Saint Gobain, Industrial ceramics, Alundum acid treat). La distribución de tamaño de partícula fue analizada experimentalmente con el equipo *Coulter LS100 Q* y con ayuda del software *LS Particle Size Analyzer LS32*, encontrándose el 90% menor a  $0.53 \mu\text{m}$ , mientras que el 10% es menor a  $5.57 \mu\text{m}$ , con un valor promedio de  $D_{50} = 1.55 \mu\text{m}$  (Figura 3.3.).

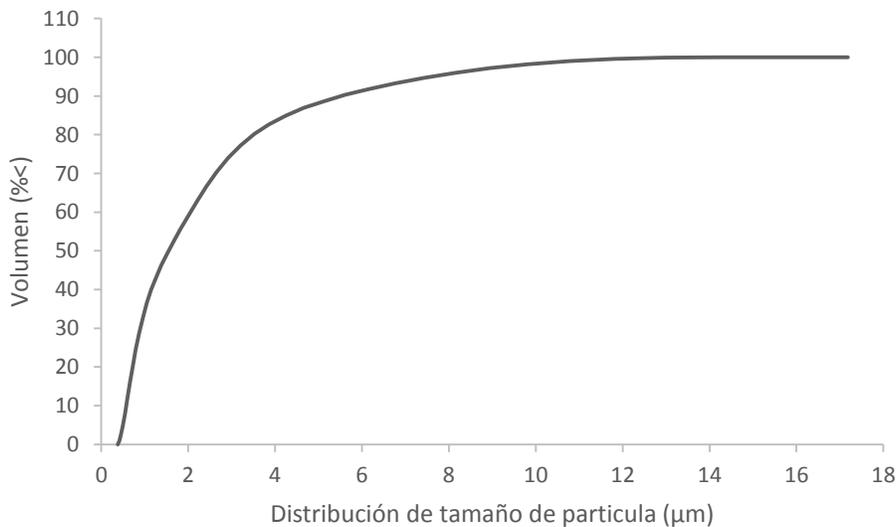


Figura 3. 3. Distribución de tamaño de partícula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contra % Volumen acumulado.

### 3.2. Electrodeposición de recubrimientos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la segunda etapa fué necesario determinar la composición y condiciones óptimas del baño electroquímico. La depositación se llevó a cabo en 200mL de solución bajo los parámetros que se muestran en las Tablas 3.3 y 3.4.

Tabla 3. 3. Composición del baño electroquímico.

<b>Reactivo</b>	<b>Concentración (g/L)</b>
NiSO <sub>4</sub> •6H <sub>2</sub> O	300
NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	50
CoSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	37.85
NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	0.3
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	40
Sacarina	2

Tabla 3. 4. Condiciones de electrodeposición de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Condición</b>	<b>Valor</b>
pH	4.5
Temperatura (°C)	45
Velocidad de agitación (rpm)	900
Tiempo de electrodeposición (min)	60
Intensidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	2 a 5
Contenido de partículas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el baño electrolítico (g/L)	5

Como se puede observar en la Tabla 3.4, se estudió el efecto de la variación de la intensidad de corriente (2, 3, 4, 5 mA/cm<sup>2</sup>) durante la electrodeposición, aplicada mediante una fuente externa de tensión CD programable *Extech 382280*.

La celda electrolítica utilizada durante la electrodeposición se muestra en la figura 3.4. Se utilizó como ánodo un electrodo de níquel y como cátodo un electrodo de acero AISI-01 de medidas similares. Ambos, ánodo y cátodo, fueron soldados a un alambre extensor de acero calibre 18, que sirvió como conductor entre la fuente de poder y los electrodos sumergidos en el baño electroquímico, los cuales fueron sujetos paralelamente a 3 cm de distancia.

Las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fueron ligeramente humectadas con solución electrolítica y posteriormente añadidas al baño bajo agitación constante seguido de la colocación de los electrodos dentro del baño. Durante el tiempo de la electrodeposición se mantuvo el baño en agitación constante mediante una barra magnética para que éste fuese homogéneo.

Las mediciones de temperatura y pH del baño electroquímico se obtuvieron por medio de un pH-metro *Hach modelo sesION 3*. El pH del baño electroquímico fue controlado con soluciones diluidas de HCl y NaOH. Cuando se cumplió el tiempo de inmersión dentro del baño, ambos electrodos fueron retirados y lavados con agua destilada.



Figura 3. 4. Celda electrolítica donde se llevó a cabo la electrodeposición.

### 3.3 Caracterización microestructural de los depósitos

Los sustratos con los diferentes recubrimientos de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron sometidos a caracterización física y química con el propósito de analizar el efecto de la intensidad de corriente sobre la electrodeposición.

#### 3.3.1. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de los depósitos y la ubicación de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL JSM – 7600F FEG – SEM*, con un espectrómetro acoplado de energía dispersiva *Bruker modelo XFlash 6|30*, para efectuar microanálisis EDS (Espectro de energía dispersiva) de su composición química. De manera directa fue posible obtener una medición preliminar de los espesores de los diferentes recubrimientos sintetizados. Las micrografías fueron tomadas en modo de electrones secundarios a 15 keV a aumentos de 250x, 1000x, 1500x y 2000x.

#### 3.3.2. Difracción de Rayos X

Los recubrimientos en su condición de recién depositados fueron analizados por la técnica de difracción de rayos X en un difractómetro modelo *SIEMENS D5000* con el objetivo de determinar las fases constituyentes. Los difractogramas fueron adquiridos haciendo barridos de 0.02° y 3 segundos por paso en un rango de 30 a 100 grados, con una lámpara de Cu a una longitud de onda de 1.5406 Å a 30 kV y 20 ohm.

#### 3.3.3. Espectroscopía de absorción atómica

Los recubrimientos fueron analizados en el equipo de espectroscopia de absorción química *Perkin Elmer 3100* para determinar la composición de níquel, cobalto y alúmina dentro del recubrimiento. Para este análisis estuvieron inmersas las probetas con los distintos recubrimientos en soluciones de ácido nítrico diluido hasta que los recubrimientos fueron digeridos completamente. Las soluciones de ácido nítrico y recubrimiento fueron filtradas y aforadas a 100 mL, el mismo procedimiento se realizó con un blanco para evaluarlo en el equipo de absorción atómica con el fin

de observar si éste presentaba alguna desviación. Cuando la absorción de las soluciones sobrepasaba una absorbancia de 0.06 se tomó 1 mL de solución y se aforó a 50 mL, esto debido a que el equipo fue calibrado para un rango de concentraciones de 2 a 4 ppm, donde la absorbancia de 0.06 corresponde a la concentración de 4 ppm, es por ello que al sobrepasar esta concentración el equipo marca error y no da la lectura correcta.. Al mantenernos bajo una absorbancia de 0.06 aseguró que la interpolación que el equipo realizó de acuerdo a las soluciones estándar de níquel y cobalto de 2, 4 y 7 ppm se encontraba en una zona lineal y por lo tanto, el cálculo realizado resultaba más confiable. Obtenidos los datos de absorbancia y concentración, para calcular la concentración en (partes por millón) ppm se tiene la siguiente ecuación:

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

Donde  $x$  es la especie que se desea conocer en la muestra,  $C$  es la concentración en partes por millón en la última dilución,  $V$  es el volumen de la solución,  $F.D.$  es el factor de dilución (en el caso de que haya diluido) y  $M$  son los gramos de la muestra que se están analizando.

#### 3.3.4. Ensayos de textura superficial

La textura superficial de los depósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determinó con un rugosímetro portátil de la marca *MITITUYO* modelo *Surftest SJ 210* y con ayuda del software *SurfTest SJ USB Communication Tool Ver5.006*. El rugosímetro traza un perfil superficial con el método de contacto mediante una punta de trazado y un detector piezo-eléctrico para calcular la rugosidad a lo largo de una línea de 8 mm. Los parámetros determinados fueron:

**Ra:** Rugosidad media; representa el valor promedio aritmético de las desviaciones del perfil respecto del plano central.

**Rz:** Máxima altura del perfil; suma de la máxima altura de picos y de la máxima profundidad de valle comprendidas en la longitud de muestreo.

Rq: Raíz cuadrada media; este valor de rugosidad representa la desviación estándar de los valores de altura Z dentro del área o líneas de barrido.

### 3.3.5. Ensayo de adhesión

El grado de adhesión de los depósitos se evaluó cualitativamente mediante ensayos de indentación Rockwell C de acuerdo a la norma VDI 3198 [1]. El ensayo consiste en realizar cinco indentaciones sobre la superficie del recubrimiento, localizadas cerca de las cuatro esquinas y el centro de las probetas. Las indentaciones se realizaron con un indentador cónico bajo una carga aplicada de 150 kg por un tiempo de 15 segundos (tabla 3.5).

Tabla 3. 5. Comparación de pruebas Rockwell de dureza [29].

<b>Prueba</b>	<b>Penetrador</b>	<b>Carga (kg)</b>	<b>Aplicación</b>
Rockwell A	Cono	60	Materiales muy duros
Rockwell B	Esfera de 1/6 pulg	100	Latón, acero de baja resistencia
Rockwell C	Cono	150	Acero de alta resistencia
Rockwell D	Cono	100	Acero de alta resistencia
Rockwell E	Esfera de 1/8 pulg	100	Materiales muy blandos
Rockwell F	Esfera de 1/16 pulg	60	Aluminio, materiales suaves

Este tipo de prueba es un método rápido y eficaz que proporciona de manera cualitativa la adhesión de un sistema capa/sustrato. La preparación de las muestras es rápida y sencilla (figura 3.5), sin embargo es una prueba destructiva que provoca daños en la periferia de la indentación, los cuales fueron observados por medio de un microscopio óptico.

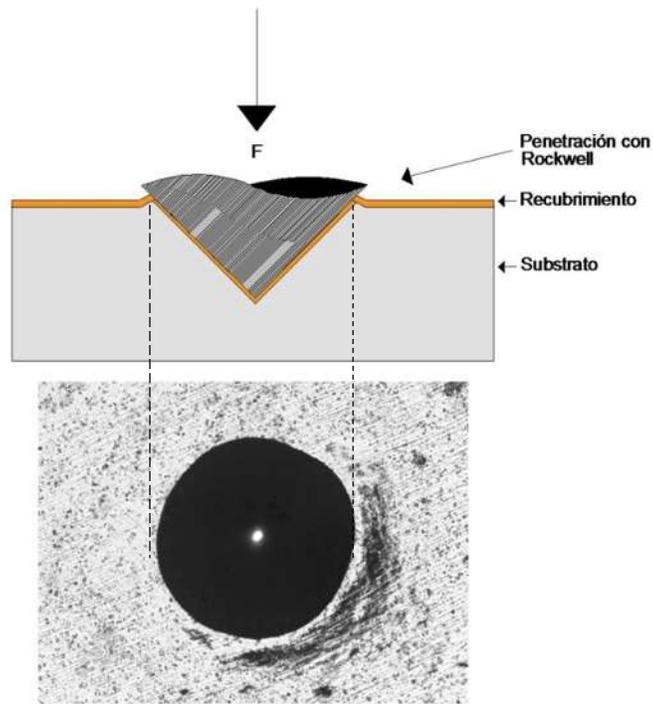


Figura 3. 5. Representación del proceso de indentación Rockwell C en un recubrimiento.

De acuerdo a un patrón definido de fuerza de adhesión establecido por la norma VDI 3198, fue posible comparar y determinar si el grado de adhesión del recubrimiento al sustrato presenta una falla aceptable o inaceptable (figura 3.6).

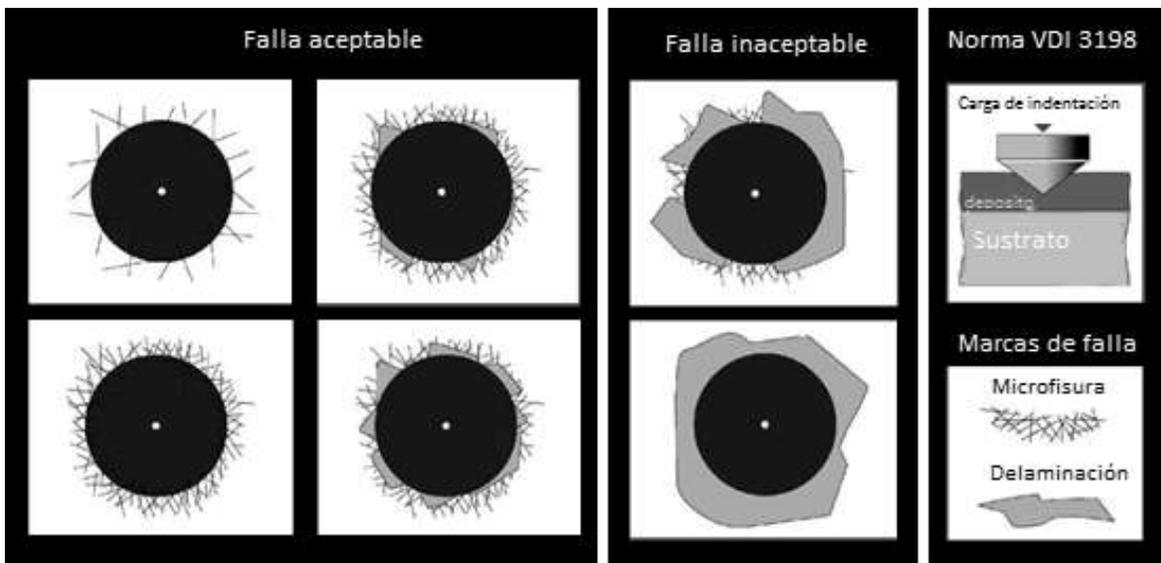


Figura 3. 6. Patrón de fuerzas de adhesión definido en la norma VDI 3198 [1].

### 3.3.6. Ensayo de dureza

Los ensayos de dureza se realizaron con la técnica de dureza Vickers en un microdurómetro *Zwick/Roell indentec ZHV* con penetrador de diamante (figura 3.7) de geometría piramidal que fue presionado sobre la superficie de la probeta. Se realizaron diez indentaciones sobre la superficie del depósito con una carga aplicada de 100 g durante periodos de 15 segundos. Las marcas resultantes fueron observadas mediante una cámara *Arecont Vision* acoplada y fueron medidas con ayuda del software *AV application Manager V5.6.7.1.*, la dureza de la superficie fue calculada con ayuda de la ecuación 3.1.

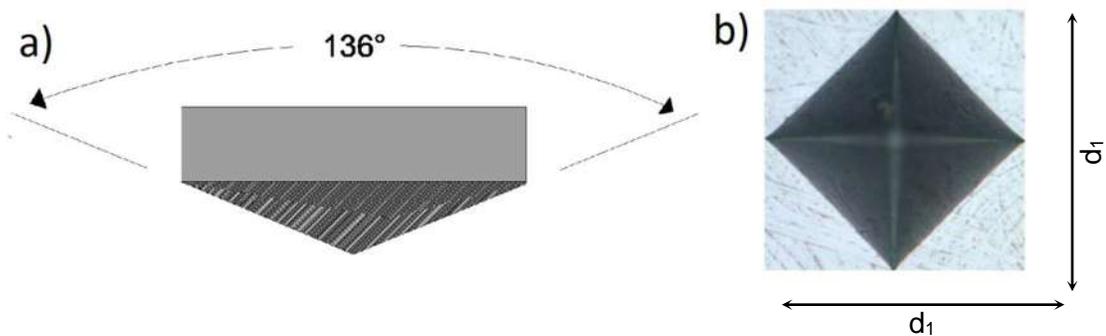


Figura 3. 7. Dureza Vickers. a) Vista lateral del penetrador, b) huella del penetrador en la muestra.

$$HV = 1.854P/d_1^2 \quad (3.1)$$

Donde  $HV$  es la dureza,  $P$  es la carga aplicada en kg, mientras que  $d_1$  es la distancia de esquina a esquina como lo muestra la figura 3.7 y está dada en mm. Una de las ventajas de este ensayo es que no es destructivo, además se emplea en pequeñas cantidades de material; la preparación de las probetas es fácil y rápida, ya que solo requiere de una superficie plana para realizar las pruebas y los resultados obtenidos son cuantitativos.

