



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Desarrollo y caracterización de un
recubrimiento por niquelado
químico sobre aluminio**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniera Mecánica

P R E S E N T A

Paula Lidia Berrio Herrera y Cairo

DIRECTOR DE TESIS

M.C. Raúl Gilberto Valdez Navarro



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017

AGRADECIMIENTOS

Para empezar quiero agradecerle a la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y dejarme formar parte de esta grandiosa institución desde el bachillerato (ENP 7).

No habría podido llegar hasta este punto sin el apoyo incondicional de mi mamá que siempre ha buscado lo mejor para mí, de mi hermana Perlita, solo diré que no me pudo haber tocado una mejor hermana, y de mi abuelito Memo que me ha cuidado desde que era bebé.

Este proceso lo comencé a lado de mi amigo del bachillerato, César, que me convenció de no tirar la toalla después de un mal primer semestre y con él que pasé momentos muy graciosos como cuando nos perdimos al intentar llegar al Edificio Principal desde el metro Universidad en la semana de bienvenida.

Lo único bueno de ese primer semestre fue conocer a Keren y a Daniela con las que pase momentos muy buenos. Y al final de la carrera conocí a Félix, una persona súper especial, que no solo me ayudó en la fase experimental de la tesis sino también me ha hecho crecer como persona y confiar más en mí.

Le agradezco a mi director de tesis M.I. Raúl Valdez por tenerme paciencia, a la Dra. Alba Covelo por permitirme utilizar las instalaciones del laboratorio CENISA para realizar la parte experimental de la tesis y al Dr. Carlos por ayudarme con la parte de espectroscopia de impedancia electroquímica de este trabajo

Este trabajo culmina una etapa muy importante y no hubiera sido posible sin todas aquellas personas que de una u otra manera intervinieron y estuvieron presentes en mi vida.

¡Muchas gracias a todos!

CONTENIDO

Agradecimientos	1
Objetivos	1
Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes	2
1.1 Niquelado químico	2
1.1.1 Alternativas de recubrimiento por niquelado	7
1.1.2 Propiedades del niquelado químico	14
1.1.3 Parámetros de proceso más importantes y su efecto en el recubrimiento	23
1.1.4 Aplicaciones	32
1.2 Aluminio. Propiedades y Características	36
1.2.1 Modificaciones de las propiedades del sustrato	39
1.3 Corrosión	45
Capítulo 2 Experimentación	52
2.1 Niquelado químico	52
2.1.1 Preparación de probetas	52
2.2 Aplicación del recubrimiento	54
2.2.1 Parámetros del proceso	54

2.3	Caracterización del recubrimiento	58
2.3.1	Microscopía	58
2.3.2	Adherencia	59
2.3.3	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	62
Capítulo 3 Resultados y análisis		64
3.1	Medición de pH	64
3.2	Microscopía	65
3.3	Adherencia	74
3.4	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	77
Conclusiones		85
Bibliografía		87
Referencia de imágenes		89

OBJETIVOS

- Obtener un recubrimiento Ni-P por la vía química sobre aluminio.
- Evaluar la adherencia de los recubrimientos generados con el sustrato por medio de ensayos de pull-off.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos generados por la técnica de Espectroscopia de impedancia electroquímica.

INTRODUCCIÓN

Como se sabe, el aluminio es utilizado con frecuencia en estructuras expuestas al medio ambiente, esto es porque su proceso de degradación electroquímica genera una capa de óxido que lo protege. Cuando el aluminio se expone a un ambiente acuoso no es posible que esta capa de óxido se genere por lo que el aluminio se deteriora. Para evitar que el aluminio se corra, se le puede añadir una capa protectora (recubrimiento). De esto trata este trabajo, añadir un recubrimiento (niquelado) a un sustrato (aluminio) y evaluarlo.

El proceso para recubrir las probetas de aluminio consistió en dos etapas. Para la primera etapa se requería convertir la superficie a recubrir en una superficie catalíticamente activa, esto se logró por medio de un zincado. La segunda y última etapa fue realizar la deposición en el baño de níquel (niquelado).

Para caracterizar el recubrimiento se realizó un análisis de composición para asegurar que se tuviera un depósito níquel-fósforo (Ni-P), se visualizaron zonas importantes y se midió el espesor por medio del microscopio óptico haciendo una comparación con el microscopio electrónico de barrido; se midió la fuerza de adherencia del recubrimiento y se realizó un análisis de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

CAPÍTULO 1

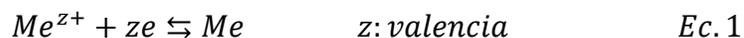
ANTECEDENTES

1.1 NIQUELADO QUÍMICO

Los recubrimientos se utilizan para aislar las regiones anódica y catódica, también impiden la difusión del oxígeno o del vapor de agua que son iniciadores de corrosión o de oxidación. Los recubrimientos temporales, como por ejemplo, la grasa y el aceite, proporcionan cierto nivel de protección pero son fácilmente superados. Los recubrimientos orgánicos, como la pintura, o los recubrimientos cerámicos, como el esmalte y el vidrio, dan una mayor protección. Sin embargo, si se destruye el recubrimiento, se expone un pequeño sitio anódico que sufre de una corrosión rápida y localizada [1].

En la electrodeposición de metales, una solución acuosa (un electrolito) es regularmente usada en parte porque muchas de las sales metálicas tienen una alta solubilidad y también por la buena conductividad eléctrica de dichas soluciones. Los portadores de corriente son partículas conocidas como iones eléctricamente cargados.

Todos los procesos de deposición metálica a partir de soluciones de sales metálicas pueden ser clasificados como reacciones de reducción química. La disolución de un metal da una desintegración de la solución salina, lo cual da origen a un proceso de oxidación. Una reducción puede verse como el proceso electroquímico donde sus electrones son tomados. Los dos tipos de reacción son complementarios como se muestra en la ecuación 1:



En el caso de deposición química donde no se suministra una corriente externa al proceso, los electrones requeridos para llevar a cabo la descarga de iones metálicos se producen por una reacción química en la solución.

Todos los procesos de deposiciones químicas pueden ser clasificados en alguno de los siguientes tres tipos:

1. Deposición por intercambio de iones o intercambio de carga (reacciones de desplazamiento, cementación, galvanizado por inmersión).
2. Deposición por contacto con el metal a recubrir, inmerso en una solución de la sal metálica a depositar, con un segundo metal u otra pieza del mismo metal.
3. Deposición del metal a partir de soluciones que contienen agentes reductores.

El desarrollo de los baños de níquel a lo largo del tiempo, comienza en 1844 cuando se descubrió que el níquel metálico podía ser depositado desde una solución acuosa de sus sales por reducción con hipofosfito. En los años siguientes, hubo más estudios sobre la reacción pero el metal formado de esa manera era regularmente en polvo. Algunos investigadores obtuvieron recubrimientos brillantes, una vez que era agregado el agente reductor en todas las superficies en el recipiente de reacción. Varios años después, se describió la reacción de las sales del níquel en un medio alcalino con hipofosfito en presencia de un activador de paladio. Ninguno de estos estudios llegó a una aplicación práctica.

El descubrimiento de la tecnología de deposición química del níquel como se usa hoy en día, se puede decir que fue hecha en 1946 cuando se desarrolló un sistema práctico.

El estudio se hizo a partir de la electrodeposición de aleaciones de níquel tungsteno de un baño de citrato a ciertas temperaturas. El cátodo era un tubo de acero montado concéntricamente con respecto al ánodo, donde solamente la superficie interna fue revestida.

El depósito mostró un alto porcentaje de esfuerzos internos atribuidos a la presencia de los productos oxidantes del citrato. En un intento de resolver el problema, se agregó un rango de agentes oxidantes, incluyendo hipofosfito. Se encontró que la superficie exterior del tubo de acero estaba recubierto con níquel, en adición a la eficiencia de la alta corriente. Estos resultados fueron interpretados en términos de reducción química tomando lugar simultáneamente con la electrodeposición. Se determinó la naturaleza catalítica de la reacción y se prescribieron las condiciones de operación, mostradas en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de los baños y datos de operación [2]

	Tipo de baño		
	1	2	3
Cloruro de níquel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	30	30	30
Hipofosfito de sodio NaH_2PO_2 (g/l)	10	10	10
Cloruro de amonio NH_4Cl (g/l)	50	100	0
Citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	100	0	100
Valor de pH	8 - 9	8 - 9	6 - 8
Temperatura (°C)	90	90	90
Tasa de deposición ($\mu\text{m}/\text{h}$)	6	12	4
Apariencia del depósito	brillante	mate	semi brillante

Los baños a base de componentes reductores de boro se trabajaron en 1942 cuando se logró sintetizar el borohidrato de sodio (NaBH_4).

Un baño de deposición química está compuesta por lo siguiente: fuente de metal, agente reductor, agente complejante, aceleradores, estabilizadores, regulador, regulador de pH y agente activador; en la Tabla 2 se muestra el funcionamiento de cada uno de los componentes.

Tabla 2. Componentes y sus funciones en un baño de deposición química del níquel [12]

Componente	Función
Iones de níquel	Fuente del metal
Iones de hipofosfito	Agente reductor
Complejantes	Forma complejos de níquel, previene el exceso de concentración de iones de níquel libres para estabilizar la solución y prevenir la precipitación de fosfito de níquel. También actúa como regulador de pH.
Aceleradores	Activan los iones de hipofosfito y aceleran la deposición. Modo de acción se opone estabilizadores y complejantes.
Estabilizadores	Previenen la degradación de la solución mediante el blindaje de los núcleos con actividad catalítica.
Reguladores	Controlador de pH
Regulador de pH	Por subsecuente ajustador de pH
Agentes de remojo	Incrementa la actividad de la superficie a ser recubierta.

Todos los baños de deposición química poseen ciertas características:

- a. Los baños contienen iones de níquel y agentes reductores en equilibrio meta estable. El baño se estabilizará normalmente tal que los dos componentes no reaccionen espontáneamente uno con otro bajo temperaturas normales de operación. La estabilidad del baño es un criterio importante.
- b. El níquel contenido en estos baños es muy bajo (2 a 8 g/l).
- c. La tasa de deposición es usualmente entre 10 a 25 $\mu\text{m}/\text{h}$.
- d. Aparte de la composición del baño, la tasa de deposición es estrechamente dependiente de la temperatura, pH y con la edad del baño. Los reguladores, complejantes, aceleradores y estabilizadores añadidos a las formulaciones para asegurar la tasa de deposición óptima y la estabilidad del baño.
- e. La deposición metálica es iniciada y mantenida por un catalítico, al removerlo termina la reacción.
- f. La superficie a recubrir actúa como catalítica en algunos casos, donde estos materiales son catalíticamente activos o cuando es activado usando un catalizador. El depósito metálico en sí mismo debe ser catalíticamente activa con el fin de que el proceso heterogéneo continúe.
- g. La reducción del níquel es acompañada por la evolución del hidrógeno. El índice molar de níquel depositado por la evolución de hidrógeno entra en el rango de 1:1.76 a 1:1.93.
- h. Recubrimientos formados por deposición química no son normalmente del metal puro también contienen fósforo o boro, derivados de los agentes reductores. Las cantidades presentes dependen de las condiciones de deposición. Cuando se utilizan metales pesados como estabilizadores (Ti, Pb, Cd) estos podrían estar incorporados en el depósito.
- i. Los químicos consumidos en la reacción, debe ser repuesto, ya sea sobre una base continua o a intervalos regulares cuando la concentración caiga después de un nivel dado.

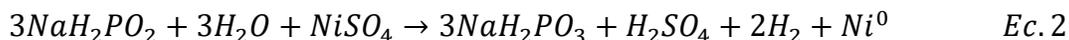
Los métodos de deposición química de níquel, se clasifican por el agente reductor que se utiliza en la solución acuosa, el pH del baño y la temperatura de deposición.

Aparte de las sales de níquel utilizadas, el componente más importante es el agente reductor y por lo tanto el uso de un sistema de clasificación basado en esto. Los agentes reductores comúnmente utilizados son: hipofosfito, borohidrato, aminoboranos e hidracina, ver Tabla 3. De estos, predomina el hipofosfito de sodio, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual forma cristales higroscópicos e incoloros que son fácilmente solubles en agua.

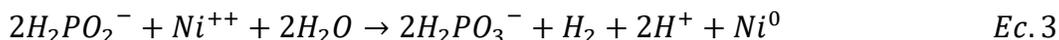
Tabla 3. Agentes reductores para deposición química de níquel [2]

Componente	Fórmula	Mol wt	Electrones libres	Potencial Redox
Hipofosfito de sodio	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	107	2	-1.4
Borohidrato de sodio	NaBH_4	38	8	-1.2
Borohidrato de dimetilamina	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	59	6	-1.2
Borohidrato de dietilamina	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3$	87	6	-1.1
Hidracina	$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$	32	4	-1.2

El mecanismo de deposición del baño con hipofosfito tiene como reacción completa en la reducción de hipofosfito de los iones de níquel por lo general se escribe como:



La misma reacción puede ser formulado:



Todas estas reacciones toman lugar en superficies catalíticamente activas sin energía externa, con altas temperaturas (entre 60 a 95°C). En adición con el níquel metálico Ni^0 se forman algunas moléculas de hidrógeno. De esa manera los recubrimientos químicos de níquel forman a partir del hipofosfito son actualmente aleaciones Ni-P con un contenido del 3 a 15% de fósforo.

Existen dos tipos de baños de hipofosfito, ácidos y alcalinos. Durante los años 50's, los baños ácidos con hipofosfito ofrecían mayores ventajas en comparación con los baños alcalino-amoniaco. Desde una tasa alta de deposición, aumento de estabilidad, mejor simplificación del control del baño y depósitos Ni-P con propiedades perfeccionadas. El pH predilecto de estos baños va entre 4.6 a 5, operados a temperatura desde 85 a 95°C. La tasa de deposición está en un rango de 10 a 30 $\mu\text{m}/\text{h}$.