### 3.4. Evaluación electroquímica

Las probetas de sustrato base AISI-01 con y sin recubrimiento fueron preparadas para los ensayos de corrosión con una resina acrílica que aísla el cuerpo de la probeta dejando una cara expuesta al proceso corrosivo, con un área de exposición de  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ . El mismo alambre usado para la electrodeposición sirvió de medio conductor para este estudio.

#### 3.4.1 Celda electroquímica

Los ensayos de corrosión se llevaron a cabo en la celda que se muestra en la figura 3.8 y su configuración se establece en la figura 2.7. Las probetas de acero AISI-01 con y sin recubrimiento, de  $1 \text{ cm}^2$  de área expuesta, constituyen el electrodo de trabajo; el electrodo auxiliar consistió en una barra de grafito; se usó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia. El medio corrosivo empleado fue agua de mar sintética, preparada bajo la norma ASTM D 1141-98 [2]. La tabla 3.6 muestra la composición química del agua de mar sintética empleada.



Figura 3. 8. Celda electrolítica para los ensayos de corrosión.

Tabla 3. 6. Composición química del agua de mar sintética bajo la norma ASTM D 1141-98 [2].

<b>Componente</b>	<b>Concentración (g/L)</b>
NaCl	24.53
MgCl <sub>2</sub>	5.20
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.09
CaCl <sub>2</sub>	1.16
KCl	0.695

Se determinó la velocidad de corrosión en agua de mar sintética mediante el análisis de curvas de polarización anódica y catódica obtenidas, empleando la técnica de extrapolación de Tafel. La polarización se llevó a cabo de la rama catódica en dirección a la anódica a una velocidad de barrido 1 mV/seg con un rango de sobrepotencial de  $\pm 250$  mV, con respecto al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ). Utilizando como electrolito agua de mar sintética de acuerdo a la norma ASTM D1141-98 [2]. Los experimentos se llevaron a cabo en un potenciómetro de la marca *PARSTAT 2263* y los datos fueron evaluados con el software *CorrView-Electrochemistry*.

#### 3.4.2 Caracterización de las probetas sometidas a ensayos de corrosión

La caracterización de las probetas se realizó mediante Microscopia electrónica de barrido y Difracción de rayos X con el fin de observar su morfología y analizar las fases presentes después del ataque de corrosión.

## CAPÍTULO 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La electrodeposición de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se efectuó sobre sustrato de acero AISI-01 empleando sales de NiSO<sub>4</sub>•6H<sub>2</sub>O y NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O como fuentes de níquel y CoSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O como fuente de cobalto. Se aplicaron cuatro valores de intensidad de corriente 2, 3, 4 y 5 mA/cm<sup>2</sup> durante el proceso de electrodeposición con la finalidad de estudiar su efecto sobre las propiedades físicas y morfológicas del recubrimiento, y como capa protectora del acero contra la corrosión en agua de mar sintética de acuerdo a la norma D1141-98 [2].

### 4.1. Caracterización física y microestructural

#### 4.1.1. Microscopía electrónica de barrido

Las imágenes de la figura 4.1 muestran la morfología característica del recubrimiento Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formado en la superficie del sustrato de acero AISI-01.

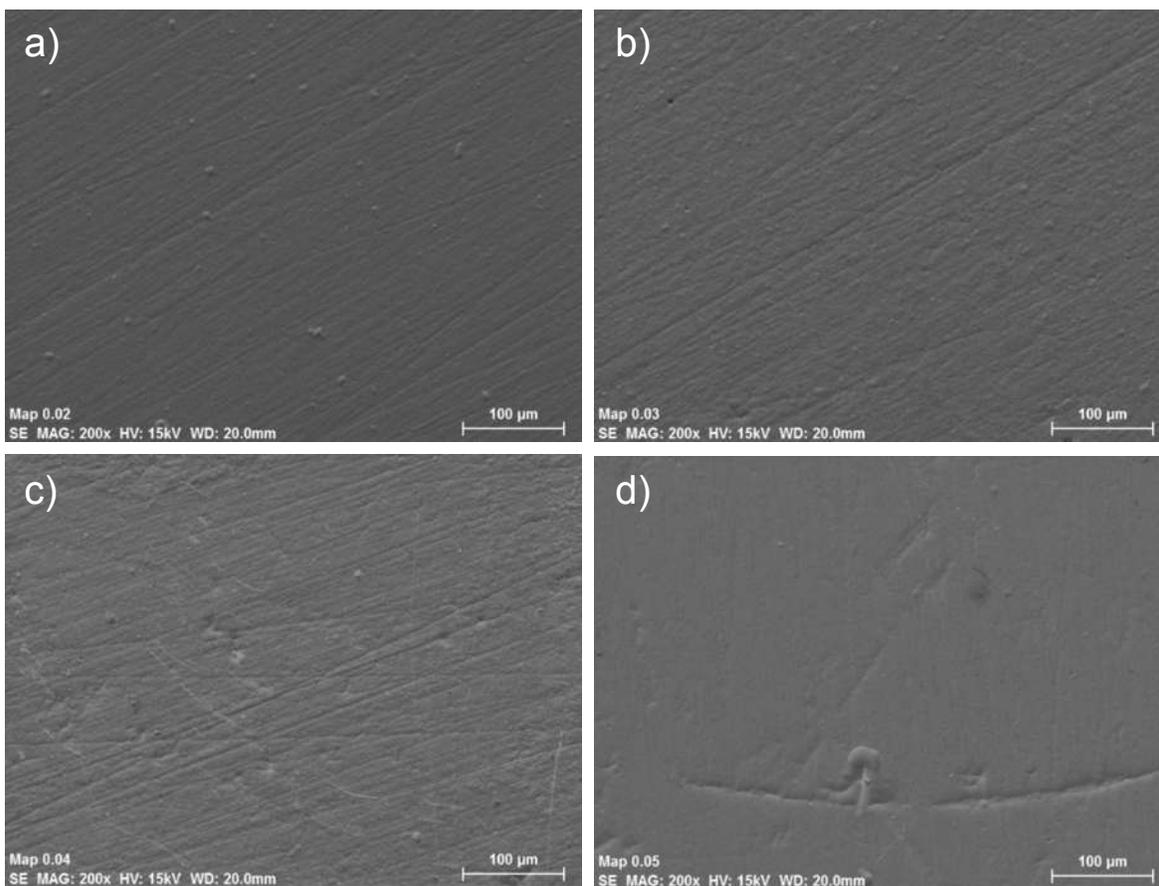


Figura 4. 1. Morfología característica del recubrimiento. a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Se observó que el recubrimiento adquiere el mismo perfil de las imperfecciones y textura del sustrato y debido a que éste no tuvo un acabado superficial a grado espejo, se observan las líneas de rayado sobre la superficie que, a pesar de ello, como muestran las imágenes el recubrimiento es continuo y homogéneo sobre el sustrato y no se aprecia porosidad. Las líneas que se observan son producto del trabajado mecánico previo para eliminar impurezas y óxidos superficiales del mismo sustrato. A medida que la intensidad de corriente se incrementó en el proceso de electrodeposición las huellas fueron menos notorias, lo que podría atribuirse a que el espesor de la película es mayor.

Para saber la variación de masa de los depósitos con la intensidad de electrodeposición se realizaron mediciones gravimétricas antes y después del proceso (Tabla 4.1). Los datos graficados en la figura 4.2 y tabulados en la tabla 4.1 muestran una alta reproducibilidad entre experimentos a la misma intensidad de corriente; es evidente un incremento del depósito con la intensidad de corriente, aumentando desde 0.0143 g para una intensidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> hasta 0.0478 g para una intensidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, lo que representa un incremento de 234 % peso.

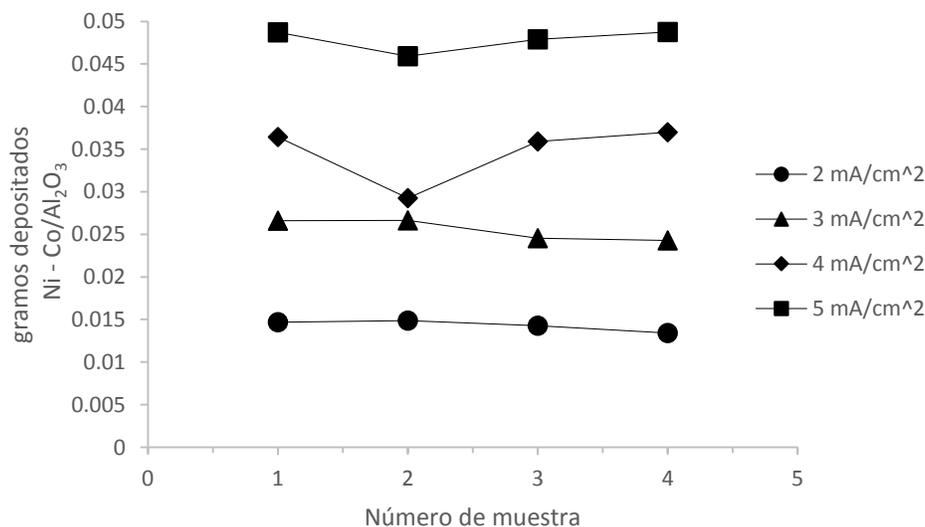


Figura 4. 2. Gramos del depósito Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la superficie del acero AISI-01 para las cuatro muestras sintetizada.

Tabla 4. 1. Mediciones gravimétricas realizadas al sustrato acero AISI-01 antes y después del proceso de electrodeposición.

Intensidad de corriente en la electrodeposición (mA/cm <sup>2</sup> )	W <sub>0,Sustrato</sub> (g)	W <sub>f,Sustrato+Recubrim.</sub> (g)	Δw (g)
2	4.8520	4.8667	0.0147
	4.7348	4.7496	0.0149
	4.6034	4.6177	0.0143
	4.9793	4.9927	0.0134
3	5.0661	5.0927	0.0266
	4.9812	5.0079	0.0266
	4.9826	5.0071	0.0246
	4.7458	4.7701	0.0243
4	4.6344	4.6709	0.0364
	4.7323	4.7616	0.0293
	4.9154	4.9513	0.0359
	4.7275	4.7644	0.0370
5	5.0475	5.0963	0.0487
	4.7009	4.7468	0.0459
	4.7400	4.7879	0.0479
	4.5257	4.5745	0.0487

Tabla 4. 2. Gramos de recubrimiento depositados obtenidos por gravimetría, promedio y desviación estándar.

Intensidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Muestra (g)				Promedio	Desviación estándar
	1	2	3	4		
2	0.0147	0.01485	0.01426	0.01343	0.01431	0.00064
3	0.02661	0.02664	0.02456	0.02430	0.02553	0.00127
4	0.03643	0.02925	0.03592	0.03697	0.03464	0.00362
5	0.04871	0.04591	0.04789	0.04874	0.04781	0.00133

El incremento de la cantidad de depósito con la intensidad de corriente coincide con los resultados reportados por M.A. Farzaneh y col. [19], quienes encontraron que cuando la intensidad de corriente de electrodeposición se incrementa, la superficie del recubrimiento es más compacta y tersa, lo que se asocia con mayor espesor de película. En otro trabajo Z. Abdel Hamid y col. [14] variaron la intensidad de corriente durante la electrodeposición de un recubrimiento NiMoP en 10, 30, 60, 100 y 120 mA/cm<sup>2</sup>, observando que la morfología de la superficie fue afectada, por un cambio

en la velocidad de deposición. Aun cuando el depósito fue mayor con la intensidad de corriente, a intensidades superiores de  $60 \text{ mA/cm}^2$  el aumento en la velocidad de deposición incrementó el estrés interno y disminuyó la eficiencia catódica, debido a la reacción de electrólisis, lo que es común por la técnica utilizada y por usar agua como solvente para crear el baño electroquímico. Comparando los presentes depósitos con los resultados, se concluye que las condiciones a las cuales se sintetizó el recubrimiento ayudaron a que la velocidad de deposición fuera lenta pues no se observó porosidad por generación de hidrógeno, brindando una superficie homogénea y lisa.

#### 4.1.1.1. Espesor de los depósitos

Además de la morfología del recubrimiento, mediante microscopía electrónica de barrido fue posible determinar el espesor de los depósitos sintetizados. Como lo muestra la figura 4.3, un corte transversal de los sustratos metalizados permitió medir el espesor de los depósitos, los cuales están en el orden de micras. El espesor del recubrimiento Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se indica con flechas. A la derecha de la figura 4.3, se encuentra el mapeo de distribución del níquel en la zona observada.

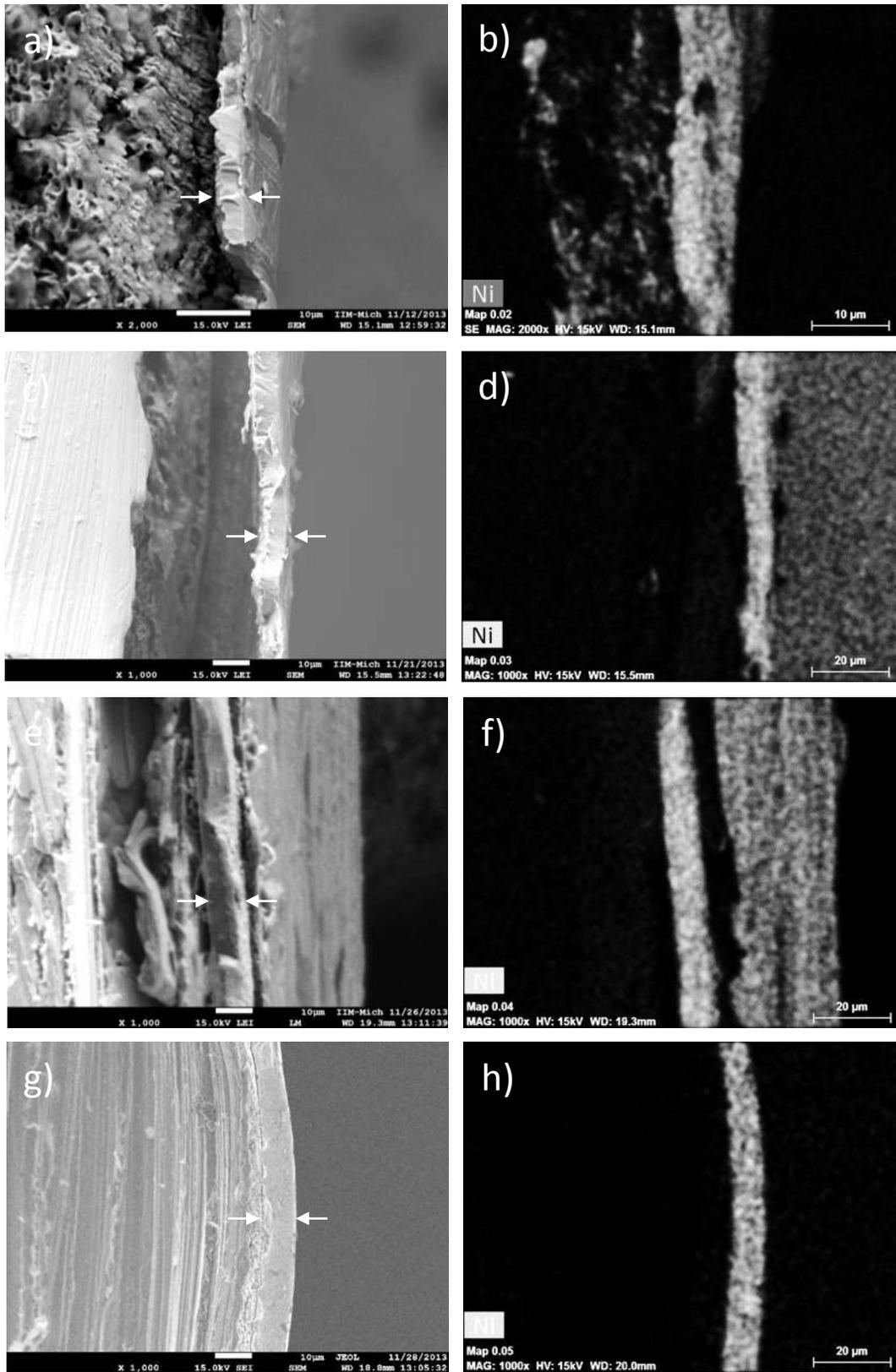


Figura 4. 3. Micrografía del espesor de los recubrimientos sintetizados. a) y b) 2; c) y d) 3; e) y f) 4; g) y h) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Este mapeo ayudo a distinguir entre el sustrato y el recubrimiento para asegurar que la medición del espesor correspondiera únicamente al metalizado. En la figura 4.4 se representa la tendencia de los espesores depositados; se observó que el espesor incrementa a medida que la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición aumenta.