La primera patente comercial del baño químico de níquel fue en 1916 basado en hipofosfito alcalino. El comportamiento de los iones de níquel en solución alcalina es muy parecido a un medio ácido, siendo acompañado por la transformación de hidrógeno y la oxidación de hipofosfito a fosfito. La tasa de deposición es un poco lenta en soluciones alcalinas y los depósitos formados son más porosos y menos resistentes a la corrosión, aunque a menudo más brillante. Por otro lado, estas soluciones, son extremadamente estables aún sin la adición de agentes.

Las soluciones alcalinas fueron introducidas gradualmente a la industria y como resultado en aplicaciones especializadas y el desarrollo de bajas temperaturas en el depósito químico. Un punto significativo es la metalización de plásticos con deposición química de níquel, sus condiciones de operación en temperatura es menor a 65°C. Las concentraciones de níquel e hipofosfito de estos baños son similares a los encontrados en soluciones ácidas. El amoníaco tiene mayor importancia como agente complejante para los iones de níquel [2].

1.1.1 ALTERNATIVAS DE RECUBRIMIENTO POR NIQUELADO

Una opción para modificar las propiedades de este tipo de depósito, es la codeposición de partículas duras, especialmente de compuestos cerámicos, a fin de intentar dotar de mayor resistencia al desgaste a estos recubrimientos o conferirles determinadas propiedades específicas. También se ha hecho por medio de procesos electrolíticos, que para lograr un determinado porcentaje de incorporación en volumen o en peso, en el depósito, es menor la cantidad de partículas requeridas para el proceso químico que para el electrolítico.

La figura 1 muestra un arreglo experimental para la deposición de un recubrimiento químico compuesto de níquel. Se emplea para ello un recipiente cilíndrico con un fondo cónico y una chaqueta exterior. El electrolito con las partículas dispersadas a una temperatura apropiada es bombeado a través del fondo. La chaqueta exterior recoge el electrolito que se derrama. El sustrato es suspendido en el comportamiento inerte. Para conservar las partículas en suspensión, el electrolito se agita ligeramente. Se emplean diversos métodos para conseguir la agitación, entre los que se puede mencionar: agitación por aire, circulación del baño,

agitación por ultrasonido, etc. El tipo de movimiento del material y la técnica de suspensión pueden afectar el resultado. Condiciones de un flujo irregular impiden una dispersión uniforme de la segunda fase. Este factor es más crítico para los procesos químicos.

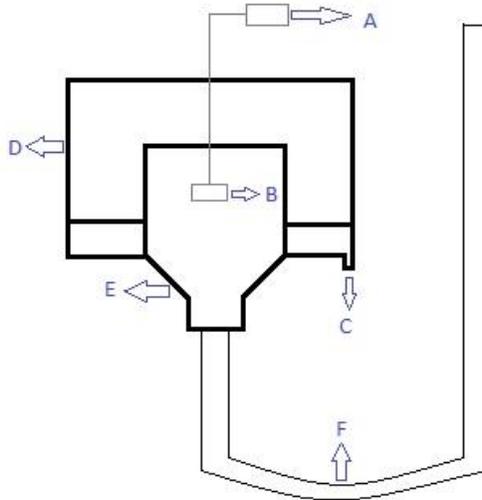


Figura 1. A: compartimiento inerte de suspensión, B: sustrato, C: compartimiento de electrolito derramado, D: chaqueta exterior, E: recipiente con fondo cónico, F: sistema de bombeo

La estabilidad del baño químico, con adición de partículas es menor, de modo que se deben adicionar estabilizadores para prevenir la descomposición espontánea. Todas las precauciones recomendadas para el mantenimiento de los baños para la obtención de depósitos químicos, por supuesto, deben seguirse los procesos con adición de partículas. Se recomienda la filtración periódica y un monitoreo frecuente del nivel de impurezas del baño.

Es posible preparar materiales compuestos con cualquier metal que pueda ser usado como depósito químico. Así, recubrimientos químicos compuestos a base de Ni, Cu, Au, Co, y Sn, y se pueden agregar una amplia variedad de partículas, como:

- a. Minerales como caolín, grafito, cuarzo, talco, diamante.
- b. Cerámicos, principalmente óxidos, carburos, boruros, nitruros, siliciuros, silicatos, carbonatos, fosfatos, oxalatos y fluoruros de: aluminio, boro, cromo, hafnio, molibdeno, silicio, calcio, tantalio, vanadio, tungsteno, zirconio, manganeso, magnesio, bario, estroncio, cerio, hierro, níquel y titanio.

- c. Metales y aleaciones de: boro, cromo, vanadio, titanio, tantalio, molibdeno, zirconio, hafnio y tungsteno, así como aceros inoxidables [3].

A diferencia de lo que ocurre en el niquelado químico normal, en los baños de niquelado químico compuestos, resultan críticos, para efectos de la estabilidad de la solución y la eficiencia del proceso: el control del pH, el adecuado nivel de agitación y la presencia de estabilizadores y activadores en mayor cantidad en la solución.

La mayor aplicación de los recubrimientos químicos compuestos es la de combatir el desgaste. La dureza de este tipo de recubrimientos depende de la matriz y de la resistencia adicional proporcionada por las partículas y también se incrementa con la aplicación de tratamientos térmicos.

En cuanto a la resistencia al desgaste, esta es función de diversos factores, particularmente del tamaño de la partícula y la fracción en volumen de la fase dispersada, dureza de las partículas y la matriz y de la compatibilidad entre la fase dispersada y la matriz.

Comparado con los recubrimientos compuestos electrolíticos experimentan menor desgaste, lo cual se atribuye a la mayor dureza de las partículas, pero sobre todo a una mejor unión entre las partículas y la matriz. Tan fuerte interacción puede ser debida a la nucleación del recubrimiento de níquel sobre diferentes puntos de la partícula y, adicionalmente, la encapsulación de la partícula por el recubrimiento. En el caso de los recubrimientos electrolíticos, las partículas son sostenidas únicamente por las salientes.

Se ha conseguido ampliar, por ejemplo, la vida útil de moldes para plásticos mediante el uso de recubrimientos químicos Ni-P-SiC (figura 2); como dados de forja empleados para la manufactura de piezas hechas de materiales compuestos, han incrementado hasta tres veces su vida útil mediante estos revestimientos. Ventajas similares se han reportado sobre tornillos para extrusión de polímeros o partes de bisagras de puertas de coche. Por otro lado, recubrimientos químicos Ni-P-Diamante se han empleado para mejorar la resistencia al desgaste de diversas herramientas [4].

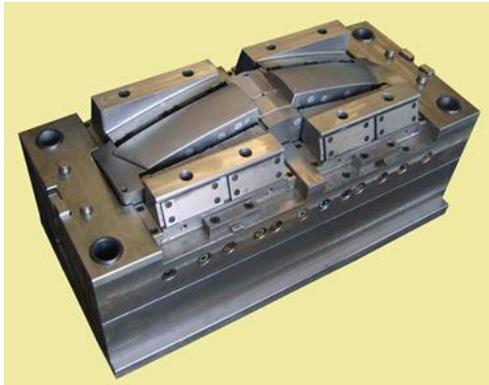


Figura 2. Molde para inyección de plásticos hecho de acero con recubrimiento Ni-P-SiC.



Figura 3. Inserto para torno de control numérico de acero inoxidable con recubrimiento Ni-P-Diamante.

La deposición electrolítica de los metales está basada en la descarga catódica de iones metálicos. Durante la electrolisis de la solución de la sal metálica, los iones metálicos son reducidos al metal químico puro en el cátodo que actúa como fuente de electrones, el ánodo sirve como pila de electrones. Los electrones requeridos son producidos desde una fuente de corriente externa. En el cátodo:



Cuando el ánodo de sacrificio es usado, el proceso reversible ocurre: ²



Se emplea para cubrir un objeto con una capa de metal por medio de la electricidad. Se usa la corriente eléctrica para mover pequeñas partículas o moléculas de metal con una carga eléctrica positiva a través de una solución química para depositarlos en un objeto o matriz que tiene carga eléctrica negativa.

Se logra colocando dentro de un baño de sustancias químicas, una placa del metal del revestimiento (polo positivo) y el objeto que se requiere revestir (polo negativo). Al pasar la corriente a través de la solución química los iones salen de la placa de metal, se dirigen hacia el objeto y se depositan en su superficie, como se muestra en la figura 4.

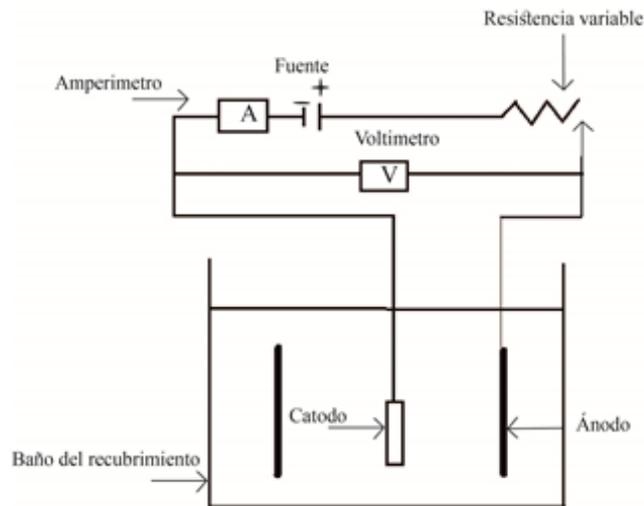


Figura 4. Sistema de una electrodeposición.

Del ánodo salen los iones para depositarse en el cátodo, pero cuando el ánodo es insoluble el electrólito, éste último tiene las sales del metal que se va a recubrir sirve como fuente de iones. Si los ánodos sueltan iones más aprisa de lo que el objeto los recoge, se dice que los ánodos tienen una eficiencia demasiado alta. Mientras más tiempo pasa el objeto o matriz dentro del baño más gruesa es la capa de metal que se forma [5].

Para el caso específico del níquel, el desarrollo en todos los aspectos en la deposición de níquel fue asistido por la introducción de mejores ánodos. La importancia de su alta pureza fue cada vez más reconocida en los años 20's. Sin embargo un ánodo tan puro fue más difícil disolver. Ahora se utilizan cestas de titanio para sostener piezas de ánodos.

El níquel primario está disponible en varias formas, como las mostradas en figura 5, (piezas rectangulares, pellets o discos) algunos se producen por electrodeposición. Independientemente de las formas, hay dos tipos importantes de níquel primario, una de ellas es la variedad inactiva y otra es la que se activa por la presencia del azufre. Ambos tipos tienen sus protagonistas pero uno u otro cuando estén contenidos en las cestas de titanio ha suplantado en gran parte a los ánodos individuales [6].



Figura 5. Pellets de níquel

La limpieza del objeto base que va a ser sometido al proceso de electrodeposición consiste en lavarlo, desengrasarlo y desoxidarlo, de tal manera que su superficie prácticamente solo contenga moléculas del metal del que está hecho. Los objetos no metálicos se vuelven electroconductivos limpiándolos y enseguida pintándolos con pintura electroconductiva.

Antes de la electrodeposición, la preparación del objeto implica lograr áreas eléctricamente conductivas, proteger de la acción química del baño aquellas partes que no deben ser afectadas y hacer que las superficies estén absolutamente limpias. La cera, la laca natural y artificial son los materiales más usados para proteger las partes que no se quieren recubrir.

Hay varios pasos en la preparación del objeto para la electrodeposición, éstos son: pulido mecánico, desengrasado, desoxidado (decapado), electrolimpieza y electrorremoción. El pulido es necesario porque la superficie final tiene la misma forma que después del pulido. Los baños electrolíticos se preparan mezclando varias sales metálicas, ácidos y álcalis en agua destilada.

El níquel es un metal no corrosivo que se usa normalmente, tanto para fines decorativos (figura 6) o también como una base anticorrosiva sobre la que se aplica un depósito de otros metales, particularmente de cromo. Es un material fácil de manejar en la electrodeposición, con la ventaja de que produce un acabado duro, terso y brillante.



Figura 6. Objetos recubiertos por electrodeposición de níquel

Uno de los baños más utilizados es el baño Watts, tiene distintas variaciones en su formulación, una de las más empleadas es la siguiente:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| a. Sulfato de níquel | 300 gramos por litro |
| b. Cloruro de níquel | 50 gramos por litro |
| c. Ácido bórico | 35 gramos por litro |

La temperatura para el proceso de electrodeposición de níquel va de 40 a 70°C, con una densidad de corriente de 1 a 5 amperes por centímetro cuadrado de superficie del cátodo. Se requiere agitación continua del electrolito. Un buen depósito se tiene entre los 5 y los 15 minutos de exposición, aunque pueden hacerse depósitos gruesos de varias horas.

Cuando el depósito resulta rayado, como arrugado, se debe a falta de agitación. Los depósitos rugosos se deben a impurezas en el electrolito, el cual se deberá filtrar. Los depósitos con picaduras se presentan por utilizar una corriente excesiva. Un depósito con adhesión pobre, se debe a interrupciones en la corriente o a falta de limpieza en el objeto. Una posible modificación al baño se logra agregando al electrolito abrillantadores comerciales, siguiendo las instrucciones de los fabricante [5].

1.1.2 PROPIEDADES DEL NIQUELADO QUÍMICO

Las propiedades de los depósitos de niquelado químico son muy diferentes a los de electrodeposición. Esto es debido al mecanismo de deposición totalmente diferente y a la presencia de fósforo o boro en el depósito.

Todas las propiedades funcionales de los depósitos Ni-P o Ni-B dependen en mayor o menor grado en la composición del baño y las condiciones de deposición. Los siguientes hechos enlistados reflejan esta relación:

1. Las propiedades de los depósitos de niquelado químico depende de las condiciones de deposición, en estructura atómica y microestructura.
2. El rango de propiedades de los depósitos de niquelado químico es grande y después de un tratamiento de color, se hace más grande aún.
3. Muchas de las propiedades asignadas al depósito son el resultado de la combinación del sustrato y el depósito.

Dependen en la aplicación particular, una o más de las propiedades del depósito será especialmente importante y la selección del tipo de niquelado químico y las condiciones del depósito serán seleccionadas certeramente.