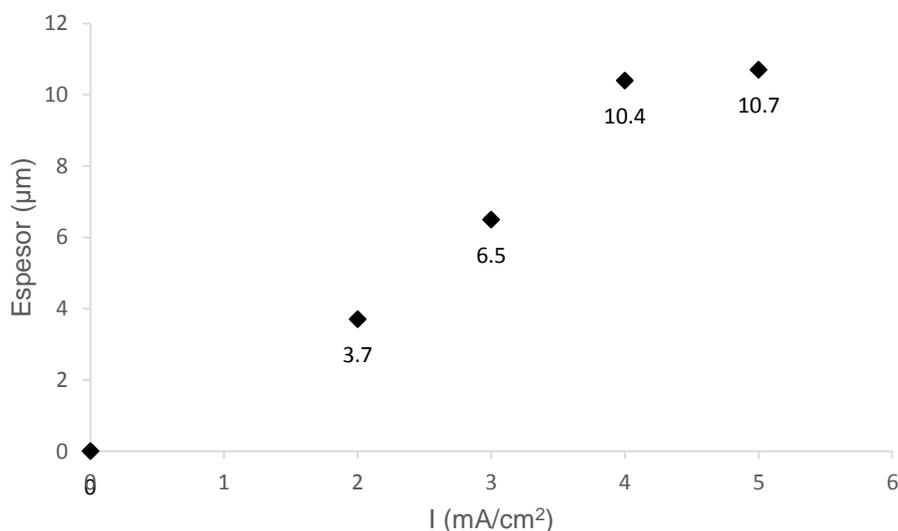


Figura 4. 4. Intensidad de corriente aplicada durante la electrodeposición contra el espesor de los recubrimientos.

De acuerdo a R.K. Saha y col. [31] al sintetizar un recubrimiento de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el espesor es determinado por la eficiencia de corriente y por ello éste se incrementa cuando la intensidad de corriente se incrementa. La eficiencia de corriente la definen como la relación entre la cantidad de metal depositado entre la cantidad de metal que podría depositarse si toda la intensidad de corriente fuera usada para la deposición de los iones metálicos sobre el sustrato y que un modo significativo de disminuir la eficiencia de corriente en el proceso de electrodeposición es la reacción paralela de producción de hidrógeno, que ocurre como resultado de la electrolisis del agua cómo se muestra a continuación:



Para obtener la eficiencia de corriente de acuerdo a la Ley de Faraday y después:

$$E.C. = \frac{m}{m_{teo}} (100) \quad (4.x)$$

En la figura 4.5 se muestran las eficiencias de corriente que relaciona la cantidad de Ni-Co que se depositó y el máximo que podría depositarse. Notándose que al incrementar la intensidad de corriente se incrementa la eficiencia de corriente desde un 65.3% para 2 mA/cm<sup>2</sup> hasta 87.3% para 5 mA/cm<sup>2</sup>. Un ejemplo de los cálculos se muestra en el apéndice.

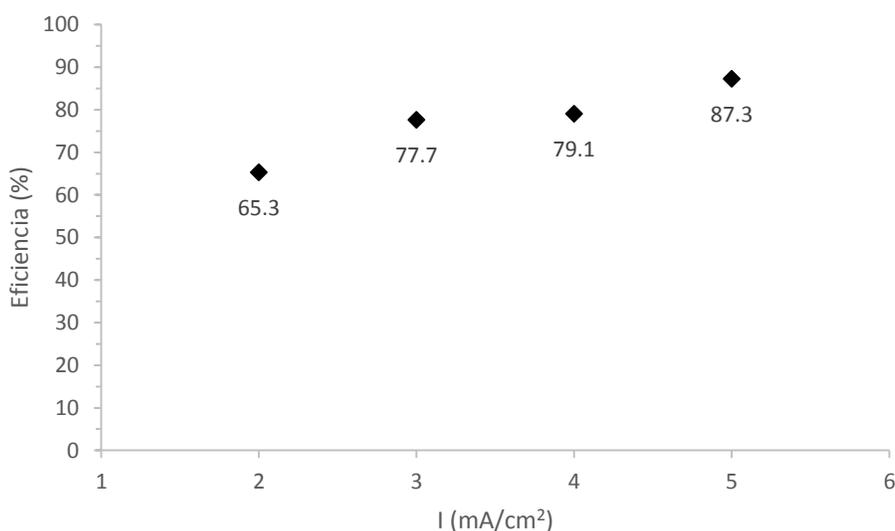


Figura 4. 5. Eficiencia de corriente de la cantidad de masas depositada de los distintos depósitos sintetizados contra la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición.

Otra posible alternativa que podría explicar el aumento del espesor de los depósitos de acuerdo a C.T.J. Low y col. [12] es el mecanismo de electrodeposición que las partículas cerámicas siguen, el cual consta de 5 etapas. 1) Formación de una nube iónica sobre las partículas, 2) convección hacia el cátodo, 3) Difusión a través de la capa límite hidrodinámica, 4) difusión a través de una capa límite de concentración y 5) adsorción sobre el cátodo donde las partículas son atrapadas dentro del metal. De acuerdo a este mecanismo la cantidad de partículas en el depósito se incrementa cuando la intensidad de corriente se aumenta ya que el flujo de

electrones que fluyen del cátodo al ánodo es mayor. Así, el cátodo obtiene mayor capacidad de atraer cationes en el mismo tiempo de electrodeposición, cationes también forman una nube alrededor de las partículas de alúmina, lo que ocasionaría que el espesor fuese mayor, y que la cantidad de partículas que forman nuevos núcleos de carga positivas también se incrementara.

#### 4.1.2. Composición química

##### 4.1.2.1. Microanálisis EDS

Con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo *JEOL JSM – 7600F FEG – SEM* se realizaron microanálisis elementales de cada recubrimiento sintetizado. Como lo muestra la figura 4.6, se encontró que al incrementar la intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición, el porcentaje en peso de níquel depositado disminuye desde un 57.6 % hasta un 55.48%, mientras que el porcentaje de cobalto depositado sobre el sustrato aumenta desde 42.4% hasta 44.52%. Las etiquetas que se muestran sobre la gráfica son el promedio de los cinco microanálisis que se realizaron por probeta.

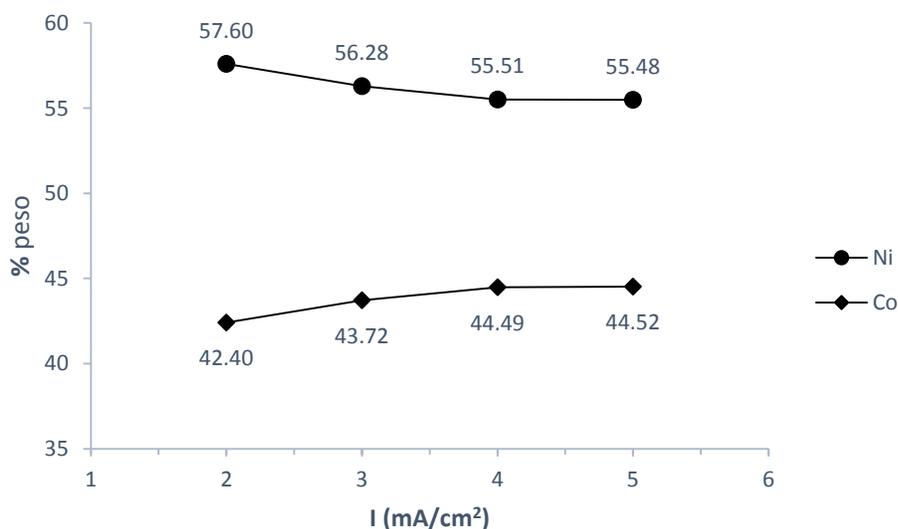


Figura 4. 6. %Ni y %Co contra la intensidad de corriente durante la electrodeposición (mA/cm²).

A continuación en la tabla 4.3 se presenta la desviación estándar de los datos que se tomaron por cada probeta. Observando la desviación estándar, fue posible concluir que los valores promedio de porcentajes de níquel y cobalto tomados son confiables, ya que la variación con respecto a la media es menor del 1 %, es decir que hay reproducibilidad en los análisis, y por lo tanto podría decirse que la composición del recubrimiento es homogénea. La principal conclusión del uso de esta técnica de análisis es la afirmación de la homogeneidad en composición de los depósitos. Sin embargo, la técnica EDS representa solo una aproximación a los valores cuantitativos de composición del depósito.

Tabla 4. 3. Desviación estándar de los microanálisis realizados para determinar el %Ni y %Co.

<b><i>Intensidad de corriente en la electrodeposición (mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>Desviación estándar</i></b>
2	0.33
3	0.42
4	0.42
5	0.22

Nótese que el espectrómetro de energía dispersiva no identificó al aluminio como un elemento constituyente del depósito, es por ello que únicamente se muestran porcentajes de níquel y cobalto. El hecho de que no se haya identificado el aluminio asociado a las partículas de alúmina se puede atribuir a la sensibilidad que tiene el equipo. El espectrómetro Bruker XFlash 6|30 tiene una sensibilidad del 1 %, lo que significa que si en el depósito existe una proporción menor del 1% de partículas de alúmina, estas no pueden ser identificadas. Otra razón por la cual el equipo no podría identificar las partículas es que éstas se encuentren dentro de la matriz de níquel y cobalto, a una distancia tal de la superficie que el haz de rayos X no logre interseparlas para su identificación.

La importancia de lograr la codepositación de partículas de alúmina en el depósito radica en mejorar las propiedades tales como la resistencia al desgaste o dureza. Habiendo tomado micrografías de áreas grandes sin observar las partículas en la superficie del depósito, se procedió a buscar la alúmina en su interior, para lo cual

se examinaron algunas imperfecciones que presentó el sustrato metalizado. Como lo muestra la figura 4.7 si existe alúmina en los recubrimientos, sin embargo, no se encuentra en la superficie sino en el bulto, como fue posible apreciar en las cavidades que presenta el sustrato. El lado izquierdo de la imagen muestra detalles morfológicos del recubrimiento, el cual está formando por pequeñas aglomeraciones esféricas las cuales a medida que la intensidad de corriente aumentó, estas también incrementan su tamaño.

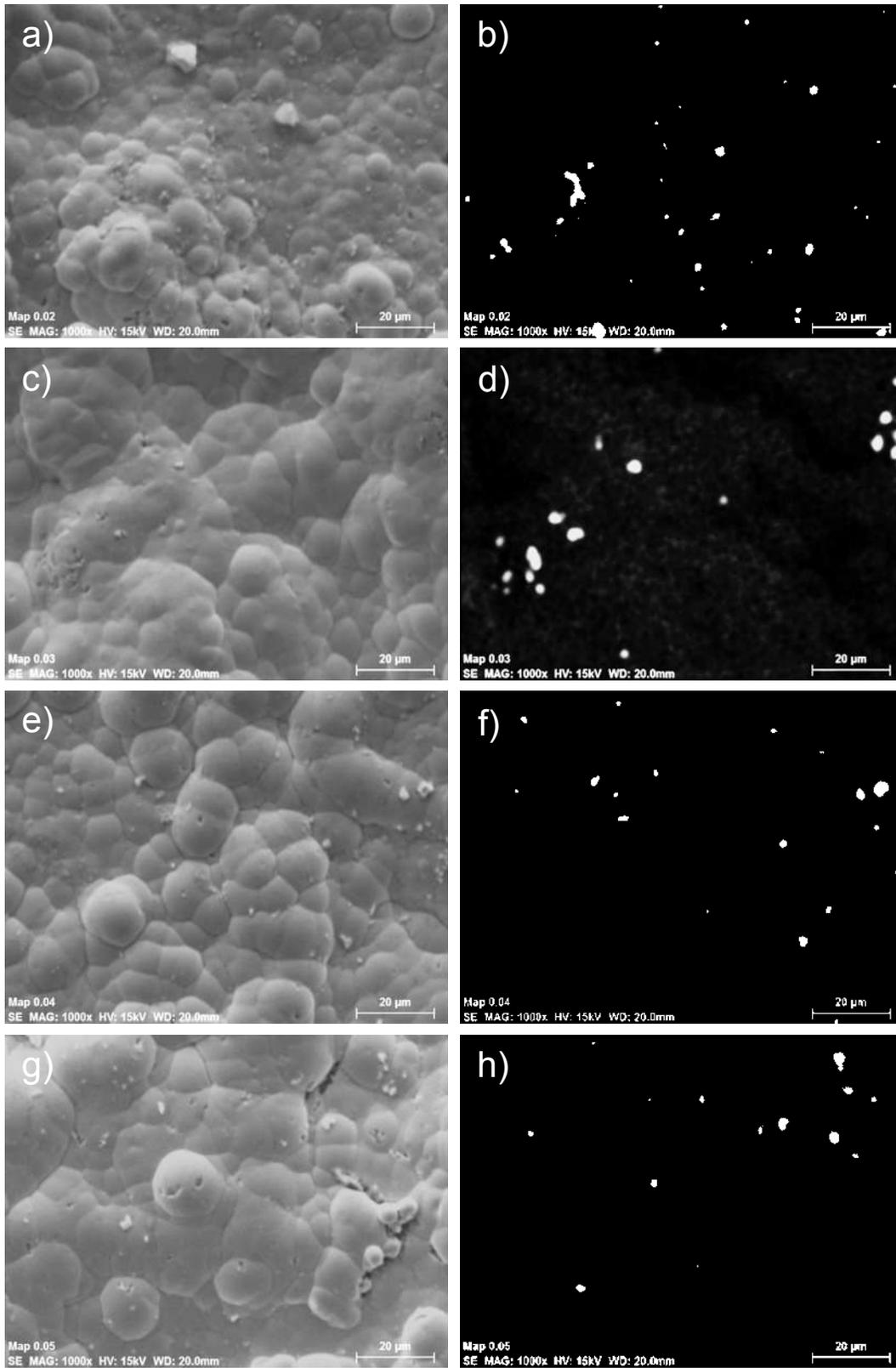


Figura 4. 7. Partículas de alúmina en los recubrimientos depositados a diferente intensidad de corriente. a) y b) 2; c) y d) 3; e) y f) 4 y g) y h) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

En las imágenes a la derecha de la figura 4.7 se muestran los mapeos donde el color claro indica la posición del aluminio que forma parte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es posible apreciar que las partículas de alúmina se agruparon durante la electrodeposición ya que el tamaño de las zonas claras que se muestran de acuerdo a la escala utilizada en las micrografías es mayor al tamaño de partícula inicial donde el promedio fue de  $1.55 \mu\text{m}$ . No fue posible determinar el porcentaje de alúmina codepositada en el recubrimiento mediante microanálisis de EDS, debido a que no se observaron partículas en la superficie en la misma proporción que en las cavidades. Adicionalmente se realizaron las micrografías y mapeos de cortes transversales para identificar las partículas en el interior de los recubrimientos, como lo muestra la figura 4.8. Las partículas de alúmina se encuentran marcadas en el mapeo de la derecha en un color más claro.

R.K. Saha [31] reporta en su estudio para depósitos de  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ , que las partículas de alúmina fueron encontradas en las imperfecciones que el sustrato contenía, al igual que en el presente trabajo, sin embargo, también encontraron que al incrementar la intensidad de corriente el contenido de partículas de alúmina en los depósitos disminuye, atribuyéndolo a un modelo de mecanismo propuesto por Guglielmi [30] el cual a diferencia del mecanismo antes mencionado por C.T.J. Low y col. [12] involucra dos etapas. De acuerdo a Guglielmi, las partículas cerámicas son rodeadas con una nube de iones adsorbidos, y en la primer etapa, donde las partículas se aproximan al cátodo, éstas son adsorbidas débilmente en la superficie del cátodo por fuerzas de Van der Waals. En la segunda etapa, las partículas son adsorbidas fuertemente sobre la superficie del cátodo mediante fuerzas de Coulomb y consecuentemente son incorporadas dentro de la matriz metálica en crecimiento. Este mecanismo no considera transporte de masa. Sin embargo, incluyen por agitación el transporte de las partículas de la solución a la superficie del cátodo. Así es como se explicaría que la cantidad de partículas de alúmina en el recubrimiento fuera menor al incrementar la intensidad de corriente, cuando la electrodeposición se lleva a cabo a intensidad más altas, los iones metálicos disueltos en el baño electroquímico se mueven más rápido que las partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  transportados por la agitación mecánica y causan una baja concentración de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$

depositados en los recubrimiento. Por otro lado, a bajas intensidades los iones metálicos en el baño electroquímico se mueven lentamente y no hay tiempo suficiente para que estos iones se adsorban sobre la superficie de las partículas de alúmina. Como resultado la fuerza de coulomb entre aniones adsorbidos sobre las partículas y el cátodo se volvieron débiles y provocaron una menor concentración de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  depositadas en los recubrimientos.

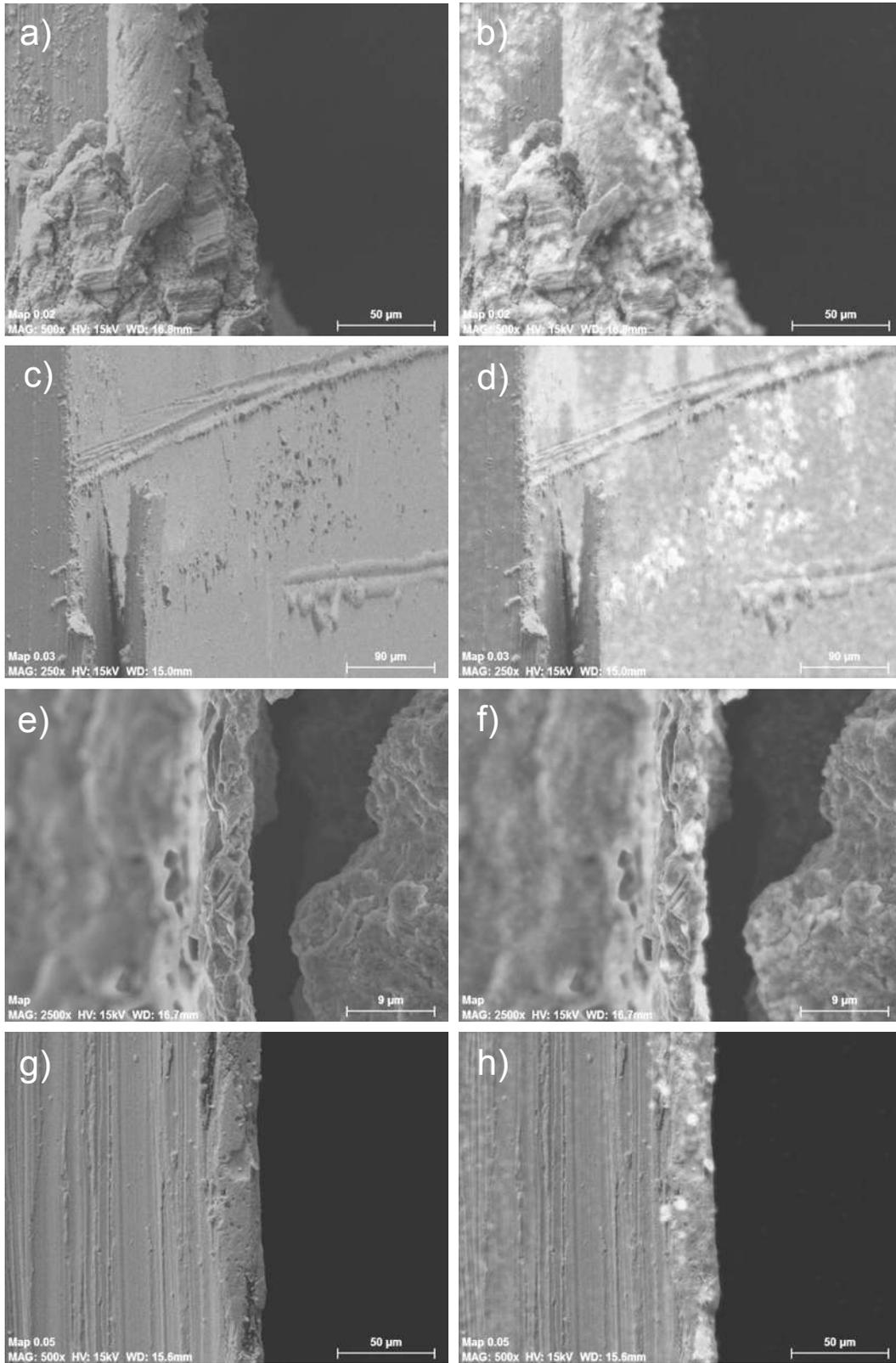


Figura 4. 8. Partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento sintetizado a), b) 2; c), d) 3; f), g) 4 y h), g) 5  $\text{mA/cm}^2$ .

#### 4.1.2.2. Difracción de rayos X

La figura 4.9 presenta los patrones de difracción de rayos X de los depósitos compósitos Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados con diferentes intensidades de corriente. En todos los depósitos se observan picos correspondientes a los dos fases de la matriz, Ni y Co, ambas con estructura cúbica centrada en las caras, con planos [1 1 1]. Las dos fases níquel y cobalto tienen sus picos dentro del rango de los picos mostrados en la figura 4.9, es por ello que no se pone la identificación de fase. Los picos correspondientes a la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no fueron encontrados en el patrón de difracción debido a que la composición de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el recubrimiento es poco.

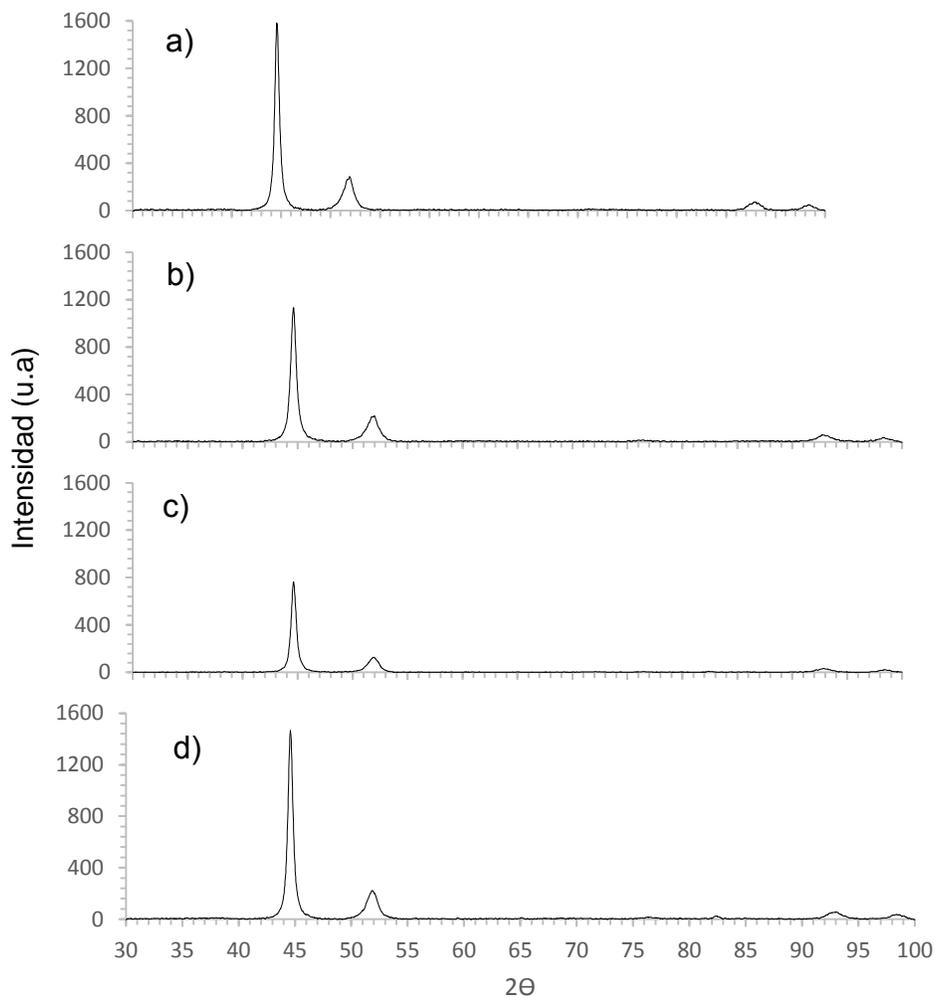


Figura 4. 9. Patrón de difracción de rayos X para el acero con depósitos sintetizados con a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Los picos más importantes para la alúmina se encuentran en  $35.16^\circ$ ,  $37.82^\circ$ ,  $43.98^\circ$ ,  $57.54^\circ$ ,  $66.64^\circ$  y  $68.24^\circ$  en  $2\theta$ , sin embargo, ninguno de los picos en los difractogramas coinciden con los ya mencionados, lo que quiere decir que las partículas de alúmina no pudieron ser identificadas mediante esta técnica.

L.M. Chang y col. [31] efectuaron la síntesis de recubrimientos de Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  con 5.4%, 4.1% y 2.3% de nano-partículas de alúmina en el baño electroquímico y al analizar las fases constituyentes de los distintos recubrimientos mediante la técnica de difracción de rayos X, reportan que las reflexiones correspondientes a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no fueron identificadas. Ellos encontraron que la matriz estaba constituida por una fase de Ni-Co, a diferencia del presente trabajo, el patrón para una sola fase Ni-Co no coincidió con los difractogramas mostrados en la figura 4.9 y por ello se comparó con los patrones para níquel y cobalto como fases separadas, encontrando similitud en los picos a  $44.4^\circ$ ,  $51.6^\circ$ ,  $76.2^\circ$ ,  $92.1^\circ$  y  $98.1^\circ$  para el cobalto y en  $44.6^\circ$ ,  $51.9^\circ$ ,  $76.4^\circ$ ,  $92.9^\circ$  y  $98.3^\circ$  para el níquel. Sin embargo esto no quiere decir que no se trate de una sola fase de solución sólida, una de las causas posibles de que no se identifique una sola fase como tal es que el equipo utilizado solo contaba con una tarjeta para soluciones solida de níquel y cobalto en la que existen más picos de los obtenidos en el presente trabajo y que además la base de datos no se encuentra actualizada.

#### 4.1.2.3. Absorción atómica

Mediante el análisis de absorción química fue posible determinar el porcentaje de cobalto constituyente en el recubrimiento. En la figura 4.10 se muestra gráficamente el porcentaje de níquel y cobalto depositado en el recubrimiento en función de la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición para cada una de las muestras. Esta técnica de análisis determina la composición química del total del material que constituye al depósito, por lo que es absolutamente representativa y de mayor referencia que la composición adquirida por los análisis puntuales de composición EDS. Sin embargo, al igual que los microanálisis EDS realizados, se sigue una tendencia donde el porcentaje de cobalto tiende a incrementarse mientras que el porcentaje de níquel en el depósito tiende a disminuir. Se concluye que los

diferentes depósitos están constituidos por una solución Ni-Co enriquecida en diferentes proporciones de níquel, el cual disminuye con la intensidad de corriente aplicada en el proceso.

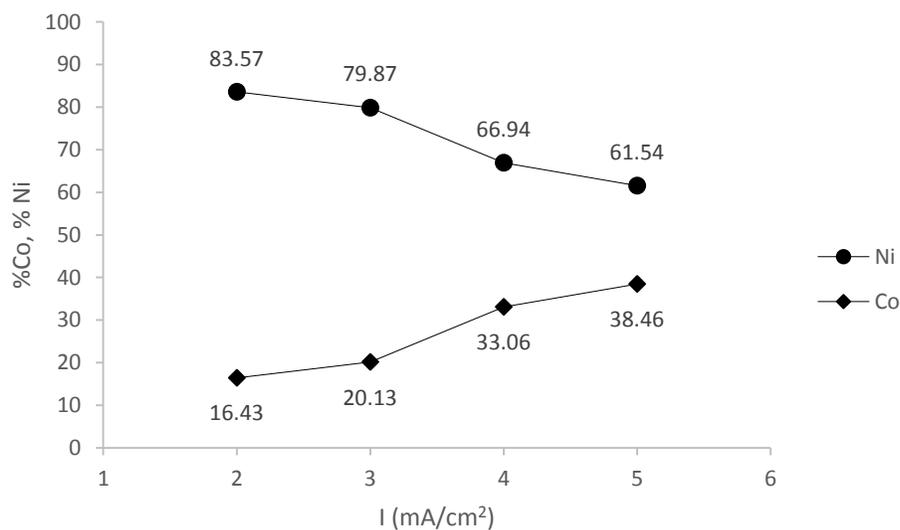


Figura 4. 10. Intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición contra el porcentaje de níquel y cobalto depositado.

#### 4.1.3. Ensayos de textura superficial

La figura 4.11 muestra gráficamente el perfil de rugosidad para el recubrimiento sintetizado a 2 mA/cm<sup>2</sup>. Se puede apreciar que la textura de la superficie no es completamente tersa a nivel microscópico, ya que presenta valles y crestas en distintas proporciones. Sin embargo, el depósito sigue el perfil de la superficie desde que es aplicado, independientemente de su tamaño y forma, de tal manera que los sustratos originales también presentan un perfil de rugosidad debido a la preparación inicial de la superficie con el papel abrasivo.

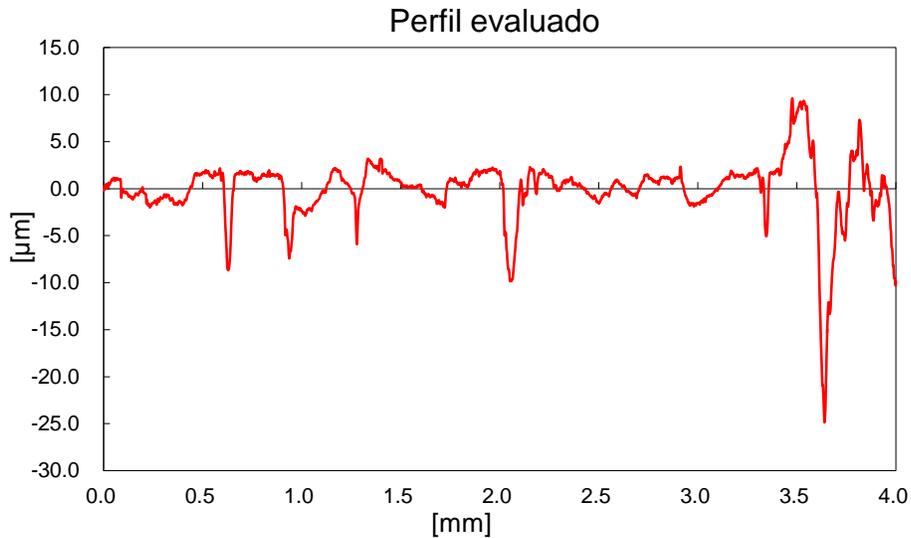


Figura 4. 11. Perfil de rugosidad para un acero AISI-01 con recubrimiento sintetizado a una intensidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup>.