1.1.2.1 PROPIEDADES GENERALES

- Apariencia y brillo

En contraste con la electrodeposición de níquel, muchos de los depósitos lucen como acero brillante (plateado). Por su alta resistencia al desgaste, éstos retienen su brillo por más tiempo que una electrodeposición. En términos de color no existen diferencias apreciables entre los distintos depósitos químicos.

El brillo de un depósito puede ser juzgado por la claridad con la cual una imagen de un objeto es reflejada. Tal reflexión es caracterizada en términos de su intensidad relativa a la luz incidente (porcentaje de reflectancia) como función de la longitud de onda. Hay una compleja

relación matemática entre el brillo y la morfología del depósito sobre un rango entre 20 a 200 nm.

- Espesor del depósito

El espesor de un depósito químico de níquel no es, en sí mismo, una propiedad aunque puede determinar en gran medida la calidad y utilidad de tal recubrimiento.

Una vez que la reacción de cementación ha iniciado el mecanismo de deposición (inmersión – tiempo efectivo), el espesor del depósito está dado por el producto:

$$\text{tasa de deposición} \times \text{tiempo de deposición}$$

Una de las principales ventajas del niquelado químico es el hecho de que el espesor del metal depositado es uniforme sobre toda la superficie del sustrato, independientemente de su forma o geometría; la figura 7 y la figura 8 muestran una comparación esquemática de la forma del espesor entre depósitos químicos y electrodeposiciones.

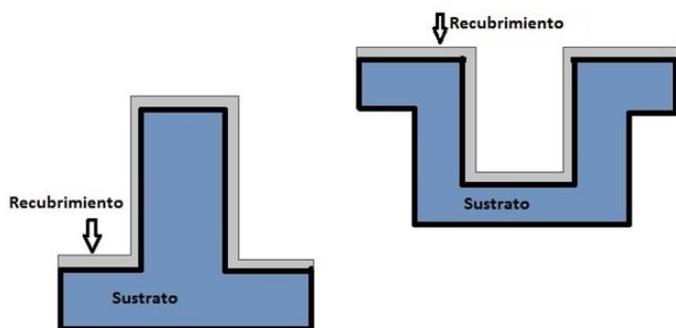


Figura 7. Esquema del espesor de un recubrimiento por medio de un depósito químico

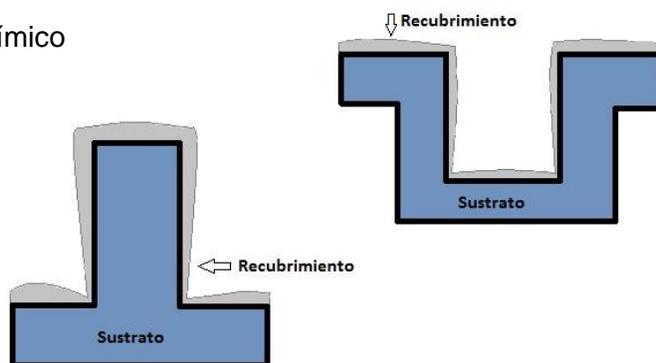


Figura 8. Esquema del espesor de un recubrimiento por medio de una electrodeposición

- Adherencia

La utilidad de un material compuesto (recubrimiento – sustrato) es restringida en la medida en que la adherencia del depósito esté intacta. Un revestimiento intacto implica, en el caso de sustratos metálicos, que una unión verdadera metal a metal debe formarse entre el depósito y el metal base. En tales casos, la adherencia medida por la prueba Pull-Off, es del mismo orden de magnitud como la resistencia a la tracción de la más débil de los metales.

La adherencia del niquelado químico en materiales no conductores tal como plásticos o cerámicos depende en incrustación mecánica asociada a las fuerzas de Van de Waals y fuerzas de enlace heteropolar. La fuerza de adherencia en estos casos es de alrededor de orden de magnitud menor que para la unión metal a metal: En ambos casos, no obstante, la fuerza de adherencia principalmente depende del pretratamiento del sustrato.

1.1.2.2 PROPIEDADES FÍSICAS

- Densidad

En la siguiente tabla (Tabla 4) se muestra el valor aproximado de la densidad dependiendo del porcentaje del fósforo en el recubrimiento según las normas DIN e ISO.

Tabla 4. Relación entre la cantidad de fósforo en el depósito y el valor aproximado de su densidad [2]

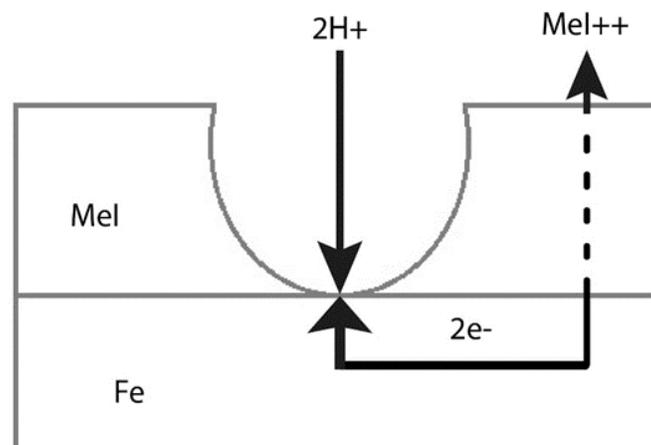
Contenido de fósforo P (wt%)	Densidad (g/cm^3)	
	Norma DIN 50966	Norma ISO 4527
4	8.5 ± 0.2	---
6	8.3 ± 0.2	8.0
8	8.1 ± 0.2	---
9	---	7.85
10	7.9 ± 0.2	---
12	7.8 ± 0.2	---
12.5	---	7.68

- Porosidad

La porosidad de un recubrimiento formado por medio de una electrodeposición o una deposición química es un parámetro muy importante. Es en gran parte la porosidad quien determina la resistencia a la corrosión o al ataque químico de la combinación recubrimiento – sustrato. Otras propiedades como densidad, soldabilidad y ductilidad son asimismo determinadas mayormente por la porosidad.

Los poros o grietas son fisuras o separaciones observables en el depósito. Estos pueden ser burdos, obvios a simple vista, o de tamaño microscópico. La figura 9 y la figura 10 muestran el efecto causado por la corrosión en los poros o en las grietas en la superficie del sistema recubrimiento - sustrato.

El diagrama en la figura 9, muestra el efecto de un poro en el recubrimiento MeI es un metal más activo químicamente que el sustrato férrico que podría ser zinc, cadmio o aluminio; todos estos son metales son más activos químicamente que el acero, en prácticamente todos los ambientes acuosos. En este caso, una pareja galvánica se forma catódicamente que protege el sustrato del metal, mientras los cationes del depósito se van a la solución.



MeI: Zn Cd Al

Figura 9. Comportamiento del recubrimiento de un metal más activo químicamente que el sustrato, hierro (Fe)

En el siguiente diagrama (figura 10), se muestra una situación que corresponde a un depósito de niquelado químico sobre acero o aluminio. Una capa de un metal menos activo químicamente que el sustrato, por ejemplo, estaño, cobre, níquel, plata, cobalto, cromo, niquelado químico y otros, que no actúan para inhibir la corrosión del sustrato, en su lugar permiten que se reduzca a través de grietas. Solo donde es posible depositar estos metales en un estado no poroso puede resultar una verdadera y efectiva barrera para la corrosión.

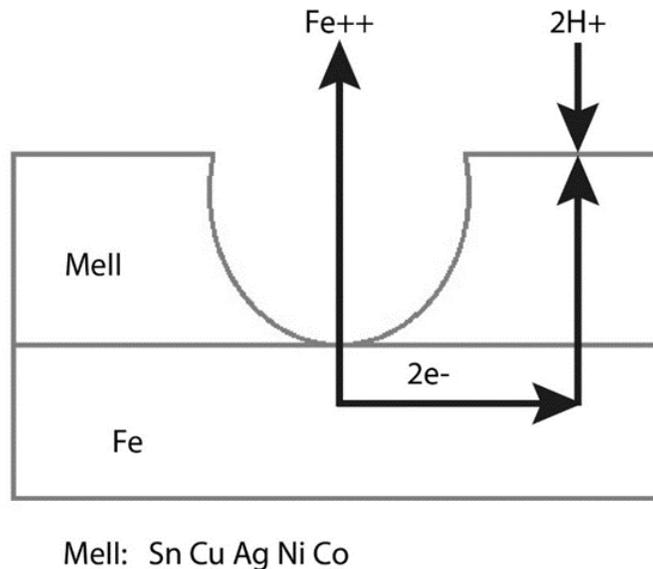


Figura 10. Comportamiento de un recubrimiento menos activo químicamente que el sustrato, hierro (Fe)

- Resistencia a la temperatura, expansión térmica, punto de fusión y conductividad térmica

Casi todos los depósitos de niquelado químico experimentan una modificación por encima de los 250°C de su estructura atómica, su microestructura y propiedades relacionadas con esto. Tales cambios son irreversibles, es decir, se retienen después de que el sustrato regresa a temperatura ambiente y se haga uso práctico de este.

Para la conductividad térmica (λ) un valor importante para esta constante en el caso de depósitos Ni-P es de 0.0033 ($\text{cal}/\mu\Omega^\circ\text{C}$).

- Propiedades eléctricas

Las dos propiedades eléctricas más importantes de los depósitos químicos son su conductividad eléctrica específica (y su recíproca, resistencia eléctrica) juntos con el valor resistencia al contacto.

La conductividad eléctrica del niquelado químico puede ser importante en aplicaciones a baja corriente y en altas corrientes, pero especialmente donde se utilizan altas frecuencias. Esto es debido a que por mucho, la mayor proporción de la corriente, en estos casos, fluye a través de las capas externas al conductor.

La resistencia al contacto es la resistencia entre dos conductores en contacto físico con otro. Puede proveer información como el grado de corrosión o deslustre, así como abrasión tomando lugar en la interfase, es relativamente sencilla la medición y es un parámetro de especial importancia en la tendencia actual por el niquelado químico es sustituida por metales preciosos en contactos eléctricos.

1.1.2.3 PROPIEDADES MECÁNICAS

En ambos recubrimientos, electrodeposición y deposición química, los esfuerzos internos surgen y estos caen bajo los títulos de macro-esfuerzo y micro-esfuerzo. Estos esfuerzos resultantes de imperfecciones en la construcción atómica de los metales o aleaciones en cuestión, no solamente son encontrados en los depósitos metálicos de la solución.

El efecto del esfuerzo interno en las propiedades funcionales de un depósito es indisputable incluso en casos donde no hay mediciones precisas. Sin duda, no solo la adherencia y otras propiedades mecánicas son afectadas, también parámetros como soldabilidad y resistencia a la corrosión dependen de los esfuerzos internos. Y como muchas de las propiedades se puede basar en la cantidad de fósforo que contiene el depósito gráfico, como se muestra en la figura 11.

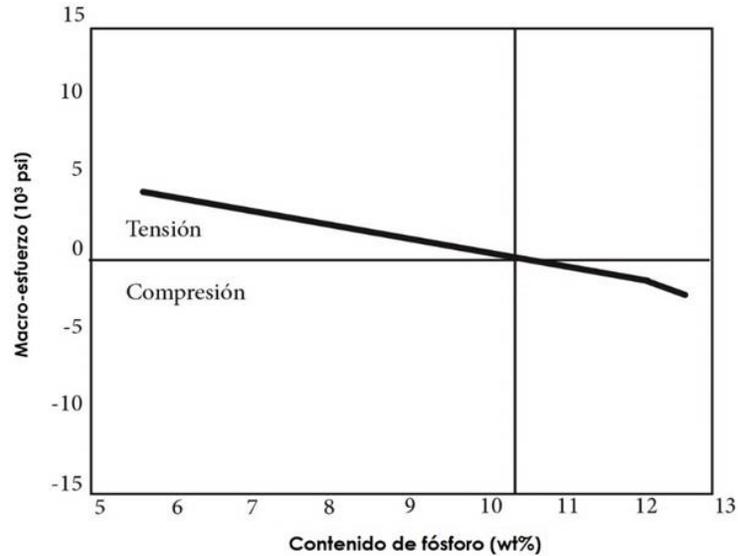


Figura 11. Dependencia de esfuerzos internos en depósitos de Ni-P por el contenido de fósforo

- Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad o módulo de Young del recubrimiento, es un parámetro solo vagamente relacionado con la estructura porque la cantidad de fósforo en el recubrimiento modifica la rigidez del sustrato. En la zona elástica la relación esfuerzo – deformación (figura 12), puede ser expresado como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

E : Módulo de elasticidad

σ : Esfuerzo

ε : Deformación

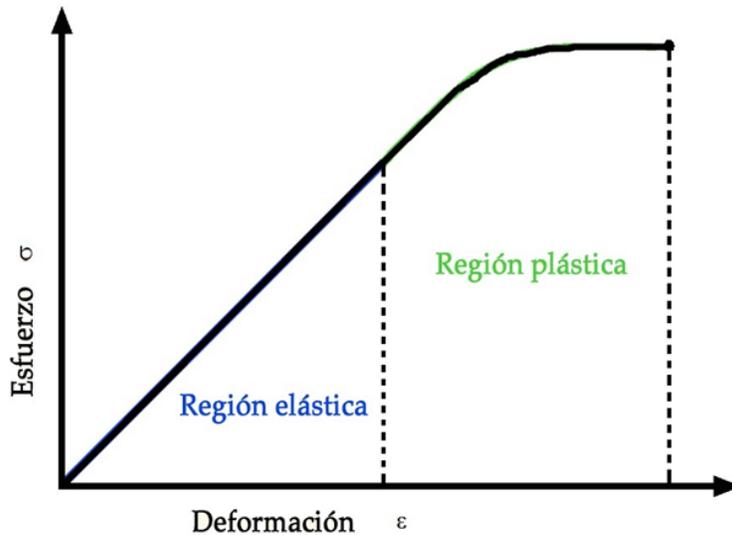


Figura 12. Relación esfuerzo - deformación

El valor para los depósitos de Ni-P con menor cantidad de fósforo (1 a 3%wt) tiene un módulo de elasticidad de 50 (GPa), aquellos con mayor contenido de fósforo (7 a 12%wt) van desde 50 a 70 (GPa) [2].

- Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción, es definida, tal como el módulo de elasticidad y la carga de fractura, en base a la gráfica de esfuerzo – deformación (figura 12). La resistencia a la tracción de un depósito químico de níquel es fuertemente dependiente en el contenido de fósforo. Para depósitos con contenido relativamente bajo de fósforo se tienen valores entre 450 y 550 (N/mm^2). Como en otras propiedades a mayor contenido de fósforo (a partir de 7%wt) el valor de la resistencia aumenta hasta 750 (N/mm^2) [2].

1.1.2.4 PROPIEDADES QUÍMICAS

Con el fin de describir las propiedades de los depósitos del niquelado químico, sus propiedades están divididas en 3 categorías: resistencia química, comportamiento ante la corrosión y resistencia al desgaste.

La resistencia química es el comportamiento del recubrimiento de níquelado químico en un medio usualmente un fluido, independientemente del material del sustrato.

La resistencia a la corrosión es un término relacionado al comportamiento del recubrimiento de níquelado químico con un espesor de algunas micras sobre el material base a condiciones atmosféricas o en una atmosfera agresiva. En este caso, la porosidad, así como los diferentes potenciales entre el sustrato y el níquel en un ambiente dado, es de verdadera importancia.

La resistencia al desgaste es la resistencia química del recubrimiento en un ambiente corrosivo dado. Un criterio para esto es usualmente la apariencia y su resistencia al ataque de este tipo.

- Resistencia química

La resistencia química de los depósitos de níquelado químico en gran parte depende del tipo de baño usado, desde las condiciones de deposición, el contenido de fósforo o boro (según sea el caso), otras impurezas; así como la estructura atómica y la microestructura del depósito [2].

- Resistencia a la corrosión

Los recubrimientos se corroen en general, en presencia de reactivos que atacan también al níquel puro. Sin embargo, su resistencia es función del porcentaje de fósforo y, en muchos casos, puede superar a la del cromo y níquel.

Los recubrimientos muestran muy buena resistencia a las sustancias alcalinas, soluciones salinas, salmueras, en ambientes de las industrias química y petrolera, hidrocarburos, solventes, etc. También presentan buena resistencia a soluciones amoniacales, ácidos orgánicos y ácidos reductores. Sólo son severamente atacados por sustancias fuertemente oxidantes.

Se ha encontrado que, en algunos sistemas, el recubrimiento retrasa la presentación de agrietamientos en materiales sujetos a corrosión bajo tensión (Norma ISO 4527). La explicación que se ha dado a este retraso, se asocia primero a la uniformidad del depósito y segundo, a la aparente característica del recubrimiento de modificar el potencial de corrosión

del sustrato desde la región donde se produce corrosión bajo tensión hacia un rango de potencial donde no ocurre el agrietamiento [4].

- Resistencia la desgaste

El desgaste bajo, condiciones atmosféricas, (debido a concentraciones de gases agresivos encontrados naturalmente), es mucho menos pronunciado para el niquelado químico que para la electrodeposición de metal y esto para ambos depósitos Ni-P y Ni-B.

Mientras que las superficies electrodepositadas, incluso en entornos rurales tienden a hacerse gris después de pocos días; los recubrimientos Ni-P, aparte de un muy leve tinte de color presente desde el momento que se desarrolla la deposición, permanecen sin cambios en la apariencia por mucho tiempo.

La resistencia al desgaste de los recubrimientos de niquelado químico, usualmente van de la mano con su resistividad química y con una simple prueba de inmersión es normalmente medida, la prueba mejor conocida utiliza ácido nítrico. El recubrimiento depositado químicamente es inmerso en una solución de ácido nítrico diluida 1:1 con agua destilada a temperatura ambiente. Si se forma una película oscura con 20 segundos de inmersión, el recubrimiento no se considera que sea resistente al desgaste [2].

1.1.3 PARÁMETROS DE PROCESO MÁS IMPORTANTES Y SU EFECTO EN EL RECUBRIMIENTO

Al igual que en un proceso de electrodeposición, el material a ser recubierto debe ser limpiado, estar libre de grasa y de algún otro contaminante en la superficie, óxidos, entre otros. Algunos pretratamientos son usualmente específicos para el metal base a utilizar.

Los pretratamientos tienen mayor importancia en la deposición química porque no hay corriente externa para acelerar la acción de deposición inicial y solo algunos metales son catalíticamente iniciadores de la deposición química.

No solo la tasa de deposición, también el contenido de fósforo del depósito y todas las otras propiedades, dependen fuertemente en el pH del baño y la temperatura de operación.

- Relación entre los depósitos químicos de níquel con el sustrato

Los sustratos pueden ser clasificados en términos de su actividad catalítica en el proceso de deposición química.

Tipo 1: son materiales intrínsecamente con actividad catalítica, estos son capaces de sostener el proceso de deposición química sin ayuda. Uno de estos es el níquel que puede iniciar y continuar con la deposición catalítica.

Tipo 2: son materiales extrínsecamente catalizadas, las superficies de estos materiales, no son por si mismas catalíticamente activas. En cambio, los núcleos de un metal activo intrínsecamente son depositados en su superficie para dar una actividad catalítica. Se puede distinguir entre:

- a. Materiales metálicos que son menos nobles que el níquel en el electrolito utilizado, cuando son inmersos en una solución, los núcleos de níquel son depositados en ellos por un proceso de cementación estos a su vez permitirán que la deposición química tome lugar.
- b. Materiales metálicos que son más nobles que el níquel en el baño utilizado. En este caso, es necesario aplicar un pulso de corriente catódico o ponerlos en contacto con un pedazo de metal menos noble que el níquel para formar una celda galvánica para generar la deposición de níquel.
- c. Materiales no metálicos, para estos materiales los núcleos catalíticamente activos del metal que se debe depositar en la superficie anterior para ser inmerso en el baño químico de níquel. Después de la inmersión es una solución de cloruro de estaño, la superficie es expuesta a una solución de paladio

Para baños químicos a base de hipofosfito, los metales intrínsecamente catalíticos son en general los elementos de los grupos 8, 9 y 10 de la tabla periódica (cobalto, níquel, rutenio,

rodio, paladio, osmio, iridio, platino). Estos metales pueden ser directamente recubiertos por niquelado químico.

Los metales de tipo 2, incluyen al hierro, aluminio, berilio, titanio, cobre, plata, oro y carbono. Elementos bloqueadores para los baños de hipofosfito incluyen al zinc, cadmio, bismuto, antimonio, estaño, plomo y azufre.

- Tasa de deposición y composición del baño

La cinética de las reacciones químicas en la deposición química, gobierna la composición de la aleación formada. Una expresión para la tasa de deposición, el crecimiento del espesor en un tiempo, puede ser escrito como:

$$d = f(T, pH, C_{Ni^{2+}}, C_{Red}, Co_{Red}, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots) \quad Ec. 7$$

Donde:

T: Temperatura de deposición

pH: Valor del pH de la solución

$C_{Ni^{2+}}$: Concentración de níquel

C_{Red} : Concentración del agente reductor

Co_{Red} : Concentración del gasto del agente reductor, ortofosfito

O/V : área de la superficie, relación de volumen (carga de los tanques)

K: Tipo y concentración del complejante

B: Tipo y concentración del acelerador

S: Tipo y concentración del estabilizador

n_1 : otros factores como agitación, grado de contaminación del baño, etc.

En general de todos los parámetros mencionados anteriormente así como, la temperatura, el pH como, el tipo y la concentración del estabilizador son los que más afectan la tasa de deposición.

De la ecuación anterior (Ec. 7) hay una relación análoga entre la composición de la aleación, la tasa de deposición y la composición del electrolito:

$$C_{LM} = f(T, pH, C_{Ni^{2+}}, C_{Red}, C_{O_{Red}}, O/V, K, B, S, n_1, n_2, \dots) \quad Ec. 8$$

- Efectos de la temperatura

La temperatura es el más importante de los parámetros que afectan la tasa de deposición. Muchas de las reacciones de oxidación y reducción que se involucran en el proceso completo requiere energía en forma de calor.

Ya que muchas de las etapas individuales solo tienen lugar a un ritmo significativo por encima de los 50 °C, los baños químicos del tipo ácido en particular, deben operar a temperaturas por encima de este valor.

Aparte de la tasa de deposición, la temperatura también afecta el contenido de fósforo del depósito y por lo tanto sus propiedades. Por estas razones, el control preciso de temperatura de los baños químicos de níquel es esencial.

- Efecto del pH

La concentración de iones de H⁺ incrementa conforme los iones de níquel se reducen para formar el metal. La implicación práctica de esto, es que el pH se reducirá como producto de la deposición química. Por esto, todos los baños químicos deben incorporar un regulador y durante la operación, los iones de OH⁻ deben suplir por dosis continua con un alcalino diluido (NH₄OH) o (NaOH). La tasa de deposición en el caso de los baños ácidos con hipofosfito es especialmente sensible al pH de la solución.

El alza del pH tiene los siguientes efectos:

- a. Aumento de la tasa de deposición de una manera más o menos linealmente dependiente del pH a una temperatura dada.
- b. Modificación de la reacción del hipofosfito actuando como agente catalítico a modo homogéneo. A consecuencia de esto puede haber una descomposición espontánea de la solución para los depósitos químicos de níquel.

- c. La reducción de la solubilidad del níquel fosfato. La deposición de este indeseado componente puede iniciar descomposición y a menudo conduce a los depósitos en bruto.
- d. Disminución en el contenido de fósforo del depósito, esto se ejemplifica en la tabla 5.

Tabla 5. Relación entre pH y el contenido de fósforo en el depósito [2]

pH	Contenido de fósforo (P%wt)
5.8	2.2
5.0	3.5
4.5	8.9
4.0	11.4
3.0	14.1

La disminución del pH puede llevar a:

- a. Prevención de depósitos de sales básicas (alcalinas) e hidróxidos.
- b. Disminución del poder reductor del hipofosfito.
- c. Mayor efecto controlado de las especies en el baño.
- d. A un pH debajo de 4, se tiene una tasa de deposición retardada y un ataque del depósito por la solución.

El pH debe ser controlado mientras su valor óptimo es mantenido. Este valor óptimo representa un compromiso entre varios factores. La selección de un valor de pH de operación tiene implicaciones en términos de propiedades de los depósitos obtenidos. Por lo tanto el esfuerzo interno y la adhesión varían como una función del pH del baño.

- Efectos de la composición del baño

La preparación de un baño de níquel químico usualmente está basado en una o dos soluciones. Son mezclas con agua desionizada para dar la correcta disolución. El baño es elevado a la correcta temperatura y su pH es medido, siendo ajustado como requiera con ácido sulfúrico, sosa caustica o amoníaco y después está listo para usarse.

En general, la tasa de deposición es solo ligeramente afectada por la concentración de níquel en la solución. El efecto del agente reductor en la tasa de deposición es mucho más marcada, el parámetro importante es principalmente la razón de concentración níquel – agente reductor.

- Efectos de los contaminantes

En la práctica, bien puede suceder que los contaminantes son introducidos en el baño, los cuales pueden actuar como estabilizadores.

Las concentraciones limitantes aceptables de tales contaminantes dependerá en gran medida del tipo de deposición química que se esté realizando, y por esta razón no hay valores de concentración específicos. Para un baño ácido de hipofosfito con 6 – 7 (g/l) de níquel, 16 – 37 (g/l) de hipofosfito de sodio, con un pH de entre 4.2 a 5.0 y una temperatura de 85 a 91 °C, los niveles tolerables de impurezas se muestran en la tabla 6. La tabla 6 también resume los efectos de los contaminantes en calidad de depósito y los métodos de tratamiento de los baños contaminados.

Tabla 6. Problemas de ciertos contaminantes y como solucionar su efecto en las deposiciones químicas de níquel [2]

Contaminante	Concentración límite (ppm, mg/l)	Síntoma	Acción
Pb, Cd	≥ 5	No se realiza deposición	Deposición ficticia para agotar el baño
Zn	≥ 300	Baja tasa de deposición	Descartar y reemplazar baño
Cu	≥ 15	Deposición oscura	Deposición ficticia para agotar el baño
Fe	≥ 150	Baja tasa de deposición	Descartar y reemplazar baño
Al	≥ 300	Deposición oscura y baja tasa de deposición	Descartar y reemplazar baño
Pb	≤ 3	Descomposición	Descartar y reemplazar baño
Cr (III)	≥ 15	No se lleva a cabo la deposición	Descartar y reemplazar baño
Cr (VI)	≥ 3	Deposición por etapas	Descartar y reemplazar baño
S ²⁻	≤ 10	No se lleva a cabo la deposición o se	Deposición ficticia para agotar el baño

		tiene una deposición oscura	
NO_3^-	≥ 50	No hay deposición	Mantener pH en 4 a una temperatura de 85°C por 2 horas
H_3PO_3	80 – 150 g/l	Baja tasa de deposición	Descartar y reemplazar baño

Los contaminantes metálicos pueden ser clasificados en dos grupos; el primer grupo afecta el proceso de deposición incluso en concentraciones muy bajas. Estos metales son incorporados dentro del depósito para una gran medida desproporcionada, en términos de su concentración en la solución y proporciona un medio para su retirada selectiva, por deposición sobre una superficie de referencia.

En el segundo grupo se incluyen el zinc, hierro y aluminio. Estos metales no son co-depositados en el rango de pH de 4.6 a 4.8 y su concentración en solución en consecuencia seguirá aumentando. Sin embargo, desde sus niveles de concentración tolerables son mucho mayores que los metales del primer grupo, ellos tienden a interferir menos que el plomo, cadmio, cromo (VI) o azufre.

Se sabe que los sistemas Ni-B son menos sensibles a los contaminantes que un sistema ácido Ni-P.

- Efecto de la carga del baño

La carga del baño es un término usado para definir la proporción del área superficial de trabajo inmersa para el volumen de solución en el tanque.

- Efecto por agitación

Aunque la agitación del baño o movimiento por trabajo no es absolutamente necesaria para la deposición química de níquel, es usualmente aconsejable. La base de esto, es probablemente la alta tasa de difusión (altas temperaturas) y cuanto mayor es la convección, la manera más eficiente son los reactivos transportados a la superficie de trabajo a ser recubierta y se eliminan mejor los productos de reacción gastada.

La agitación de la solución a menudo es provocada por inyección de aire, circulación bombeada o por agitación. El movimiento por trabajo, que es, sin duda mucho más difícil para los artículos grandes y pesados, puede lograrse fácilmente mediante masa acabado en barriles, tambores o cestas.

El efecto de la tasa de flujo sobre la deposición en los baños de hipofosfito de sodio o borohidrato de sodio, usando un diseño especial, establecieron condiciones definidas en los depósitos. En el caso de deposiciones ácidas Ni-P hay un incremento en la tasa de flujo que conduce a una disminución en la tasa de deposición, una deposición más suave se forma. Con el depósito Ni-B, en contraste, incrementa la tasa de flujo que resulta en deposiciones más rápidas con una tendencia creciente a la formación del nódulo.

- Efecto de la edad del baño

Los baños químicos de níquel tienen una vida finita. La edad del baño también está definida en términos del número de veces el contenido entero de iones de níquel (g/l) es consumido y remplazado. Los efectos son baja resistencia a la corrosión y otras propiedades funcionales importantes en el deterioro severo del depósito.

Parecería que cualquiera que sea el agente reductor y el valor de operación de pH, la oxidación y los productos descompuestos a fin de cuentas interfieren con la deposición del metal. El contenido de fósforo en el depósito también varía con la edad del baño bajo condiciones constantes.

- Fallos en el proceso de deposición

La resolución de problemas puede definirse como el reconocimiento, la evitación y la rectificación de fallos en el proceso de deposición química. Depósitos de calidad aceptable son obtenidos solamente por el mantenimiento cuidadoso del baño, después del pretratamiento correcto en un sustrato adecuado². La tabla 7 enlista las fallas más comunes, sus causas y medios para evitarlos o rectificarlos.

Tabla 7. Problemática en el proceso de deposición de níquelado químico, sus posibles causas y soluciones a ellas [2]

Problema / Falla	Causa)	Acción a tomar
Bajas tasas de deposición	1 Concentración baja de níquel	a) Análisis de Ni y ajustar (Ni^{++}) al valor correcto. b) Valoración de la concentración.
	2 Concentración baja de hipofosfito	a) Añadir más hipofosfito.
	3 Alta concentración de estabilizador	a) Remover si es posible.
	4 Valor de pH muy bajo	a) Ajustar pH (NH_4OH o $NaOH$). b) Evitar el arrastre de ácido. c) Relación incorrecta de los elementos.
	5 Muy baja temperatura	a) Revisarlo con un termómetro calibrado y corregirla por alguno de los diferentes métodos de calefacción.
	6 Impurezas en la solución	a) Arrastrar en materiales de otros procesos. b) Mejorar enjuague del material después del pretratamiento.
	7 Baño muy viejo	a) Descartar y reemplazar
El baño se volvió turbio	1 pH muy alto	a) Disminuir pH con ácido sulfúrico.
	2 Una mala mezcla del baño después de la adición de los reactivos	a) Añadir de manera más lenta y dejar mezclar por más tiempo.
	3 Exceso de hipofosfito añadido	a) Verificar relación níquel – hipofosfito.
	4 Baño muy viejo	a) Descartar y reemplazar.
	5 Concentración de agente complejante muy bajo	a) Incrementar concentración.
	6 Impurezas en el aire de agitación	a) Limpiar filtro del aire.
	7 Impurezas del agua de alimentación	a) Utilizar agua desionizada.
	8 Arrastre de las impurezas del baño de desengrase	a) Mejorar método de lavado.
	9 Impurezas de Fe, Al o Zn	a) Descontaminar el baño
Deposición no uniforme	1 Parámetros de funcionamiento del baño incorrectos	a) Verificar temperatura, pH y concentración de níquel e hipofosfito.
	2 Impurezas metálicas	a) Analizar solución y luego realizar un baño de prueba con la mayor superficie posible.

	3 Limpieza o activación defectuosa	a) Verificar etapas del pretratamiento y si fuese necesario modificarlo.
	4 Interferencia de corriente vagabundas	a) Verificar planta y eliminar corrientes.
	5 Contaminantes orgánicos	a) Enfriar por debajo de los 60°C y filtrar con carbón activo.
Mala adhesión	1 Pretratamiento incorrecto	a) Modificar el pretratamiento a uno adecuado dependiendo del sustrato.
	2 Baño muy viejo	a) Descartar y remplazar baño.
Depósitos porosos	1 Impurezas orgánicas	a) Analizar solución y luego realizar un baño de prueba con la mayor superficie posible. b) Enfriar por debajo de los 60°C y filtrar con carbón activo.
	2 Pequeña agitación por aire o mal distribuido	a) Modificar la distribución del aire o aumentar progresivamente el suministro de aire hasta lograr una mayor agitación. b) Cambiar método de agitación.
	1 Materia ajena al baño suspendida en él	a) Retirar cuidadosamente sin dañar el resto de baño.

1.1.4 APLICACIONES

Los depósitos químicos de níquel son recubrimientos de ingeniería empleados normalmente debido a su excelente resistencia a la corrosión y al desgaste. Debido a estas propiedades, se han encontrado varias aplicaciones en diversas industrias como [4]:

- ✓ En la industria automotriz figura 13 (aparatos para inyección de motores diésel, pistones, etc.).
- ✓ En la industria aeronáutica figura 14 (elementos hidráulicos, tanques y tuberías, elementos de sistemas neumáticos, elementos de aparatos de medición, etc.).
- ✓ En la industria química figura 15 (en calderas, autoclaves, filtros, intercambiadores de calor, celdas para producción electrolítica, válvulas, elementos de bombas, tuberías, etc.).
- ✓ En la industria electrónica figura 16 (en partes de radar, tuberías de emisión, discos duros de computadoras, en núcleos relevadores, etc.).

- ✓ En la industria nuclear figura 17 (en partes como tuberías y válvulas).
- ✓ En la industria de los plásticos figura 18 (en moldes para inyección de plásticos y para el procesamiento de materiales compuestos de matriz polimérica, etc.).
- ✓ En la industria del papel figura 19 (en los rodillos para la producción del papel, así como en los usados en máquinas de imprimir).
- ✓ En la industria textil figura 20 (en piezas como las vías de los hilos, los cuerpos de bobinas y elementos de los husos).
- ✓ En las centrales de energía figura 21 (en válvulas).



Figura 13. Piezas que forman un pistón para inyección de diésel, estas son recubiertas por un proceso de niquelado químico

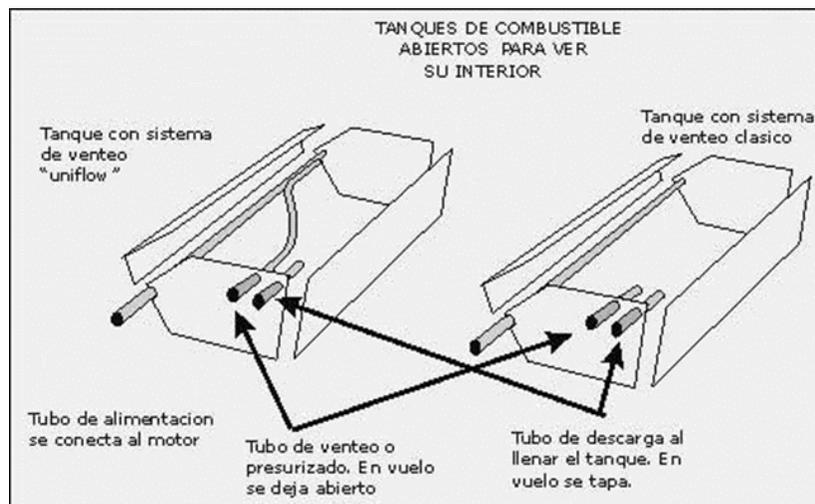


Figura 14. Interior de un tanque de gasolina para aeronaves, estos tanques como las tuberías pueden ser recubiertos por un proceso de niquelado químico

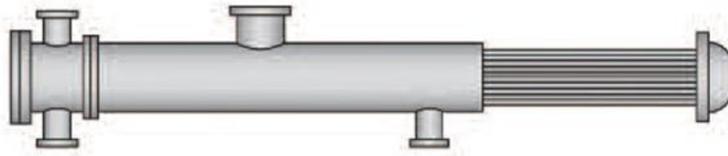


Figura 15. Sección de la tubería de un intercambiador de calor



Figura 16. Partes recubiertas en un disco duro de computadora

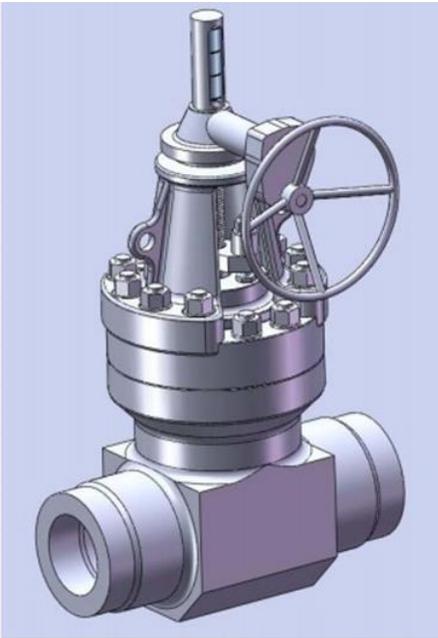


Figura 17. Válvula recubierta por medio de niquelado químico. Esto por sus propiedades químicas



Figura 18. Moldes para inyección de plásticos, como proceso final de manufactura, son recubiertos por niquelado



Figura 19. Los rodillos son recubiertos por niquelado químico para reforzar el material base aumentando su vida útil



Figura 20. Tubos de hilatura a base de aluminio, usualmente recubiertas.



Figura 21. Válvulas utilizadas en las instalaciones de centrales eléctricas

1.2 ALUMINIO. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS

El uso del aluminio tiene registros desde la antigua Grecia y Roma con el alumbre, sal doble de aluminio y potasio como mordiente (sustancia o reactivo que preparan al tejido para la coloración) en tintorería y astringente en medicina. En 1825, el físico y químico Hans Christian Orsted obtuvo el metal impuro y en 1827 Friedrich Wöhler logró aislar por completo el aluminio.

El aluminio es uno de los principales componentes de la corteza terrestre conocida, de la que forma parte en una proporción del 8.13%. No se encuentra puro en la naturaleza, sino formando parte de los minerales como las bauxitas formadas por un 62-65% de alúmina (Al_2O_3), hasta un 28% de hierro (Fe_2O_3), 12-30% de H_2O y hasta un 8% de sílice (SiO_2).

La obtención del aluminio se realiza en dos fases. En la primera fase se separa la alúmina (Al_2O_3) de las bauxitas por el procedimiento Bayer, este consiste en calentar las bauxitas para deshidratarlas, una vez molidas se atacan con lejía de sosa en caliente y a presión para formar aluminato sódico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Después, bajo la influencia de una pequeña cantidad de alúmina que inicia la reacción, se hidroliza el aluminato de sodio y se calcina la alúmina hidratada a 1200°C . La segunda fase es realizar una reducción de la alúmina disuelta en un baño de criolita ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$), por electrolisis con electrodos de carbón. La metalurgia de aluminio es esencialmente electrolítica [7].

La buena resistencia del aluminio contra la corrosión se debe a una película muy delgada de óxido de aluminio que se forma en la superficie la cual tiene muy buenas propiedades de reparación propia cuando se daña. La película empieza a formarse en la superficie del metal desnudo al ser expuesto al aire y aumenta rápidamente durante varios días, luego lentamente a lo largo del tiempo.

La corrosión del aluminio sólo ocurre cuando dicha película se daña o elimina y ciertas condiciones impiden que vuelva a formarse. Los productos de la corrosión del aluminio son

incolores y atóxicos, y este detalle junto con sus buenas características ante la corrosión han hecho que se use extensamente en la industria química y de alimentos.

Las sustancias que pueden tener contacto con el aluminio pueden dividirse en tres grupos: las que atacan la película vigorosamente y para las cuales el aluminio no es conveniente, las que producen daño localizado a la película (carcomidas) y para las cuales el aluminio es conveniente sólo en ciertas condiciones, y las que no atacan la película y para las cuales el aluminio es conveniente en todas las condiciones.

En el primer grupo están los álcalis muy concentrados, los compuestos de mercurio y la mayoría de los ácidos concentrados. En el segundo grupo están algunas aguas frescas naturales y soluciones acuosas que contienen trazas de mercurio, cobre u otros metales pesados. La mayoría de las sustancias caen dentro del tercer grupo, incluyendo la mayoría de los comestibles y muchas sustancias químicas industriales.

Una vasta mayoría de las instalaciones de aluminio dan un servicio perfectamente satisfactorio, libre de corrosión y solamente se tienen dificultades en casos excepcionales. La dificultad puede atribuirse a una o más causas⁸:

- a. Error en la elección de la aleación
- b. Las condiciones del medio no son adecuadas
- c. El uso de juntas bimetálicas que producen corrosión galvánica
- d. Hendeduras
- e. Mala colocación del conjunto de aluminio resultando en corrosión por deposición
- f. Contacto con sustancias químicas agresivas

De manera general se enuncian algunas de las aplicaciones del aluminio en la industria:

- ✓ Al ser evaporado, como revestimiento que refleja la luz visible y la infrarroja en los espejos de los telescopios, por ejemplo.
- ✓ Finamente pulverizado y por su reactividad química como combustible sólido de cohetes, para aumentar la potencia de explosión y en procesos de aluminotermia.
- ✓ Como material estructural en aviones, automóviles, tanques, superestructuras de buques, blindajes, portantes de aluminio, ventanas puertas, etc. (figura 22)

- ✓ Embalaje (figura 23) papel de aluminio, latas, etc.
- ✓ Bienes de uso como utensilios de cocina, herramientas, etc.(figura 24)
- ✓ Aditivos de óxido de aluminio o aluminosilicatos a vidrios varían las características térmicas, mecánicas y ópticas de los vidrios.