En la tabla 4.4 se muestra el promedio de 20 ensayos de textura realizados para el sustrato con y sin recubrimiento. Se observó que el sustrato sin recubrir presentó menor rugosidad, mientras que el depósito que presentó la máxima rugosidad es aquel sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup>. La técnica de electrodeposición forma recubrimientos que se depositan sobre toda la superficie del sustrato siguiendo su geometría, pero en la superficie de las esquinas no es sigue exactamente la geometría, sino que son lugares donde el depósito se concentra, siendo el espesor mayor con respecto a las otras zonas. El incremento de la rugosidad de las superficies depositadas se debe a la morfología nodular que tiene el recubrimiento aplicado, sin embargo no existe tendencia alguna en función de la corriente aplicada, ya que el valor de rugosidad media más grande es del recubrimiento con una intensidad de corriente aplicada de 4 mA/cm<sup>2</sup>, lo que indica que para este recubrimiento la superficie es más tersa en comparación con los otros depósitos sintetizados, también fue el depósito que presentó el pico y el valle más grandes con una Rz de 13. 833 μm, y finalmente se puede observar que la desviación estándar entre los datos es de 2.795 μm lo que indica que hay mayor variación entre los datos obtenidos.

Tabla 4. 4. Rugosidad promedio de los recubrimientos.

<b>Intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ra (µm)</b>	<b>Rz (µm)</b>	<b>Rq (µm)</b>
0	0.0123	0.099	0.0154
2	1.493	10.569	2.078
3	0.529	4.642	0.814
4	1.941	13.833	2.795
5	0.167	1.328	0.221

M.A. Farzaneh y col. [19] sintetizaron depósitos de Ni-Co a 2.5, 15 y 50 mA/cm<sup>2</sup>, encontrando una morfología piramidal para todos los compuestos. Las pirámides más grandes fueron para la superficie del depósito obtenido a 2.5 mA/cm<sup>2</sup>. Al incrementar la intensidad de corriente, la superficie de los depósitos fue transformada mostrándose más compacta y más lisa, es decir que el depósito que presento una mayor textura fue el sintetizado a menor intensidad de corriente. A. Tozar y col. [32] sintetizaron depósitos de Zn-Ni variando la intensidad de corriente, encontrando que la uniformidad de la superficie, la cobertura y el brillo se incrementaron con el incremento de intensidad de corriente. Al comparar los resultados obtenidos por M.A. Farzaneh y col. [19] y Tozar y col. [32] con los obtenidos se puede concluir que la rugosidad promedio reportada podría deberse no solo a la rugosidad que presenta el depósito como tal, sino a la textura superficial inicial que presentó el sustrato debido al trabajo mecánico al que fue sometido y por ello inicialmente la rugosidad no fue similar entre las probetas de sustrato, por lo que no es correcto comparar la rugosidad obtenida.

#### 4.1.4. Ensayos de adhesión

Como ya se mencionó en el capítulo de introducción, se hizo un análisis cualitativo de adhesión de acuerdo a un patrón de pruebas establecidas por la norma VDI 3198 [1]. La figura 4.12 muestra las micrografías realizadas por microscopía óptica de las huellas de indentación empleando la técnica de dureza Rockwell C para los distintos depósitos sintetizados.

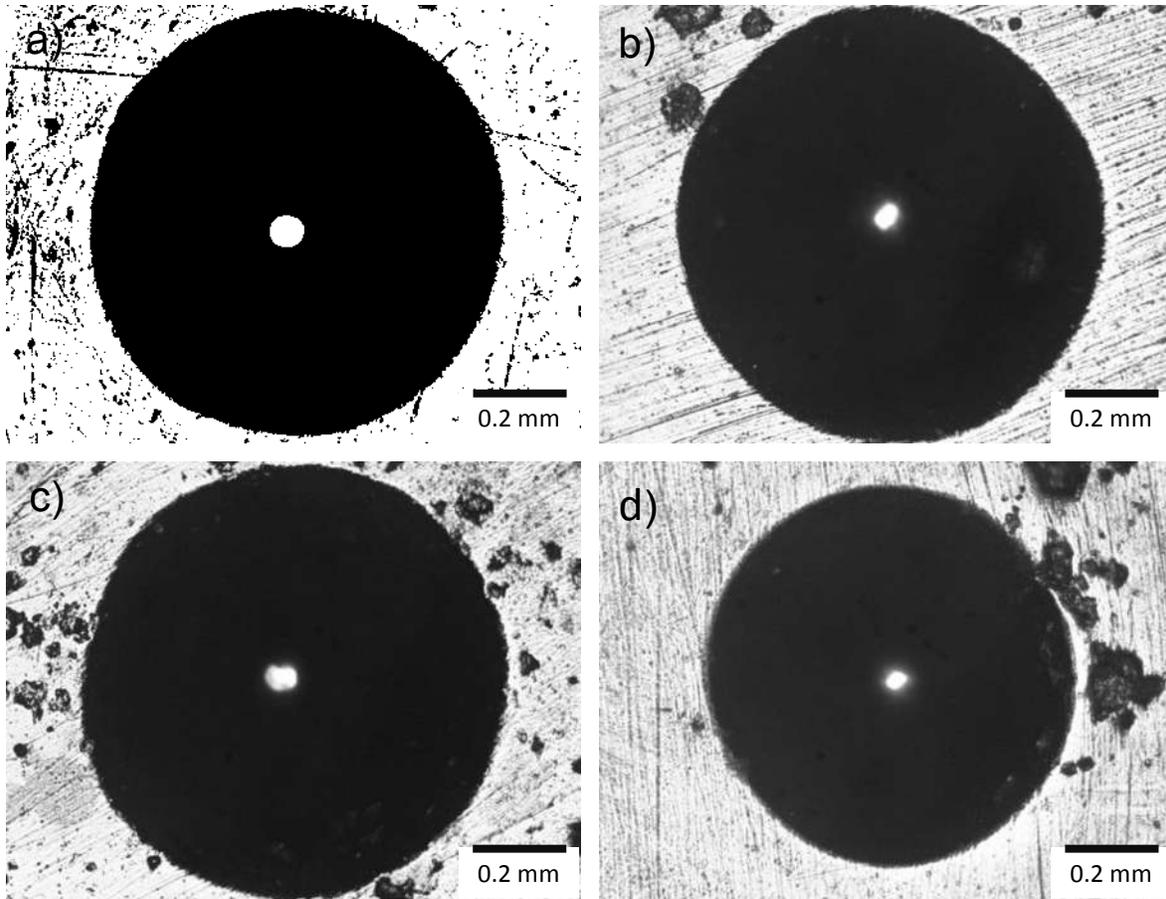


Figura 4. 12. Ensayos de adhesión para los recubrimientos con una intensidad de corriente aplicada en la electrodeposición de a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

La inspección de las huellas de indentación, mostró que a pesar del incremento de la intensidad de corriente no hubo presencia de delaminación interfacial ni agrietamiento a lo largo de la periferia de la huella; al comparar los ensayos con el patrón de la norma VDI 3198 [1] se observó que la adhesión de todos los depósitos sintetizados fue aceptable. Además, en las micrografías fue posible observar que conforme la intensidad de corriente aumenta la huella disminuye su tamaño. Esto es un indicativo del grado de dureza de los depósitos, aquel que opone mayor resistencia a ser penetrado, es el depósito de mayor dureza.

Tushar Borkar y col. [6] sintetizaron cuatro depósitos de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 0, 5, 10, 20 y 40 g/L de partículas en el baño electroquímico. Los distintos depósitos obtenidos fueron sometidos a una prueba de desgaste durante 300 minutos resultando en

pérdida de peso; reportando surcos en la superficie del recubrimiento más amplios en el depósito sin partículas de alúmina que disminuyen su amplitud cuando la cantidad de partículas en el depósito se incrementó. Para los depósitos que contenían más de 20 g/L de partículas de alúmina se observaron micro-grietas en la superficie desgastada del depósito, sin embargo, se encontró que el coeficiente de adhesión para los depósitos disminuye al incrementar la cantidad de partículas en el recubrimiento ya que al estar dispersas hacen que el efecto de los esfuerzos se distribuya y por lo tanto el depósito se fortalezca.

#### 4.1.5. Ensayos de dureza

La figura 4.13 muestra la micrografía obtenida mediante microscopía óptica de la impresión del ensayo de microdureza Vickers realizadas con 100 g de carga aplicada durante 15 segundos para el sustrato base de acero AISI-01 sin recubrir, mientras que la figura 4.14 muestra las micrografías para el sustrato con los distintos recubrimientos sintetizados.

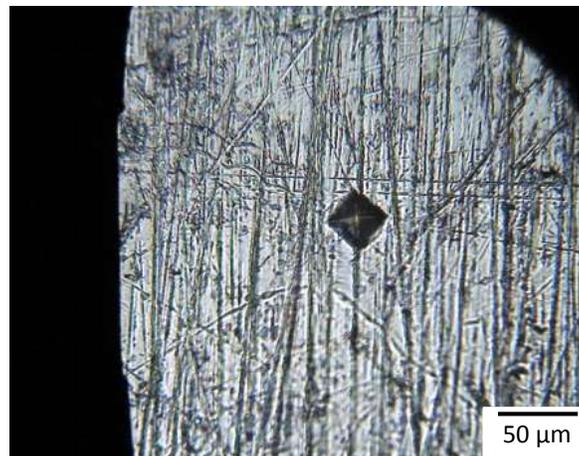


Figura 4. 13. Ensayo de microdureza para el sustrato acero AISI-01 sin recubrir.

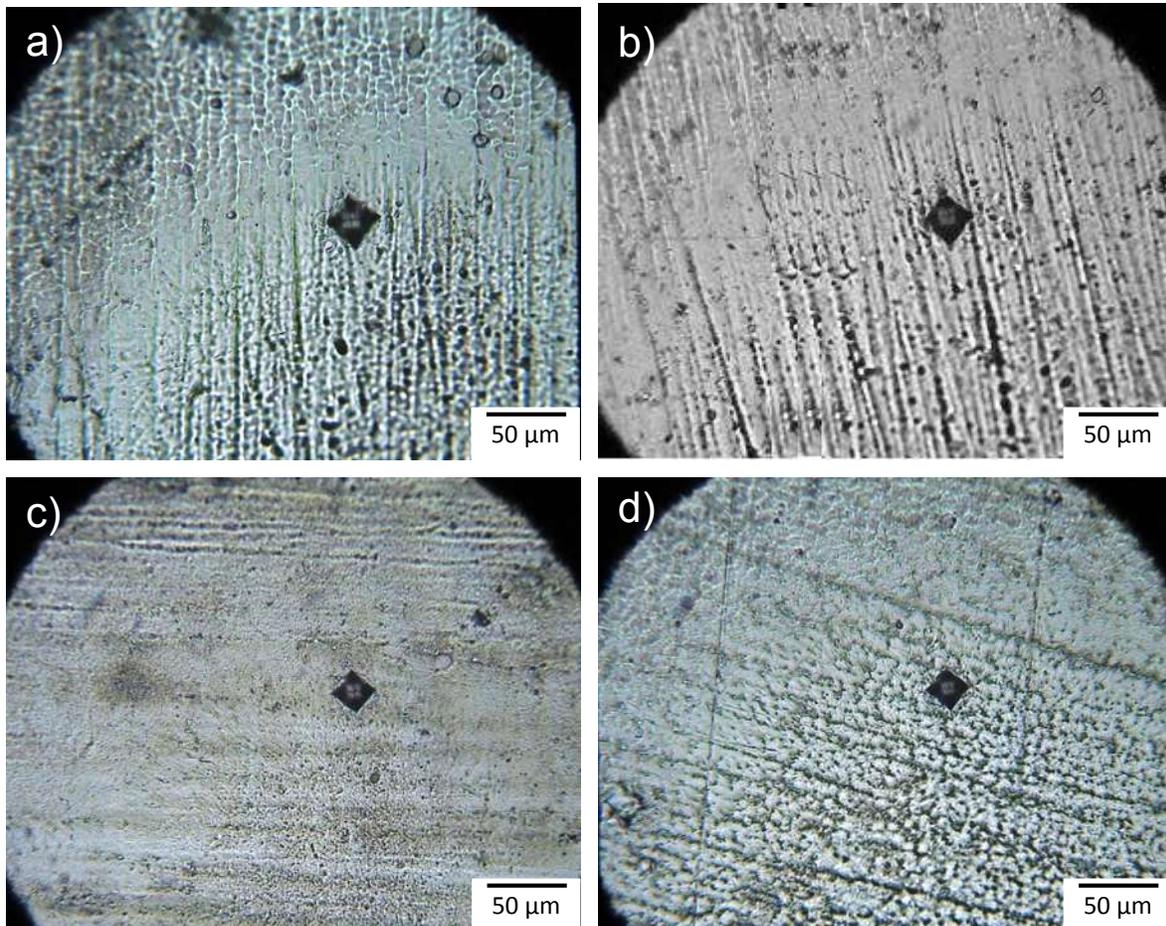


Figura 4. 14. Ensayos de microdureza para los recubrimientos sintetizados a distintas intensidades de corriente. a) 2; b) 3; c) 4 y d) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Al igual que en los ensayos de adhesión se puede apreciar como la huella reduce su tamaño cuando la intensidad de corriente en la electrodeposición se incrementa, oponiendo mayor resistencia a la indentación y por lo tanto la dureza es mayor. La figura 4.15 muestra el incremento de dureza de los depósitos con respecto a la intensidad de corriente aplicada durante la electrodeposición. Comparando el sustrato base y el depósito sintetizado a una intensidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup>, el incremento en la dureza fue del 90%. Además en la tabla 4.5 se tabulan los valores de desviación estándar de los 20 datos de microdureza calculados por muestra, lo que nos da una medida de la variación de los datos, es decir que tan dispersos se encuentran respecto del promedio, número reportado en la figura 4.15;

aquellos datos que tienen una variación mayor son el sustrato base con 14.08 Hv y el depósito sintetizado a 5 mA/cm<sup>2</sup> con 17.68 Hv.

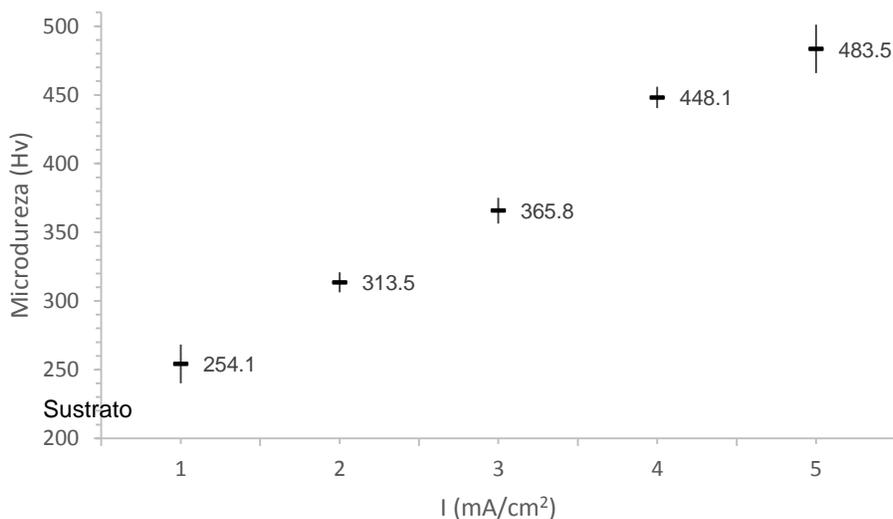


Figura 4. 15. Intensidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>) aplicada en el proceso de electrodeposición contra Microdureza con desviación estándar.

Tabla 4. 5. Desviación estándar de las mediciones de microdureza para los depósitos sintetizados.