Figura 22. Diversas estructuras de aluminio



Figura 23. Latas de aluminio



Figura 24. Utensilios de cocina hechas de aluminio

1.2.1 MODIFICACIONES DE LAS PROPIEDADES DEL SUSTRATO

La deposición de un recubrimiento adherente de niquelado químico sobre un sustrato metálico o no metálico resulta en la formación de un material compuesto y hay una interacción entre el sustrato y el recubrimiento y viceversa. En metalurgia, se puede identificar 4 efectos como resultado en la interacción entre el sustrato y el recubrimiento. Estos son: epitaxia, difusión, adherencia y efectos morfológicos.

- Fragilidad por la presencia de hidrógeno

El agrietamiento inducido por hidrógeno es entendido de diversas formas, el daño que origina la difusión de hidrógeno en el sustrato metálico, especialmente cuando la muestra está en tensión o con esfuerzos internos. Especialmente están en riesgo los componentes de un acero con las siguientes características:

- ✓ Resistencia a la tracción mayor a 1200 N/mm^2
- ✓ Estricción de la fractura menor al 50%
- ✓ Dureza mayor a 40HRC o 450HV
- ✓ Muecas
- ✓ Esfuerzos internos

Cuando más de una de las características anteriores están presentes, el peligro de daño es respectivamente mayor. En teoría ningún tipo de material metálico diferente al acero con las características mencionadas anteriormente están en riesgo de agrietamiento por hidrógeno, inclusive el cobre.

La condición previa para la absorción de hidrógeno en el metal es la presencia atómica de hidrógeno en la superficie del metal. En el contexto de un metal terminado esto puede presentarse en una o más de las siguientes operaciones:

- a. El hidrógeno se forma en la superficie del metal durante un desengrase catódico, su efecto de dispersión sirve para reforzar la acción de limpieza.

- b. En el decapado con ácido, utilizando ácidos minerales, el ataque en el sustrato metálico se libera una cantidad de hidrógeno equivalente a la cantidad de metal en solución en una superficie que es catódicamente polarizada como resultado.
- c. En la electrodeposición de metales, el trabajo es catódicamente conectado. Cuando la eficiencia de la corriente de deposición es menor a 100%, iones de hidrógeno son descargados en la superficie del metal en el aumento de cantidades como el lugar de las deposiciones químicas de cobre o níquel. En general, la absorción del hidrógeno por el sustrato metálico es mayor durante las etapas iniciales de los procesos anteriores.
- d. Durante el decapado químico, también, el hidrógeno es formado en la superficie del sustrato metálico.

Para evitar el agrietamiento por hidrógeno la unión sustrato – recubrimiento (niquelado químico) pueden tener un tratamiento térmico. Esto tiene un efecto en la expulsión del hidrógeno disuelto del metal base o, en el peor de los casos, tan uniformemente distribuido en el sustrato que no se alcanzan concentraciones perjudiciales altas de hidrógeno.

Los tratamientos térmicos deben ser realizados tan pronto como sea posible después del proceso de deposición. Con el fin de permitir la remoción del hidrógeno disuelto, el recubrimiento de níquelado químico, no debe ser de un espesor muy delgado (preferentemente entre 3 y 15 μm). Algunos poros continuos ayudan a este proceso y en su ausencia se corre el riesgo de ampollas. Después de tal remoción de hidrógeno, el níquelado químico puede ser activado y se lleva a cabo la deposición.

Como resultado de la relativamente alta dureza, tensión y módulos de elasticidad, y la relativamente deformación plástica y elástica del níquelado químico, las aplicaciones de los recubrimientos pueden dirigirse a la inducción por hidrógeno de una fractura, así en muchas instancias reduciendo la resistencia a la fatiga del sustrato.

- Durabilidad, Resistencia a la fatiga

Las operaciones sucesivas de formación pueden inducir fatiga en el material (sustrato), lo que puede ser modificado cuando hay una capa de níquelado químico. Como se ve en los

experimentos de esfuerzo – deformación como menos importante la fractura en el punto de estricción, en términos técnicos, como falla a la fractura.

Se afirma que los resultados de pérdidas de fuerza cuando el contenido de fósforo menor a 10 wt% en el depósito y el recubrimiento está sometido a esfuerzo de tensión. En algunos casos no hay cambios en la resistencia, en otros se ha encontrado un incremento.

- Comportamiento ante la corrosión

El niquelado químico es normalmente más noble que el acero, el aluminio y muchos otros sustratos, siempre hay un peligro de que se forme una pareja galvánica, especialmente cuando hay poros o donde la adhesión es pobre.

Todas las parejas galvánicas dirigen a una mejora en corrosión del sustrato y la reducción en la fuerza de la formación de microgrietas o microporos. Tales efectos son especialmente críticas.

- Pretratamientos

Todos los procesos de tratamientos superficiales demandan alto grado de limpieza en la superficie y ninguno más que el niquelado químico, y esto se refleja en especial requerimientos para este proceso.

Tales requerimientos especiales incluyen pasos tediosos que son necesarios: Ejemplos de algunas secuencias de limpiezas básicas o típicas que serán descritos a continuación.²

Cuando se trata de un metal destinado a un servicio en el que resulta imprescindible la protección del mismo por medio de un revestimiento, ha de someterse a un tratamiento previo de limpieza por medio de cualquiera de los siguientes procedimientos: limpieza por chorro de agua, de arena, chorro de granalla, cepillado con cepillo de púas, tratamiento contra la intemperie o tratamiento químico y un proceso de desengrase. Así para obtener una buena base para la adherencia del revestimiento.⁹

Todos los materiales pueden ser considerados por el metal terminado como estar “sucio”. La manufactura de artículos individuales puede implicar el uso de aceites o grasas en la industria.

Las operaciones mecánicas pueden resultar en la adherencia de partículas de polvo que sean en todas partes, y por ejemplo, virutas magnéticas, estas pueden adherirse al acero. Aparte de tales contaminaciones, hay siempre una cierta cantidad de moho en los componentes de hierro o acero, la extensión de la cual depende en parte de su procesamiento y almacenamiento.

Los siguientes tipos de impurezas pueden encontrarse en las superficies:

- ✓ Hidrocarburos carbonizados
- ✓ Aceites y lubricantes tales como jabones
- ✓ Agentes de despedida (para piezas de fundición e inyección en molde)
- ✓ Óxidos
- ✓ Capas pasivas
- ✓ Metales extraños
- ✓ SiC, Al₂O₃
- ✓ Pb, MnS
- ✓ Fe₃C
- ✓ Al₂Cu
- ✓ Residuos en los baños de deposición
- ✓ Otras especies absorbidas

Añadido a esto, son los defectos en la superficie del sustrato tales como: grietas, redes de poro, inclusiones de cuerpos extraños, características superficiales como las inducidas por el balanceo, diversas formas de ataque, grietas de contracción, corrugaciones e inclusiones de escoria en la fundición o soldadura, y en adición, fallas cristalinas y estructuras no homogéneas con deformaciones.

Para ser conveniente, un pretratamiento debe de poder remover todos los defectos en la superficie y remover óxidos y las primeras capas atómicas del sustrato. Solo por tales medidas drásticas una buena adherencia del depósito se asegura y los efectos de contaminantes y los defectos se minimizan.

La preparación y el pretratamiento, por ejemplo, desmontaje, limpieza, decapado y activación de materiales metálicos y no metálicos que van a ser recubiertos químicamente emplean en general métodos similares a los utilizados en la electrodeposición de níquel o la deposición química de cobre en materiales no conductores.

Cada tipo de sustrato tiene su propia secuencia de pretratamientos. Para evitar daños, la selección del sustrato va de la mano con la selección de la secuencia del pretratamiento. El éxito de un depósito de un niquelado químico cuelga en una acertada secuencia de pretratamiento. Si este es deficiente, también lo es el depósito resultante.

Los siguientes métodos de pretratamientos y los procesos individuales para el aluminio son recomendaciones. En muchos de los casos, sin embargo, los resultados óptimos solamente pueden ser obtenidos por cambio de concentración, tiempos de inmersión o temperaturas. Esto requiere una buena y estrecha relación entre el acabado metálico y la fuente de la cual se obtienen los productos químicos del pretratamiento.

En general, la importancia de los depósitos químicos como las electrodeposiciones en aluminio ha aumentado porque ofrece una ruta de fabricación de materiales con buena conductividad térmica con excelentes propiedades funcionales tales como:

- ✓ Buena resistencia a la corrosión
- ✓ Buena resistencia a la erosión
- ✓ Buena soldabilidad
- ✓ Alta dureza
- ✓ Buena resistencia al desgaste de desplazamiento

Estas pueden ser combinación en el material.

El aluminio como un sustrato provee buena maquinabilidad, adecuada ductilidad y resistencia. Todas estas propiedades pueden ser modificadas sobre un amplio rango de combinaciones, tratamientos térmicos o trabajo de endurecimiento.

Por supuesto hay límites técnicos con el uso del aluminio y sus aleaciones, no todas las aleaciones permiten al depósito una buena adherencia o resistencia a la corrosión.

Todas las secuencias de pretratamientos para las deposiciones para las deposiciones en aluminio, es el siguiente:

1. Desengrasado previo
2. Desengrasado a altas temperaturas
3. Decapado (ácido, alcalino, químico o electro pulido)
4. Formación de una capa de conversión (cualquier oxidación anódica, proceso de estannato, etc.)
5. Deposición química o electrodeposición en una más capas

El desengrase funciona primeramente para remover los contaminantes orgánicos y grasas, el decapado es para remover los óxidos. La manera más popular de formar una capa de conversión es un zincado.

En este último proceso, el material es inmerso en una solución de galvanizado de sodio donde el aluminio se disuelve y el zinc es formado como una película discontinua. Siendo el zinc un veneno catalizador para muchos sistemas de deposiciones químicas, esto tiene efectos benéficos en la deposición de níquel resultando en recubrimientos con mejor adherencia. Al mismo tiempo incrementa en la superficie la rugosidad lo que a su vez mejora la adherencia. Hay distintos tipos de zincado dependiendo las propiedades que se le quiera dar a la combinación sustrato – recubrimiento y el tipo de aleación con la cual se esté trabajando.²

1.3 CORROSIÓN

Para seleccionar materiales en su comportamiento en el ambiente de servicio al cual se destinan. Éste es el campo de la corrosión.¹⁰ Existen varias definiciones para corrosión dependiendo el autor, por ejemplo:

- a. La corrosión consiste en las reacciones que pueden producirse entre un metal y el medio ambiente que lo rodea. Cuando en una prueba de corrosión se trate de establecer condiciones de exposición es necesario considerar y controlar debidamente todos los factores relacionados con ambas fases (metal – medio ambiente) [9].
- b. Tradicionalmente, se ha descrito a la corrosión como la degradación de los metales por reacción química o electroquímica con el ambiente, el cual puede incluir la atmósfera, fluidos, temperatura, la presión y los esfuerzos. Se puede afirmar en general que la corrosión es la degradación de los materiales [10].
- c. La corrosión es la conversión de un elemento, de un estado de valencia de cero o más bajo, aun estado de valencia positivo o más alto. Este proceso se llama oxidación [10].

La corrosión general es el ataque corrosivo que provoca el adelgazamiento uniforme del material. La corrosión atmosférica implica el aire natural, pero el componente real del aire que causa la corrosión es la humedad (humedad relativa) 50 al 70%. La corrosión se intensifica cuando la superficie del metal esta mojada, con depósitos o capas visibles de agua que se han formado. Por consiguiente se observa que a la temperatura ambiente, la corrosión atmosférica es de naturaleza acuosa.

Cuando un metal se corroe, su espesor puede disminuir de modo uniforme o local; esto compromete la integridad o fiabilidad de la estructura o componente que utilizó el metal. Con el tiempo esta reducción del espesor será causa de falla de la estructura o equipo. La tabla 8 muestra los mecanismos y las formas de corrosión [10].

Tabla 8. Tipos de mecanismos y formas de corrosión [10]

Corrosión general	Corrosión localizada	Corrosión con influencia metalúrgica	Degradación mecánicamente asistida	Daño asistido por el ambiente
Atmosférica	Filiforme	Intergranular	Erosión	Corrosión bajo esfuerzo
Galvánica	De grietas	Desaleación	Estregado	Daño por hidrógeno
Por corrientes parásitas	Picadura	----	Cavitación	Fátiga por corrosión

- Corrosión electroquímica acuosa

Los principios de la corrosión se basan en la electroquímica (electroquímica, rama de la química que estudia la transformación entre la energía eléctrica y la energía química. Los procesos electroquímicos son reacciones oxidación – reducción en donde la energía liberada por una reacción espontánea se convierte en electricidad o donde la energía eléctrica se aprovecha para inducir una reacción química no espontánea; se transfieren electrones de una sustancia a otra [11]), y se pueden ilustrar mediante una celda electroquímica.

La celda, figura 25, consiste en dos electrodos conectados (conductores eléctricos sólidos, los electrones son portadores de carga), un ánodo y un cátodo, que están en contacto con un electrolito (conductor iónico; los iones transportan carga). Cuando se produce corrosión, se lleva a cabo un proceso de oxidación simultáneamente con un proceso de reducción (proceso redox). El proceso de oxidación se lleva a cabo en el ánodo, en tanto que el proceso de reducción ocurre en el cátodo. La reacción global se describe como una reacción electroquímica y fluye corriente por el circuito porque las cargas (electrones e iones) se desplazan.

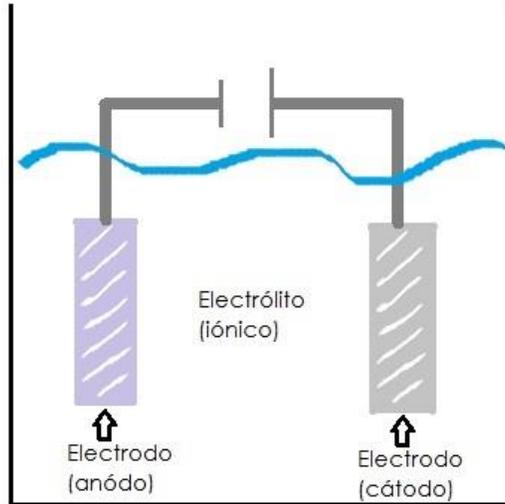


Figura 25. Esquema de celda electroquímica

Los potenciales de electrodo representan los voltajes de media celda de las reacciones de media celda, y sería muy conveniente que éstos se pudieran medir o que tuviesen valores. Para ello, uno de los potenciales de electrodo de la ecuación:

$$\xi = E_C - E_A \quad \text{Ec. 9}$$

Donde:

ξ : Voltaje de celda

E_C : Electrodo catódico

E_A : Electrodo anódico

Debe tener un valor, con lo cual el potencial del otro electrodo se puede determinar con base en el ξ medido y este valor conocido. De aquí surgió el electrodo de referencia de hidrógeno al cual se le asigna un potencial de electrodo estándar de cero.