<b><i>Intensidad de corriente en la electrodeposición (mA/cm<sup>2</sup>)</i></b>	<b><i>Microdureza (Hv)</i></b>	<b><i>Desviación estándar (Hv)</i></b>
0	254.1	14.08
2	313.5	7.27
3	365.7	9.39
4	448.1	7.70
5	483.5	17.68

Lei Shi y col. [21] analizaron el efecto de las partículas de SiC en una matriz de Ni-Co respecto a la dureza, observando que la microdureza de los recubrimientos nanocompuestos incrementó con el aumento del porcentaje en peso de nano-SiC, sin embargo, la resistencia al desgaste fue menor comparando con la resistencia al desgaste de recubrimientos NI-Co, debido a que las partículas de SiC restringen el

crecimiento de grano de la matriz Ni-Co y por lo tanto la deformación plástica de la matriz bajo una carga. Cuando la cantidad de partículas incrementó, el grano fue más fino y la dispersión de los efectos fortalecidos fue más fuerte. Así mismo L.M. Chang y col. [31] sintetizaron recubrimientos de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reportando que la dureza de los depósitos mejora con la presencia de las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haciendo que el grano de níquel sea refinado y la microestructura compacta debido a la dureza y al efecto de los esfuerzos de dispersión. Por otro lado, M.A. Farzaneh y col. [19] investigaron el efecto del cobalto y la intensidad de corriente en la electrodeposición sobre la dureza, encontrando que cuando la intensidad de corriente se incrementa el porcentaje en peso de cobalto disminuye y la dureza se incrementa. También Gang Wu y col. [33] al sintetizar depósitos compósitos de Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> observaron que la dureza se incrementó con el porcentaje de partículas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el depósito, pero a partir de 5.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el incremento fue mínimo. Así concluyeron que el aumento de la dureza en los depósitos fue causado por la dispersión de las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el depósito, las cuales obstruyen el cambio de las dislocaciones en la matriz Ni-Co.

Al comparar con los trabajos mencionados anteriormente, podría decirse en primer lugar que la dureza del depósito se incrementa con el aumento de cobalto en el depósito y en segundo lugar podría deberse a que la cantidad de partículas de alúmina dispersas se incrementa y esto se observa en el incremento de propiedades como lo son la dureza y en la deposición de metales formando nuevos núcleos. Sin embargo, en este trabajo no fue posible determinar la cantidad de partículas inmersas en los depósitos debido a que la cantidad depositada fue poca.

#### 4.2. Evaluación electroquímica

La intensidad de corriente (I) es una variable que permite medir la velocidad de corrosión de un metal en un medio agresivo, donde un aumento en ésta, indica un incremento en el deterioro del metal. Mediante la técnica de curvas de polarización, fue posible determinar parámetros de la cinética de corrosión del sistema. Y así mismo, la forma de las curvas ayudo a interpretar los procesos que se llevaron a cabo, tales como oxidación del metal y reducción del medio.

#### 4.2.1 Curvas de polarización para el acero AISI-01 sin recubrimiento

Como muestra la figura 4.16 el proceso de corrosión está bajo control anódico por activación regido por transferencia de carga, lo cual indica que el metal se corroe hasta llegar a la zona del punto *A*, donde comienza una zona de pasivación, esto a consecuencia de una posible capa protectora de óxidos del mismo metal que impide el contacto entre la solución y el metal inhibiendo la reacción. Es posible observar que en la zona del punto *B* la Intensidad de corriente disminuyó rápidamente por la formación de una película óxido que limitó el proceso de corrosión. Seguido por una zona llamada transpasaiva donde la película formada anteriormente se destruye y ocurre una variación en la intensidad de corriente y en el potencial, ocasionando nuevamente un proceso de corrosión.

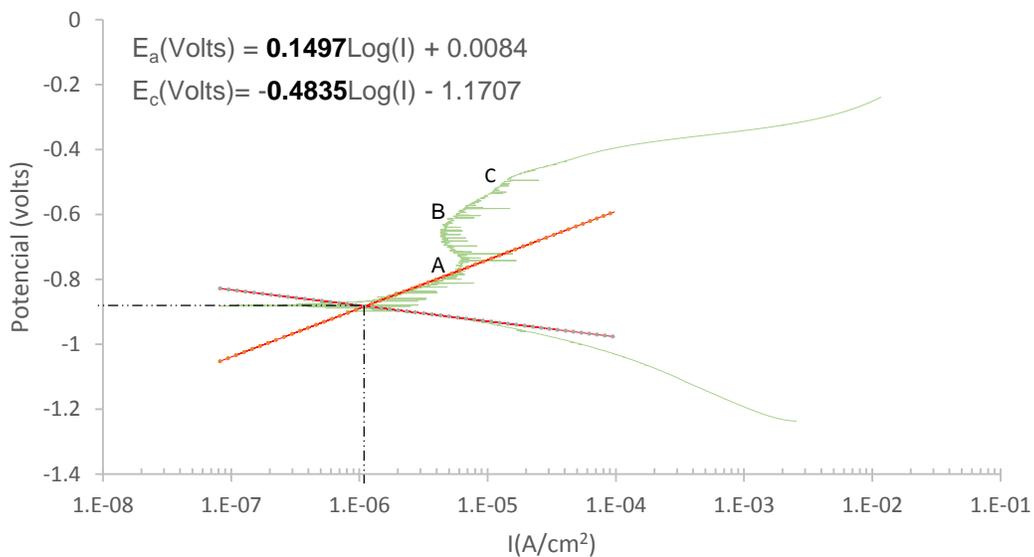


Figura 4. 16. Curvas de polarización del acero base AISI-01 sin recubrimiento.

Además, en la figura 4.16 se presentan los valores obtenidos mediante la extrapolación de Tafel para el sustrato sin recubrir de la intensidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) calculada gráficamente y posteriormente la Velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) calculada con la ecuación 4.5.

$$B_a(mV/dec) = 149.7 \quad (4.1)$$

$$B_c(mV/dec) = 483.5 \quad (4.2)$$

$$E_{corr}[V] = -0.88064 \quad (4.3)$$

$$I_{corr} \left[ \frac{A}{cm^2} \right] = 1.1513 \times 10^{-6} \quad (4.4)$$

La corriente de corrosión puede relacionarse de manera directa a la velocidad de corrosión de acuerdo a la ley de Faraday:

$$Velocidad\ de\ corrosi3n\ (mpa) = \frac{I_{corr}MC}{n\rho\mathcal{F}} \quad (4.5)$$

Donde  $I_{corr}$  es la intensidad de corriente de corrosión medida en  $A/cm^2$ ,  $M$  es el peso molecular de la especie corroída,  $n$  es el número de electrones asociados con la ionización de cada átomo metálico,  $\mathcal{F}$  es la constante de Faraday que es equivalente a 96,500 C/mol y  $C$  es una constante para obtener la velocidad de corrosión en unidades de m/año (mpa).

#### 4.2.2 Curvas de polarización para el acero AISI-01 con recubrimiento.

Los sustratos con depósitos también fueron analizados para conocer el efecto que ocasionan sobre la corrosión del sustrato en agua de mar sintética. A continuación se muestran las gráficas del sustrato con los distintos recubrimientos sintetizados y las ecuaciones para las zonas tafelianas. Como lo muestran las figuras 4.17, 4.18, 4.19 y 4.20 existe un desplazamiento en los valores del potencial de corrosión a valores positivos respecto a los observados para el acero AISI-01 sin recubrir desde -0.51922 V hasta -0.34685 V para el sustrato con depósitos sintetizados a 2 y 4  $mA/cm^2$ , siendo estos dos los depósitos que tuvieron menor y mayor resistencia a la corrosión con una intensidad de corrosión de  $6.1383e-7 A/cm^2$  y  $5.3715e-11 A/cm^2$  respectivamente. En el apéndice se muestra de manera breve el procedimiento para el cálculo de la velocidad de corrosión empleando el método de análisis de extrapolación de Tafel.

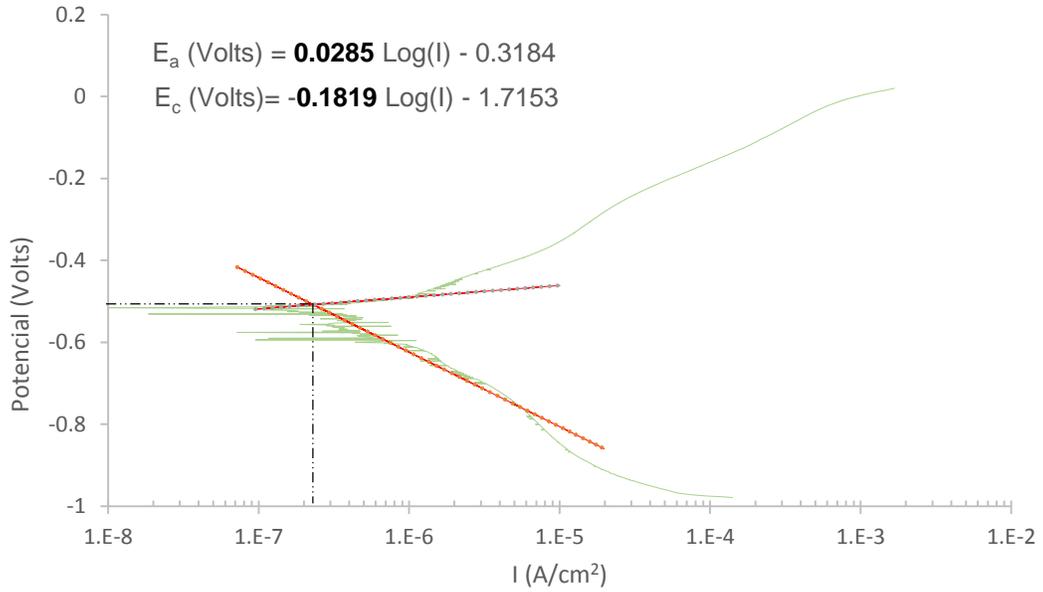


Figura 4. 17. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a 2 mA/cm<sup>2</sup>.

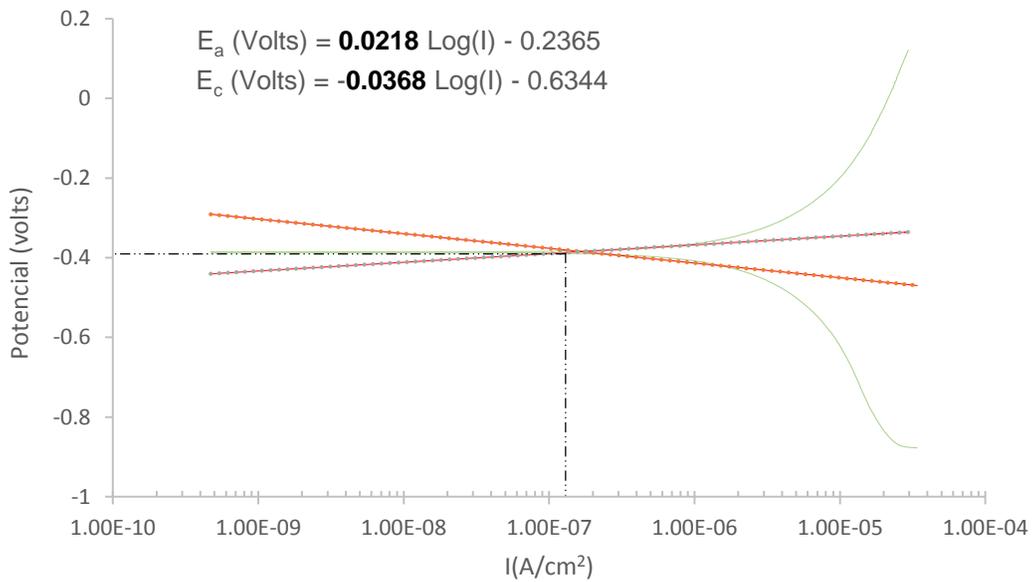


Figura 4. 18. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a 3 mA/cm<sup>2</sup>.

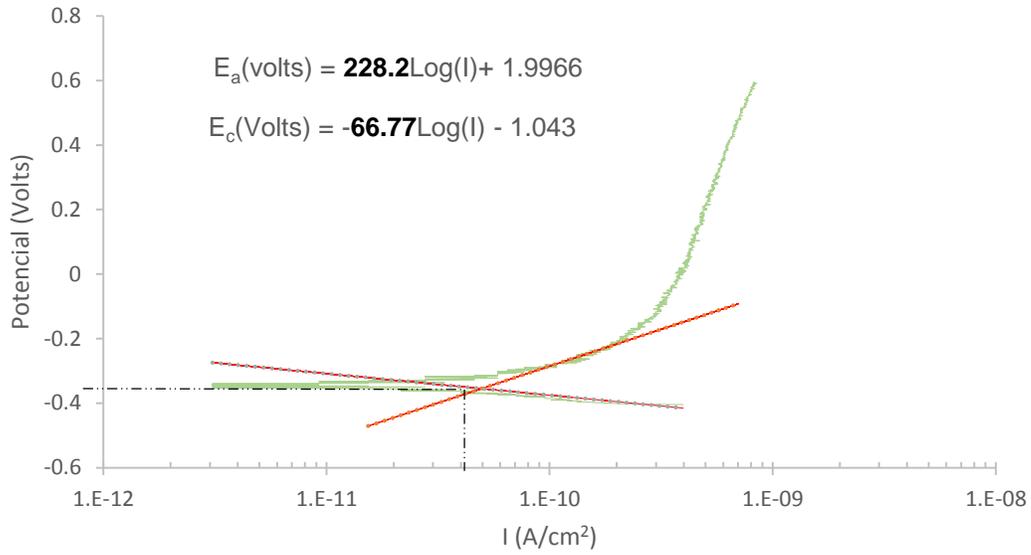


Figura 4. 19. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup>.

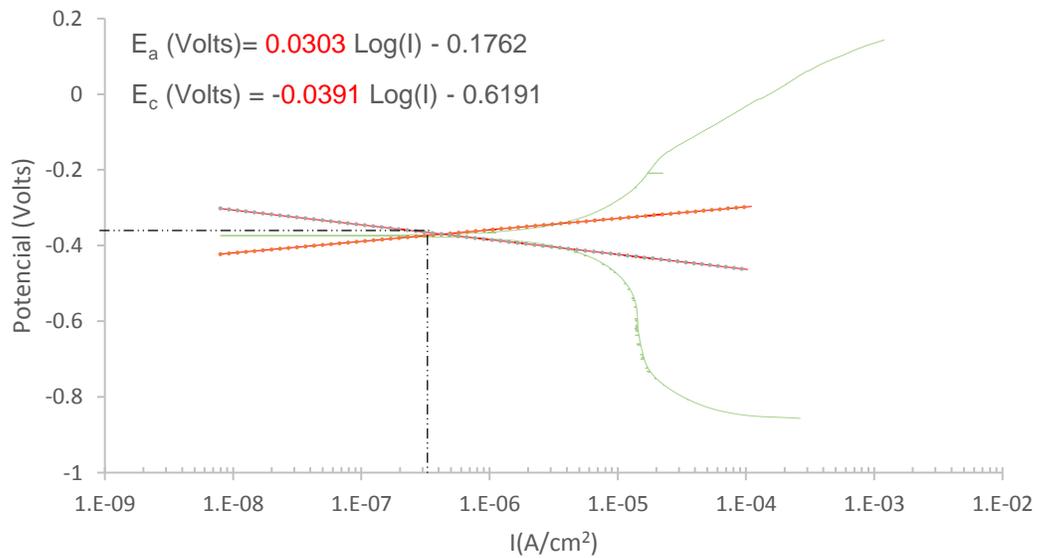


Figura 4. 20. Curvas de polarización para el acero con depósito sintetizado a 5 mA/cm<sup>2</sup>.

#### 4.2.3. Comparación de resultados de la evaluación electroquímica.

En la figura 4.21 se muestran las curvas de polarización obtenidas para el sustrato base y para los recubrimientos en condición de recién depositados.

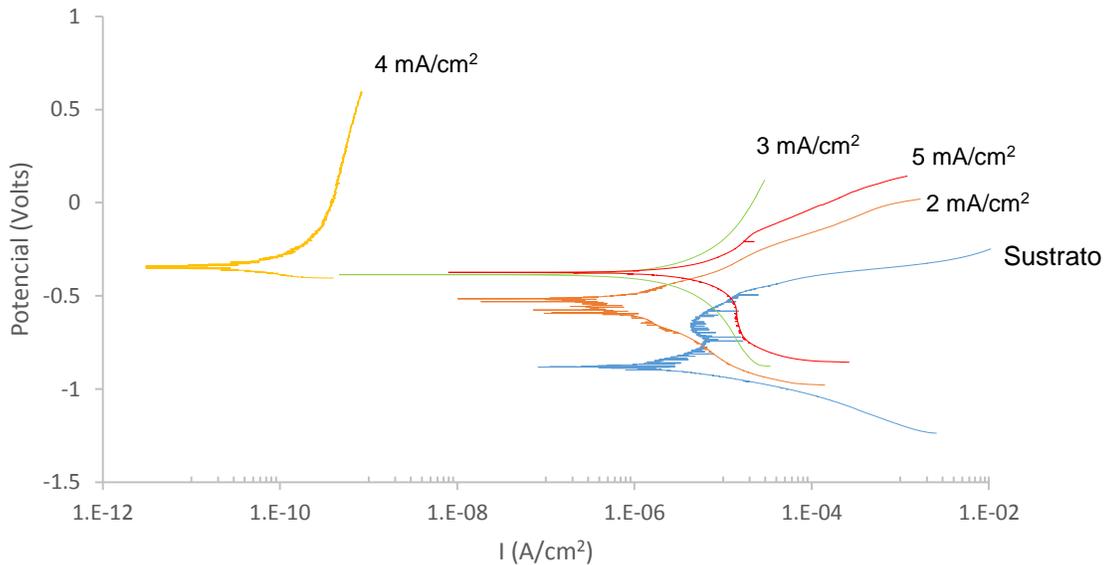


Figura 4. 21. Curvas de polarización del acero base AISI-01 con y sin recubrimientos sintetizados a distintas intensidades de corriente.

También, Babak Bakhit y col. [15] estudiaron el comportamiento de depósitos compósitos Ni-Co/SiC en una solución corrosiva de 3.5% NaCl y observaron que la resistencia a la corrosión fue mejor que la de depósitos Ni-Co, mencionan que la mayor resistencia a la corrosión se debió al contenido de cobalto y partículas de SiC, que formaron una micro-celda de corrosión y disminuyeron el efecto de área metálica eficaz, el aumento y la obstaculización de los caminos de corrosión. donde la menor densidad de corrosión  $0.05 \mu A/cm^2$ , la obtuvo el nanocompuesto con un contenido de cobalto del 55% y de SiC de 8.1%, mientras que el depósito con 45% de cobalto y 0% de SiC mostró una mayor intensidad de corriente de  $6.57 \mu A/cm^2$ .

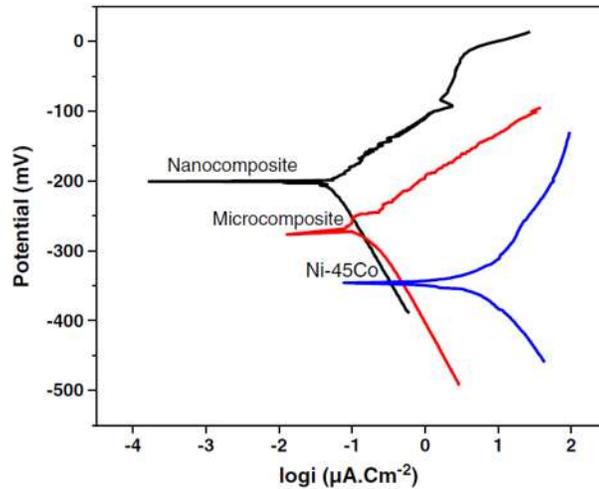


Figura 4. 22. Curvas de polarización para el depósito Ni-45% Co y de los depósitos Ni-Co/ SiC, según Badak Bakhit y col. [15].

Es posible comprender con la ayuda de la ecuación 4.5 que la velocidad de corrosión es directamente proporcional a la intensidad de corrosión, es por ello que el depósito que presenta una menor intensidad de corrosión presenta una velocidad de corrosión menor y por lo tanto tiene mayor capacidad de evitar que el sustrato sea atacado químicamente. Estos resultados se pueden comparar con lo obtenido por Gang Wu y col. [33] quienes sintetizaron depósitos compósitos de Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , observaron que la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el baño electroquímico promueve la deposición de cobalto y como lo muestra la figura 4.23 los iones de cobalto en el electrolito conducen al decremento de polarización catódica.

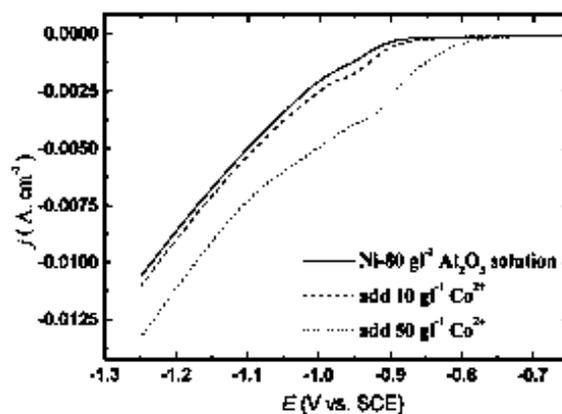


Figura 4. 23. Curvas de polarización catódica de depósitos compósitos Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  a diferentes concentraciones de cobalto, según Gang Wu y col. [33].

En la tabla 4.6 se muestra el resumen de resultados para el acero con y sin recubrimiento para una mejor comparación. Además las curvas de polarización muestran como la intensidades de corrosión se desplaza desde  $1.1513\text{e-}6 \text{ A/cm}^2$  para el sustrato sin recubrir hasta un mínimo de  $5.3715\text{e-}11 \text{ A/cm}^2$  para el acero con el depósito sintetizado a una intensidad de corriente de  $4 \text{ mA/cm}^2$ .

Tabla 4. 6. Resumen de resultados de corrosión obtenidos a partir de datos de curvas de polarización y velocidad de corrosión calculada.

<b>Intensidad de corriente en la electrodeposición (<math>\text{mA/cm}^2</math>)</b>	<b><math>\beta_a</math> (mV/dec)</b>	<b><math>\beta_c</math> (mV/dec)</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (mv)</b>	<b><math>I_{\text{corr}}</math> (<math>\text{A/cm}^2</math>)</b>	<b><math>V_{\text{corr}}</math> (mpa)</b>
0	149.67	48.35	-0.88064	1.1513E-06	1.3349E-05
2	103.62	239.47	-0.51922	4.7343E-07	5.4893E-06
3	21.87	36.84	-0.38613	1.4442E-07	1.6745E-06
4	228.19	66.77	-0.34685	5.3715E-11	6.2281E-10
5	41.22	18.42	-0.37379	3.4226E-07	3.9684E-06

Así mismo B. R. Tian y col. [4] sintetizaron depósitos compósitos Ni-Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando intensidad de corriente en 1, 3, 5 y  $10 \text{ A/dm}^2$  al sintetizar los depósitos compósito, los resultados obtenidos los muestra la figura 4.24, donde se observar que existe un desplazamiento de la intensidad de corrosión hacia valores menores con respecto a la intensidad aplicada durante el proceso de síntesis. Esto lo atribuyen a que a baja intensidad de corriente, los iones metálicos libres se depositan preferentemente sobre la superficie del sustrato debido a que los iones metálicos libremente solvatados requieren menos energía para la deposición, dando lugar a la concentración inicialmente baja de partículas en el revestimiento y alta intensidad de corriente anódica de disolución del acero recubierto. A medida que aumentaba la intensidad de corriente catódica de deposición, el criterio de energía se vuelve menos importante y co-deposición de iones metálicos y partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta.

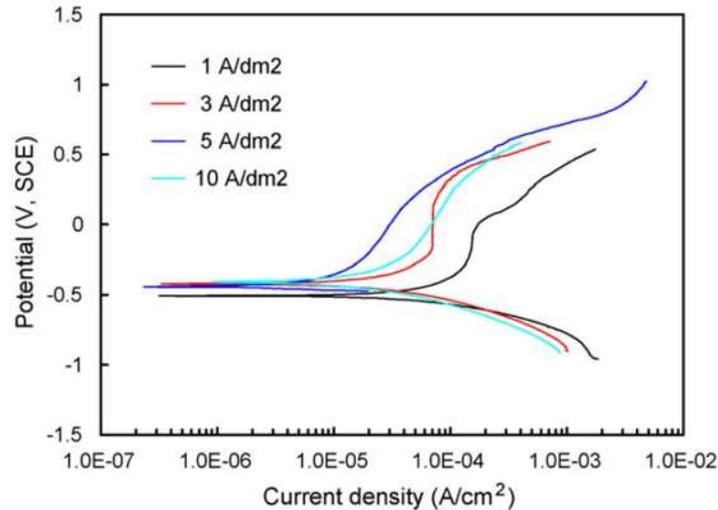


Figura 4. 24. Curvas de polarización para un electrodo de acero X-65 con un depósito compuesto Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizado a distintas intensidades de corriente, según B.R. Tian y col [4].

#### 4.2.4. Análisis de difracción de rayos X

Después de someter las probetas a la solución de agua de mar sintética, éstas se analizaron mediante difracción de rayos X para determinar las fases constituyentes. Sin embargo, ya que el producto de la reacción de óxido-reducción que se llevó a cabo, fue apenas visible, se eligió la probeta que presento menor resistencia a la corrosión para este análisis. Como lo muestra la figura 4.25a se observan cuatro picos importantes a 44.7°, 65.2° 82.4° y 98.9° que corresponden al acero del cual se compone el sustrato con estructura cubica centrada en el cuerpo. En la figura 4.25b se observa que los picos disminuyen su intensidad y debido a que el agua de mar sintética está constituida de compuestos con el ion Cl<sup>-</sup> se buscó algún compuesto formado por hierro y cloro, fue así como se identificó una fase de FeCl<sub>3</sub>. Esta fase presenta cuarenta y seis picos con una intensidad muy baja menor a 10, sin embargo al quitar el ruido como lo muestra la figura 4.25 no es posible apreciarlos ni al comparar los difractogramas del sustrato antes y después del proceso de corrosión. Esto podría deberse a la baja concentración del FeCl<sub>3</sub> en la superficie del acero.

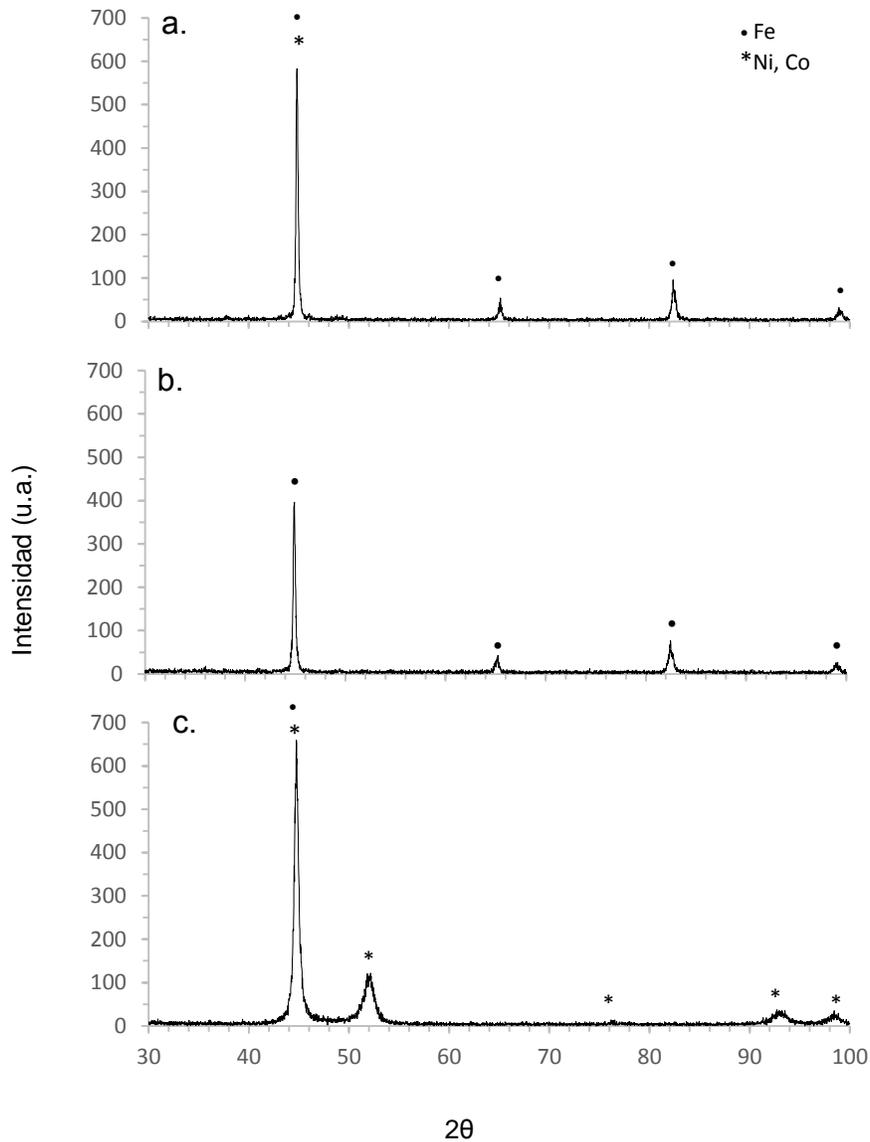


Figura 4. 25. Difractogramas de difracción de rayos X para sustrato sin recubrir a) Antes, b) Después del proceso de corrosión y c) Sustrato con recubrimiento sintetizado a 2 mA/cm<sup>2</sup>.

En la figura 4.25c se observan los mismos picos ya mencionados en la figura 4.9 donde se muestra el sustrato con recubrimiento sintetizado a 2 mA/cm<sup>2</sup> sin el proceso de corrosión, esto puede ser debido a que la cantidad de FeCl<sub>3</sub> que se formó fue tan insignificante que al equipo no le fue posible identificarlo.