- Tipos de celdas electroquímicas
 - a. Celda galvánica. Se forma una celda galvánica cuando se conectan dos metales disimiles y su superficie está mojada. (Figura 26)
 - b. Celdas de concentración de electrolitos. Estas celdas ilustran el efecto de la diferencias de concentración del electrolito y de otros reactivos.

- c. Celdas de temperatura diferencial. Los componentes de estas celdas son electrodos del mismo metal, que tienen diferentes temperaturas y están inmersos en un electrólito con la misma composición inicial. Puede presentarse en intercambiadores de calor, calderas, calentadores de inmersión y otros equipos similares.
- d. Celdas de trabajo. En frío o de esfuerzo diferencial, los electrodos de esta celda consisten en zonas con diferentes grados de trabajo en frío. La zona con más trabajo en frío es anódica y se corroe con más rapidez.

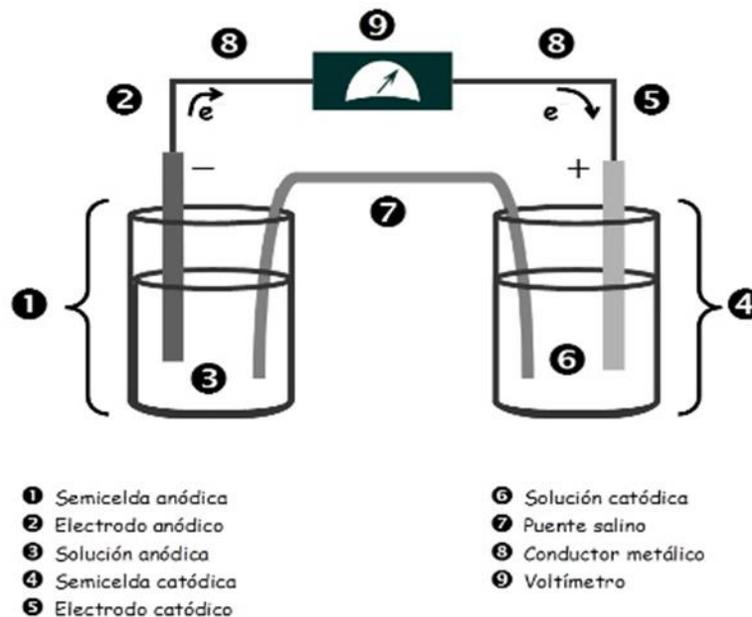


Figura 26. Elementos de una celda galvánica

Los diagramas de Pourbaix (figura 27) son muy útiles porque muestran las condiciones específicas de potencial y pH en las cuales un metal se corroe, es pasivo o es inmune. Las regiones de los diagramas están marcadas como “corrosión”, “pasivo” e “inmune”. En la zona de corrosión, el estado estable del metal es en forma de iones o de iones complejos, por tanto el metal se corroe. Las regiones pasivas suponen la formación de óxido o hidróxido que actúa como una barrera contra el electrólito y la zona inmune muestra el metal no ionizado. Los números que aparecen a lo largo de las líneas son el exponente de base de la concentración de los iones metálicos.

Los diagramas indican lo que puede ocurrir en condiciones de equilibrio cuando se sumerge un metal en ácido o álcali, o cuando se impone cierto potencial al metal, como en la protección catódica. Asimismo, conviene señalar que las líneas corresponden a las especies o iones específicos que se consideraron. Cuando el electrólito contiene otros iones, como sulfuros y cloruros, es necesario establecer estas líneas mediante sus reacciones de equilibrio con los metales [10].

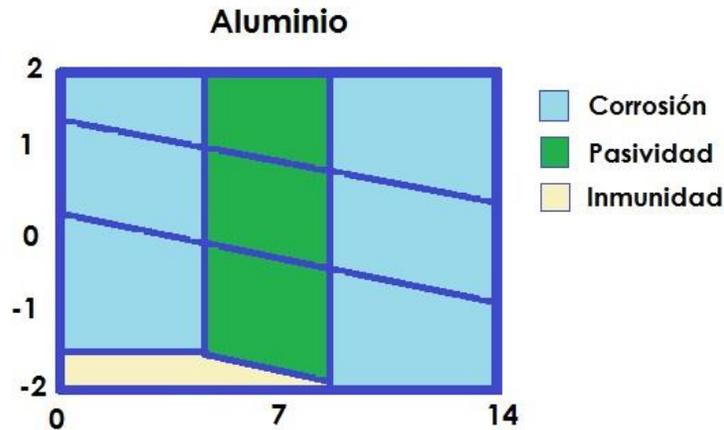


Figura 27. Diagrama de Pourbaix para aluminio

- Ensayos de corrosión

Los ensayos de corrosión pueden proyectarse para obtener resultados cualitativos o cuantitativos y se pueden clasificar en:

1. Ensayos de rutina para comprobar el logro de un determinado estándar de calidad del metal o del corrosivo; en ambos casos, la reproducibilidad de los resultados tiene generalmente más importancia que la simulación exacta de las condiciones en que se produce la corrosión.
2. Ensayos de comparación de diferentes metales, para seleccionar el más apropiado para un determinado fin o para valorar un metal nuevo en relación con otro cuyo comportamiento en servicio sea ya conocido.
3. Estimación de la vida de un nuevo metal en condiciones de servicio dadas.

4. Determinación de los diferentes tipos de medio ambiente y condiciones en las cuales pueda usarse satisfactoriamente un determinado metal.
5. Pruebas para la obtención de aleaciones nuevas, con una resistencia a la corrosión adecuada.
6. Ensayos para el estudio del mecanismo de la corrosión, en general, o de un metal o aleación determinado en particular [9].

- Cantidad y velocidad de corrosión

La cantidad de material anódico corroído o consumido cuando pasa corriente por el circuito está gobernada por dos leyes de Faraday:

1. Primera Ley: “En la electrólisis, las cantidades de las sustancias que participan en el cambio químico son proporcionales a la cantidad de electricidad que pasa por el electrólito”.
2. Segunda Ley: “La masa de las diferentes sustancias liberadas o disueltas por una cantidad determinada de electricidad es proporcional a su equivalente químico respectivo” [10].

Los factores que pueden influir en la velocidad de corrosión obtenida por medio de soluciones acuosas están asociados a los metales y al medio ambiente; a continuación se enumeran los siguientes factores.

Factores que se relacionan al metal:

- ✓ El potencial de electrodo del metal en las condiciones particulares consideradas.
- ✓ El estado de agregación del metal (carácter y tamaño de grano, poros, grieta, película superficial, etc.).
- ✓ La ausencia de tensiones internas o externas.
- ✓ El sobre voltaje (caso en que pudiera desprenderse hidrógeno).
- ✓ La naturaleza y concentración de los elementos en solución sólida en el metal.
- ✓ La presencia de diferentes fases en el metal y su distribución.

Factores que se relacionan al medio ambiente:

- ✓ La naturaleza específica de los iones presentes en solución.
- ✓ La concentración de esos iones y del oxígeno en la solución.
- ✓ Los gradientes de concentración de los iones y el oxígeno ya que puede originar celdas de concentración.
- ✓ La conductividad de la solución.
- ✓ La naturaleza y distribución de los productos de corrosión. Cuando se trata de la exposición atmosférica debe tenerse en cuenta la higroscopicidad de los productos de corrosión.
- ✓ Presencia de sustancias coloidales y cuerpos extraños en la solución.

Factores que se relacionan con ambas fases:

- ✓ La temperatura, incluyendo los gradientes de temperatura y la temperatura absoluta.
- ✓ La geometría del sistema (tamaño, forma, posición de la muestra y volumen de la solución).
- ✓ El movimiento relativo del metal y el medio ambiente, puede deberse a los efectos de gravitación y otros.

Cuando el metal a probar ha de ir recubierto de una capa protectora, es conveniente que la prueba de corrosión se haga con muestras con tal protección. Esto introduce nuevos factores a considerar tales como la naturaleza, forma de recubrimiento, el carácter y eficiencia a su adherencia al metal.

La inducción de la corrosión local depende de la rotura de la película protectora que haya sobre el metal o de la distribución de los núcleos sobre el mismo [9].

Los factores principales que causan polarización (el cambio de los potenciales de equilibrio se denomina polarización, y con mucha frecuencia se le llama sobre voltaje) son la lentitud de la reacción en los electrodos y la difusión de los iones hacia los electrodos, comúnmente conocidas como polarización de activación y de concentración [10].

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTACIÓN

2.1 NIQUELADO QUÍMICO

En este capítulo se hablará a detalle sobre los pasos realizados para generar el recubrimiento de niquelado químico, desde el proceso de corte de las probetas, modificación de la rugosidad, pretratamiento del sustrato (aluminio) y aplicación del recubrimiento hasta las técnicas (microscopia, prueba Pull- Off para adherencia y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS) utilizadas para caracterizar el recubrimiento.

2.1.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Se cortaron 12 probetas de una barra de aluminio de 25.4 mm por medio del torno, se rebajaron algunos milímetros hasta obtener una probeta de 24 mm de diámetro con 7 mm de espesor, figura 28.

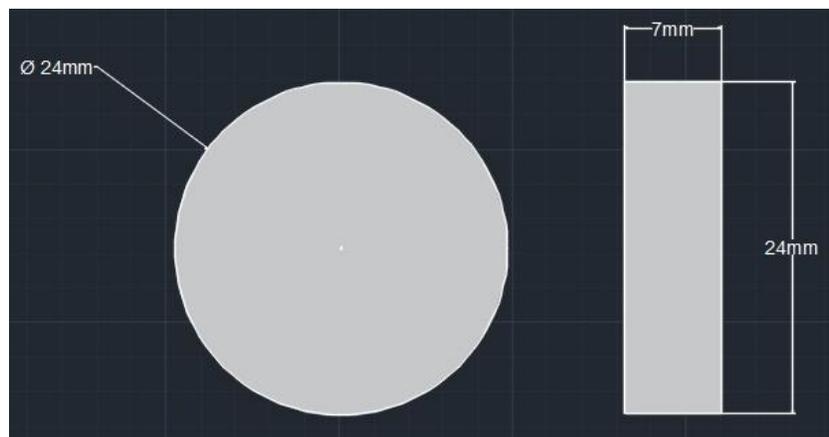


Figura 28. Diámetro y espesor de las probetas SIU

Para modificar la rugosidad de las probetas después de ser cortadas, se dio acabado con lijas de carburo de silicio desde la malla 220 hasta la malla 600; esto para eliminar rebabas que quedaron en el material y generar una superficie de contacto apropiada para el proceso de recubrimiento a utilizar.

Después de modificar la rugosidad de las probetas se sumergieron en nital al 50% durante 10 segundos para limpiar, luego se enjuaga con agua destilada y se secó con aire, esquema figura 29^a; esto para activar la superficie de las probetas a ser recubiertas. [22].

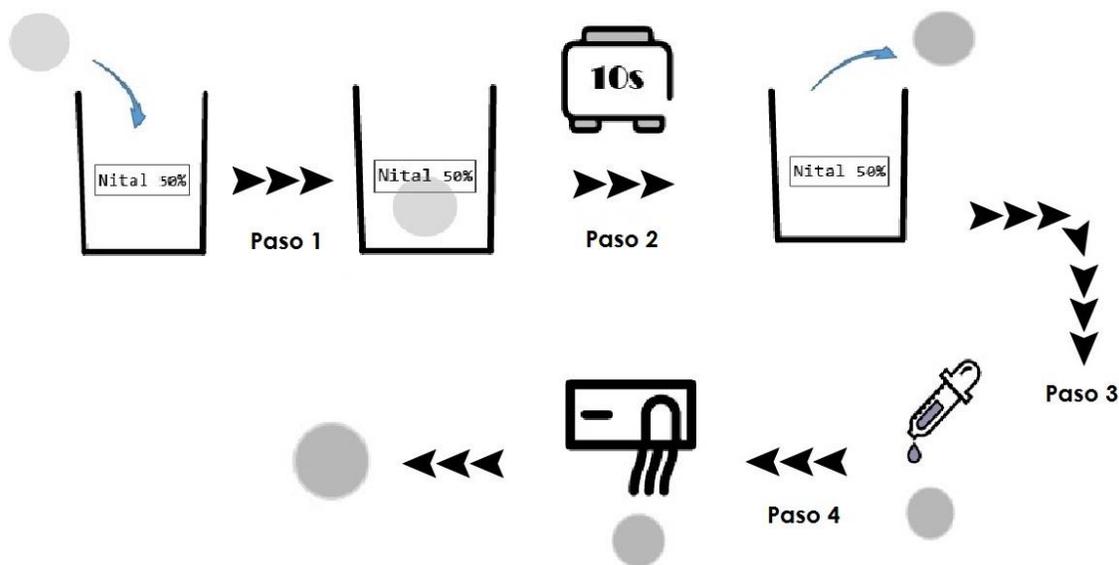


Figura 29a. Primera etapa del proceso de pretratamiento de las probetas de aluminio

Después se sumergen en un baño de zinc formado por óxido de zinc e hidróxido de sodio en una proporción de 50/50 diluido en agua destilada a temperatura ambiente (25° C) durante 1 minuto, se enjuaga con agua destilada y se secó con aire, esquema figura 29b [22].