#### 4.2.5. Análisis de Microscopia electrónica de barrido

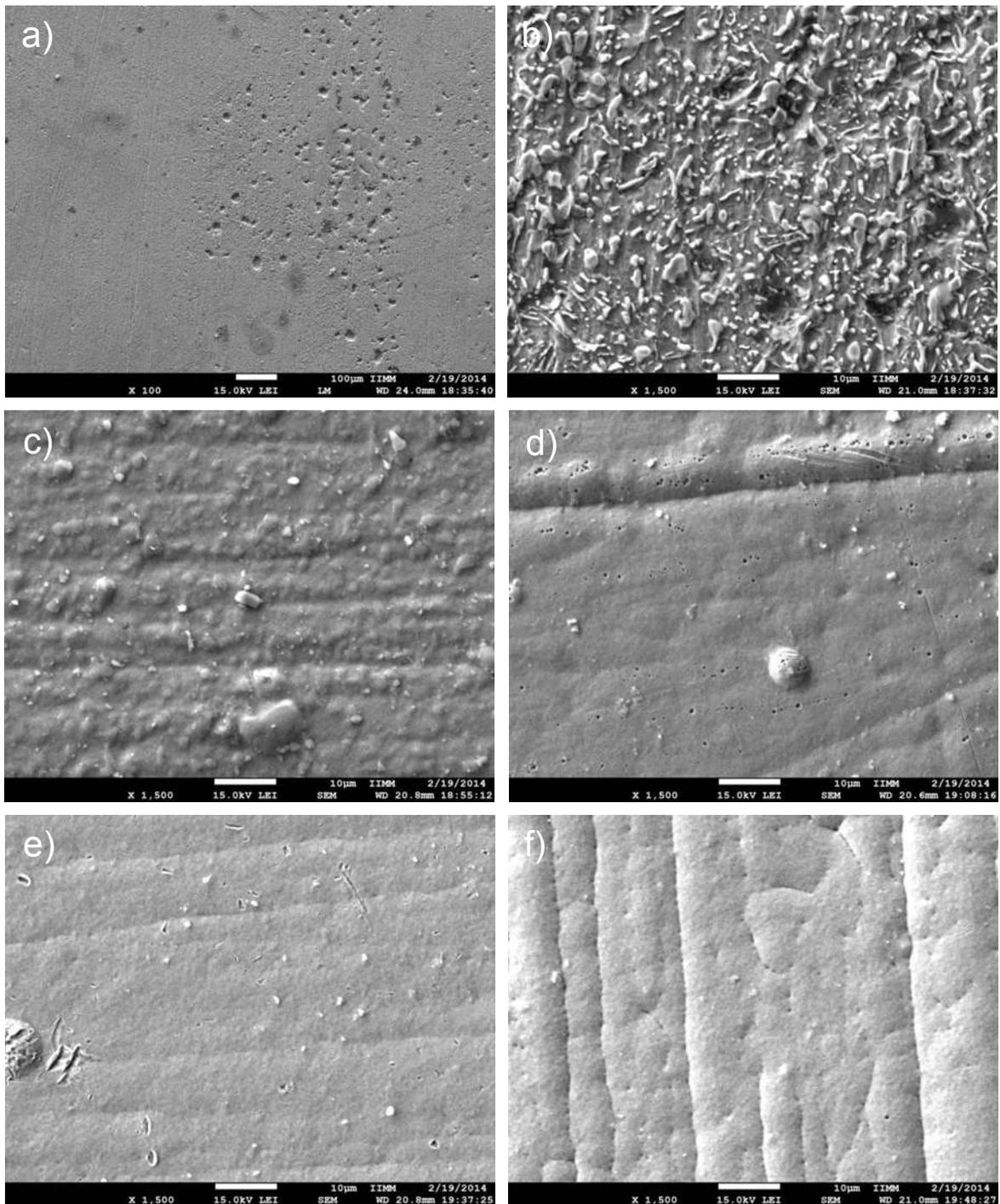


Figura 4. 26. Micrografías del sustrato con y sin recubrimiento sometido al proceso de inmersión por 24 hr. a) y b) acero AISI-01 sin recubrir; acero AISI-01 con recubrimientos sintetizados con intensidad de corriente de c) 2; d) 3; e) 4 y f) 5 mA/cm<sup>2</sup>.

En la figura 4.26 se muestran las micrografías de las probetas de acero AISI-01 sin y con los depósitos compósitos después de un tiempo de inmersión de 24 horas en agua de mar sintética. A simple vista, en las probetas se observó que el ataque fue de forma localizada, sin embargo, cuando se observó al microscopio es muy claro que el ataque también fue de forma uniforme, ya que la superficie luce similar como en un principio; las líneas que se aprecian son únicamente del acabado mecánico al que fue sometido el sustrato. Comparando las micrografías del acero con los distintos depósitos compósitos, aquel que presenta menor ataque fue el sintetizado a una intensidad de corriente de 4 mA/cm<sup>2</sup>, (figura 4.26e) la cual presenta la mayor resistencia a la corrosión. La figura 4.26c representa el acero con el depósito sintetizado a 2 mA/cm<sup>2</sup>, el cual presentó menor resistencia a la corrosión.

También se realizaron microanálisis EDS para conocer los elementos que se encontraban presentes en la superficie del sustrato corroído. En la tabla 4.7 se muestra la composición únicamente del sustrato, en el cual se observa que hay presencia de cloro al igual que el calcio y el magnesio constituyentes de las sales del agua de mar sintética.

Tabla 4. 7. Resultados de microanálisis EDS para el acero AISI-01 después de 24 horas de inmersión en agua sintética de mar.

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
Hierro	83.32
Carbón	8.77
Oxígeno	3.47
Magnesio	0.67
Manganeso	2.64
Cromo	0.64
Silicio	0.34
Cloro	0.11
Calcio	0.03

En el caso del acero recubierto se encontró níquel y cobalto en mayor proporción, debido al depósito, seguido por oxígeno que se encuentra disuelto en el agua y que reacciona formando óxidos y que también forma parte de  $Al_2O_3$ . También se observó la presencia de cloro y calcio que son constituyentes del agua de mar sintética además de aluminio constituyente de  $Al_2O_3$ .

Tabla 4. 8. Resultados de microanálisis EDS para el acero AISI-01 con los distintos depósitos sintetizados.

Elemento	Intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición (mA/cm <sup>2</sup> )			
	2	3	4	5
Níquel	54.82	53.76	53.58	52.33
Oxígeno	5.72	5.21	2.97	4.06
Cobalto	39.07	40.79	43.21	43.31
Cloro	0.17	0.00	0.09	0.17
Calcio	0.21	0.23	0.14	0.08
Aluminio	0.00	0.02	0.00	0.05

## CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron depósitos compósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de composición homogénea en el sustrato de acero AISI-01, donde las partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentran inmersas en la matriz de Ni-Co. Los depósitos sintetizados tuvieron espesores en el orden de 3.7 hasta 10.7 μm por el proceso de electrodeposición.
- ✓ Estudios de difracción de rayos X muestran que la matriz está compuesta por níquel y cobalto. Mediante microscopia electrónica de barrido se observó una morfología de deposición esférica que incrementa su tamaño con el incremento en la intensidad de electrodeposición. Resultados de espectroscopía de absorción atómica muestran que el depósito con mayor cantidad de cobalto es aquel sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup> con un 33.85% peso. Ensayos de textura superficial muestran que el depósito compósito con menor rugosidad fue el sintetizado a 5 mA/cm<sup>2</sup> y que aquel que presentó mayor rugosidad fue el sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup>, teniendo ambos mayor textura superficial que el sustrato de acero sin recubrir.
- ✓ Los ensayos de adhesión cualitativos de acuerdo a la norma VDI 3198 son aceptables para todos los depósitos sintetizados, ya que de acuerdo a las micrografías no muestran grietas ni delaminación. Los ensayos de microdureza realizados muestran que al incrementar la intensidad de corriente en la electrodeposición se incrementa la dureza de los depósitos compósitos desde 254 para el acero AISI-01 hasta 483.25 para el depósito sintetizado a 5 mA/cm<sup>2</sup>, es decir se incrementó un 90%.
- ✓ El análisis de las curvas de polarización de los ensayos de conducta a la corrosión en agua de mar sintética reporta que el acero base AISI-01 sin recubrir tiene un potencial de corrosión más negativo (-0.88064 mV) con respecto al de los depósitos compósitos Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados a 2, 3, 4 y

5 mA/cm<sup>2</sup> (-0.51922, -0.38613, -0.34685 y -0.37379 mV), así mismo, la intensidad de corrosión de los depósitos es menor a la del sustrato, obteniendo el mínimo de intensidad de corrosión para el depósito sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup> con 5.3715x10<sup>-11</sup> A/cm<sup>2</sup>, mucho menor si se compara con el acero base 1.1513x10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup>. Ya que la intensidad de corrosión es directamente proporcional a la velocidad de corrosión es fácil identificar que el depósito que presenta mayor resistencia a la corrosión fue el sintetizado a 4 mA/cm<sup>2</sup> con una velocidad de corrosión de 6.2281x10<sup>-10</sup> mpa.

- ✓ Los estudios de difracción de rayos X de las superficies corroídas muestra que se formó FeCl<sub>3</sub> debido al ataque, sin embargo, la cantidad producida no fue tan apreciable. En las micrografías se observaron picaduras de forma esférica; en general se observó desgaste por ataque químico correspondiente a un tipo de corrosión uniforme y localizada por picadura, fenómeno característico en la corrosión de metales por compuestos clorados.

#### Recomendaciones para trabajos futuros

- ✓ A lo largo de esta investigación se encontraron distintos artículos con los cuales se compararon los análisis y estudios que se presentan. Sin embargo, no encontré ningún artículo donde se realizara un análisis económico para saber qué tan factible es el llevarlo a la práctica. Sería una gran aportación este análisis ya que en mi opinión los metales como el níquel y el cobalto tienen un elevado costo, sin embargo como se observó en el trabajo realizado la cantidad necesaria del depósito Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es insignificante comparado con la mejora en las propiedades de un sustrato como el acero que es muy susceptible a las condiciones de humedad a las cuales está sujeto.

- ✓ Habiendo encontrado las características y propiedades óptimas del depósito compuesto, sería interesante desarrollar un proceso en el cual se utilice el baño electroquímico que queda como residuo después de sintetizado el depósito y así por medio de una recirculación y una alimentación fresca mantener la concentración adecuada en el baño electroquímico para hacer un proceso continuo y más económico.
- ✓ Buscar fuentes alternas de níquel y cobalto para la elaboración del depósito compuesto que sean económicas como por ejemplo que quizás provengan de algún residuo industrial.

## APÉNDICE

### Ley de Faraday

#### **Velocidad de corrosión**

La ley de Faraday relaciona directamente la Intensidad de corrosión con la velocidad de corrosión como lo muestra la ecuación 4.5. Ya que la velocidad de corrosión se obtuvo mediante esta ecuación, a continuación se presenta un análisis dimensional y un ejemplo.

Realizando un análisis dimensional

$$\text{Velocidad de corrosión} \left( \frac{m}{\text{año}} \right) = \frac{I_{\text{corr}} \left( \frac{C}{\text{cm}^2 \cdot s} \right) M \left( \frac{g}{\text{mol}} \right)}{n \rho \left( \frac{g}{\text{cm}^3} \right) \mathcal{F} \left( \frac{C}{\text{mol}} \right)} (315360 \frac{m \cdot s}{\text{cm} \cdot \text{año}}) \quad (\text{A.1})$$

El cálculo para obtener la velocidad de corrosión para el sustrato acero AISI-01.

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{(1.1513 \times 10^{-6})(55.845)(315360)}{(2)(7.87)(965000)} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{Velocidad de corrosión} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mpa}$$

De este modo, se realizó el cálculo para cada una de las probetas inmersas en agua de mar sintética.

#### **Eficiencia de corriente**

$$m_{\text{teo}} = \frac{M(g) I(A) t(s)}{n F \left( \frac{C}{s} \right)} \quad (\text{A.3})$$

$$E.C. = \frac{m(g)}{m_{\text{teo}}(g)} (100) \quad (\text{A.4})$$

Ya que el depósito se compone principalmente de Ni y Co, se tomó la composición inicial de Ni y Co que se añadió al baño electrolítico, es decir 58.71 gramos de Niquel y Cobalto disponibles para ser depositados.

$$m_{teo} = \frac{(58.71 g/mol)(0.02 A)(3600 s)}{(2)(96500 c/mol)} = 0.0219 \quad (A.5)$$

$$E. C. = \frac{0.01431 g}{0.0219} (100) = 65.33\% \quad (A.6)$$

## REFERENCIAS

- [1] A. A. N. B. N. Vidakis, «The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds,» *Journal of Materials Processing Technology*, pp. 481-485, 2003.
- [2] A. International, *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*, 1999.
- [3] R. W., «Electroless Nickel Plating,» *ASM International Finishing Publications*, pp. 3-55, 81-131, 1991.
- [4] Y. F. C. B. R. Tian, «Electrolytic deposition of Ni-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating on pipe steel for corrosion/erosion resistance in oil sand slurry,» *Electrochimica Acta*, pp. 511-517, 2007.
- [5] P. R. Roberge, *Corrosion Engineering principles and practice*, United States of America: The McGrae-Hill Companies, Inc, 2008.
- [6] S. P. H. Tushar Borkar, «Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings,» vol. 205, nº 4124 - 4134, 2011.
- [7] Q. J. Wang y Y.-W. Chung, *Encyclopedia of Tribology*, New York: Springer Science, 2013.
- [8] P. Molera, *Metalización: procedimientos para evitar la corrosion y eldesgaste*, Barcelona: Prensa XXI, 1982.
- [9] G. Z. Yuliy D. Gamburg, *Theory and Practica of Metal Electrodeposition*, New York, United States: Springer, 2011.
- [10] F. F. J. T. Mantell C. L, *Ingeniería electroquímica: Información axhaustiva de la teoría y práctica de los procesos electroquímicos industriales, de sus aplicaciones y productos*, Barcelona: Reverté, 1980.
- [11] J. William D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.*, Limusa Wiley, 2009.
- [12] R. G. W. F. W. C.T.J. Low, «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in metal deposit,» nº 201, pp. 371-383, 2006.
- [13] T. I. K. R. K. Saha, «Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings,» nº 205, pp. 890-895, 2010.

- [14] H. H. Z. Abdel Hamid, «Influence of electrodeposition parameters on the characteristics of NiMoP film,» *Surface and Coatings Technology*, pp. 37-45, 2012.
- [15] A. A. Babak Bakhit, «Effect of particle size and co-deposition technique on hardness and corrosion properties of Ni-Co/SiC composite coatings,» *Surface and Coatings Technology*, pp. 4964-4975, 2012.
- [16] J. X. S. X. Liangliang Tian, «The influence of pH and bath composition on the properties of Ni-Co coatings synthesized by electrodeposition,» *Vaccum*, pp. 27-33, 2011.
- [17] L. W. O. Hernández, «El níquel, más allá de los límites de la naturaleza,» *Materiales*.
- [18] D. S. A. Watson, «Applications of electroforming,» *NiDI Nickel Development Institute*, 1989.
- [19] M. Z.-G. K. R. M. G. A. S. K. M. A. Farzaneh, «Effects of Co and W alloying elements on the electrodeposition aspects and properties of nanocrystalline Ni alloy coatings,» *Applied Surface Science*, pp. 5919-5926, 2011.
- [20] F. K. S. A. A. H. A. H. Gül, «Characteristics of electro-co-deposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particle reinforced metal matrix composite (MMC) coatings,» *Wear*, pp. 976-990, 2009.
- [21] C. P. G. F. Z. W. L. Lei Shi, «Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating,» *Applied Surface Science*, pp. 3591-3599, 2006.
- [22] F. K. M. U. S. A. A. H. A. H. Gül, «Effect of particle concentration on the structure and tribological properties of submicron particle SiC reinforced Ni metal matrix composite (MMC) coatings produced by electrodeposition,» *Applied Surface Science*, pp. 4260-4267, 2012.
- [23] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, New York: Springer, 2010.
- [24] Y. Meas, *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, Mexico, D.F., 2002.
- [25] R. H. Perry, *Perry Manual del Ingeniero Químico*, Edo. Mexico: the McGraw-Hill companies, Inc., 2001.
- [26] M. K. Bogdan Szczygiel, «Composite Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings and their corrosion resistance,» *Electrochimica Acta*, pp. 4188-4195, 2005.

- [27] A. P. S. C. P. P. T. V. Liana Anicail, «Electrodeposition of Sn and NiSn alloys coatings using choline chloride based ionic liquids- Evaluation of corrosion behavior,» *Electrochimica Acta*, pp. 868-877, 2013.
- [28] S. d. C. Servicio Industrial, *hoja de seguridad, Acero SISA 01*, 1941.
- [29] P. P. P. Donald R. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México: CENGAGE Learning, 2010.
- [30] T. k. R.K. Saha, «Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings,» vol. 205, nº 205, 2010.
- [31] R. W. F. W. C.T.J. Low, «Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in metal deposit,» vol. 201, 2006.
- [32] N. Guglielmi, «Kinetics of the Deposition of inert Particles from Electrolytic Baths,» vol. 119, 1972.
- [33] M. A. H. G. S. S. L.M. Chang, «Microstructure and properties of Ni-Co/nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings by pulse reversal current electrodeposition.,» vol. 253, nº 253, 2006.
- [34] Í. K. A. Tozar, «Structural and corrosión protección properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings.,» 2013.
- [35] N. L. D. Z. K. M. Gang Wu, «Electrodeposited Co-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings,» vol. 176, 2004.
- [36] T. k. R.K. Saha, «Effect of applied current on the electrodeposited Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings,» vol. 205, pp. 280-285, 2010.
- [37] L. W. O. Hernández, «El níquel, más allá de los límites de la naturaleza,» *Materiales*.