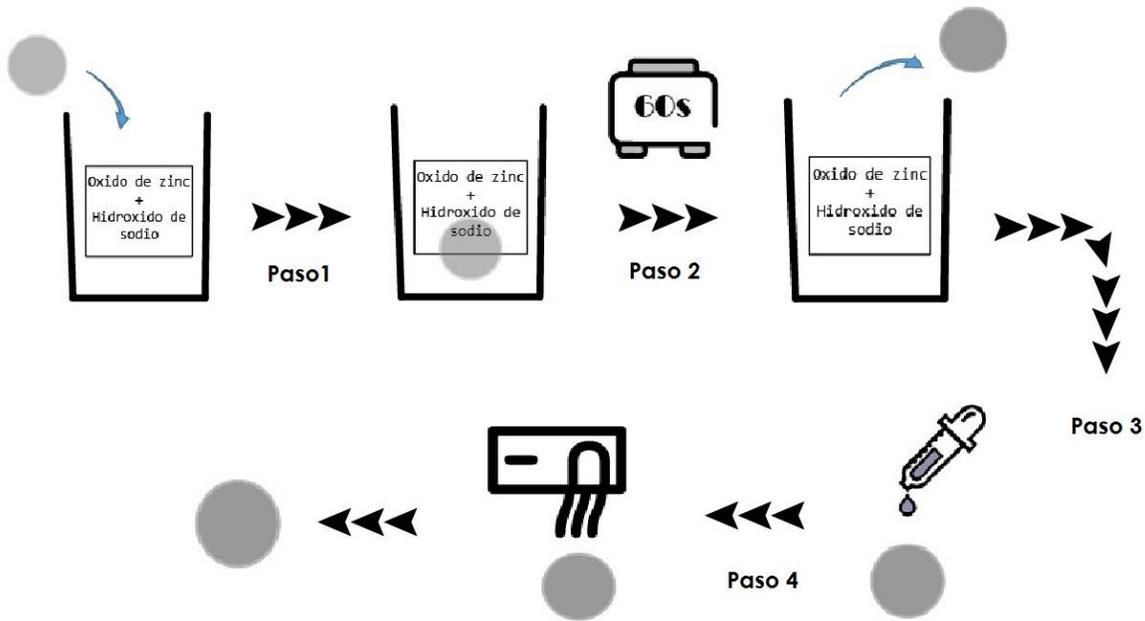


Figura 29b. Segunda etapa del proceso de pretratamiento de las probetas de aluminio

2.2 APLICACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

2.2.1 PARÁMETROS DEL PROCESO

La solución de niquelado químico está compuesta por los reactivos mostrados en la tabla 9. Estos se añadieron uno por uno en el orden mostrado en 600 ml de agua destilada a temperatura ambiente (25 °C). Mientras se fueron añadiendo los reactivos se mantuvo agitación continua, hasta obtener una solución de color verde como la mostrada en la figura 30.

Tabla 9. Reactivos utilizados para preparar la solución de niquelado químico [21]

Reactivos	Cantidad	%Peso
Sulfato de níquel	20 (g)	2.92%
Hipofosfito de sodio	14 (g)	2.04%
Ácido propiónico	3 (g)	0.44%
Ácido láctico	15 (g)	2.19%
Acetato de sodio	33.176 (g)	4.84
Granalla de plomo	1 pieza	0.07%

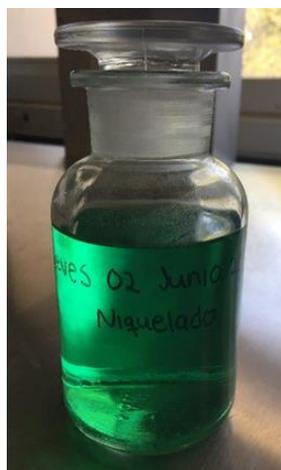


Figura 30. Solución de niquelado químico

Se midió el pH de la solución por medio de un pH-metro de campo (figura 31) y con papel tornasol (figura 32) para corroborar el valor del pH.

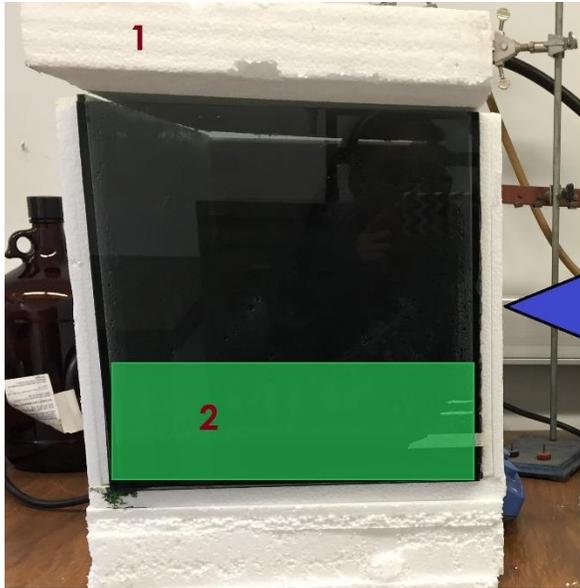


Figura 31. pH-metro de campo utilizado para medir el pH de la solución



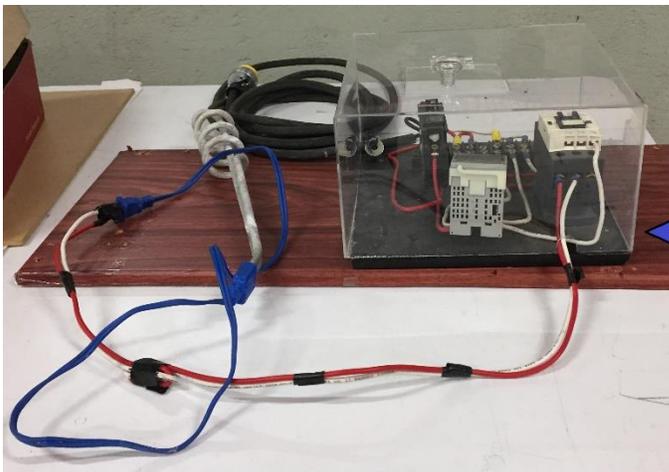
Figura 32. Papel tornasol para medir el pH de la solución

La solución para el niquelado químico se coloca en un baño termoregulado a una temperatura de 86 °C [23], la figura 33 y la figura 34 muestran el arreglo experimental utilizado para el baño termoregulado. Se mantiene la solución inmersa en el baño termoregulado hasta que alcanza la temperatura de 86 °C, posteriormente se introducen las probetas. Las probetas se colocaron en cinchos para mantenerlas suspendidas dentro de la solución. Estas permanecieron inmersas en el baño durante 5 horas y media [23], este tiempo para alcanzar un espesor de mayor a 20 μm .



Dispositivo de vidrio aislado térmicamente por medio de cubiertas de unicel (1), en su interior contiene anticongelante (2) que es el medio por el cual la solución de niquelado se mantiene a la temperatura deseada.

Figura 33. Arreglo experimental para el baño termoregulado



Sistema eléctrico con resistencia para calentar el baño termoregulado acondicionado con un termopar para tener el control de la temperatura.

Figura 34. Arreglo experimental para el baño termoregulado, sistema eléctrico con termopar

Al concluir las horas de inmersión, se extrajo la solución del baño termoregulado y se dejó enfriar. Después se sacaron las probetas de la solución, se retiró el cincho de cada una de ellas, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

2.3.1 MICROSCOPIA

Se utilizaron dos de las probetas recubiertas para ser analizadas en un Microscopio Óptico (figura 35), así como en un Microscopio Electrónico de Barrido (figura 36). Una de las probetas se encapsuló con resina epóxica para facilitar el lijado de la superficie. La superficie se lijó con lijas de carburo de silicio desde la malla 220 hasta la malla 4000, concluyendo con un pulido fino con paño y alúmina, obteniendo un acabado espejo de la superficie (figura 37). También se realizó el análisis de composición en la superficie recubierta de la probeta (figura 38), En el lado derecho de la probeta se observa una mancha más oscura en comparación con el lado izquierdo; esta mancha surgió después del pretratamiento.

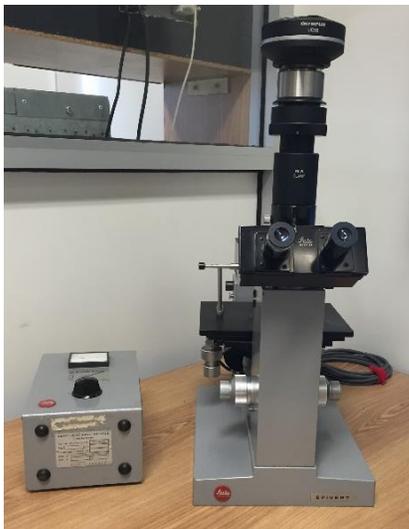


Figura 35. Microscopio óptico utilizado



Figura 36. Microscopio electrónico de barrido utilizado



Figura 37. Probeta con la superficie con acabado espejo

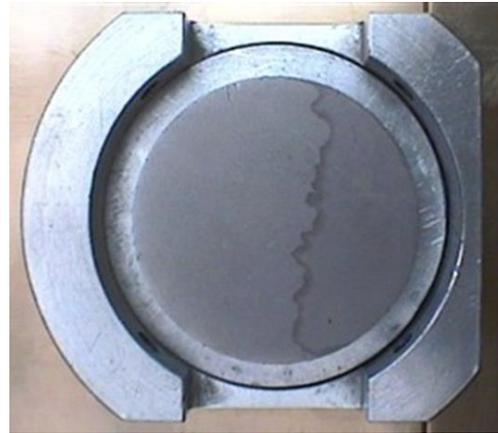


Figura 38. Superficie a la que se le realizó el análisis de composición.

2.3.2 ADHERENCIA

Para evaluar la adherencia del recubrimiento se realizó una prueba Pull – Off con el equipo mostrado en la figura 39, el equipo está compuesto por dollies que tienen un diámetro menor al de las probetas, dos resinas (Bisphenol A con Resina epóxica y Resina poliamida), un dispositivo para remover el exceso de resina entre la probeta y el dolly, dispositivo con palanca para aplicar la fuerza a la probeta con el dolly.



Figura 39. Equipo para realizar prueba de adherencia (Pull – Off)

Para modificar la rugosidad de los dollies, fueron lijados en una de sus caras con lija de carburo de silicio malla 220 y en una sola dirección. Después de lijar los dollies, se enjuagan con el chorro de agua corriente, se colocan en la tina de limpieza ultrasónica que contiene agua destilada durante 5 minutos para quitar las partículas sueltas producto del proceso de lijado. Se enjuagan de nuevo los dollies con el chorro de agua corriente y se secan con aire; la figura 40 muestra a los dollies después de este proceso.



Figura 40. Muestra a los dollies después del proceso de lijado y limpieza

Las probetas se enjuagan con el chorro de agua corriente, se limpian con alcohol (metano) y un algodón y se secan con aire. La figura 41 muestra las probetas recubiertas que fueron sometidas a la prueba de adherencia.



Figura 41. Muestra a las probetas recubiertas después del proceso limpieza

Los contenidos de las resinas que componen al adhesivo mencionadas anteriormente se mezclan en proporciones iguales de 50/50. Se revuelven hasta obtener una pasta homogénea.

Para el tiempo de curado se coloca el adhesivo en la parte lijada de los dollies e inmediatamente se colocan las probetas ejerciendo una presión baja, se colocan en una superficie plana para que los dollies no deslicen por cortante con el adhesivo.

Se dejan curar durante 72 horas, asegurando así una buena adherencia de los dollies con las probetas (figura 42)



Figura 42. Muestra la unión de los dollies con las probetas

Después de transcurrido este tiempo, se utiliza un dispositivo cortador de círculos que retira el exceso de adhesivo alrededor de los dollies con la intención de homogenizar la superficie de contacto de las probetas con los dollies y así lograr una mejor sujeción al dispositivo Pull – Off.

2.3.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Para el análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica, se utilizó una celda de acrílico donde la probeta va atornillada por la parte de debajo de la celda (figura 43), un electrodo de referencia de la marca Radiometer analytical, la figura 45 muestra el empaque del electrodo de referencia (1), la solución de sulfatos (2) y el cable para conectar el electrodo a la celda de trabajo (3). Una lámina de grafito de 2 cm de ancho por 5 cm de largo que funciona como un contra electrodo en el sistema (figura 44) y como solución de ataque sulfato de sodio (Na_2SO_4) con una concentración de 0.1 M; la figura 46 muestra todo el sistema conectado. La frecuencia de barrido fue de 10^{-1} Hz hasta 10^4 Hz, la amplitud en la señal fue de 10 mV RMS y el área de ensayo para la prueba fue de 3.19 cm^2 .

Esta prueba se realizó para tres probetas, dos de ellas con el recubrimiento de niquelado y una sin el recubrimiento de niquelado y lijado con lija de carburo de silicio malla 600 para activar la superficie.



Figura 43. Celda donde se realizaron las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica



Figura 44. Contra electrodo, lámina de grafito



Figura 45. Caja que contiene al electro de referencia y sus accesorios

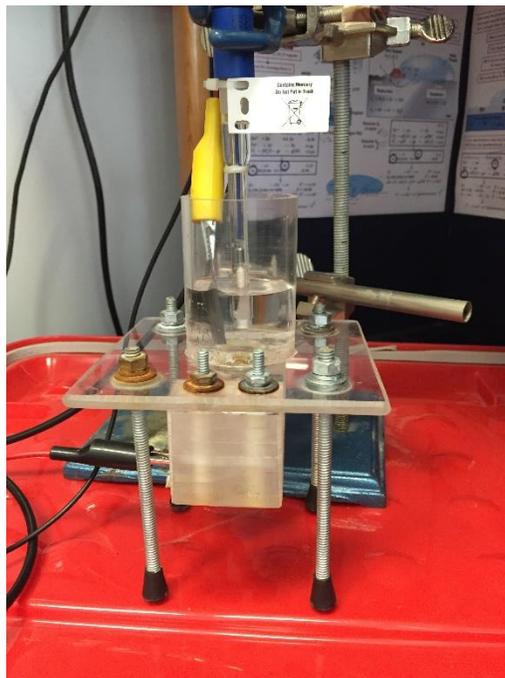


Figura 46. Sistema conectado para realizar la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 MEDICIÓN DE PH

El valor medido del pH de la solución antes de iniciar el baño de niquelado químico fue de 4.97 con el pH-metro (figura 47) y de 5 con el papel pH (figura 48).



Figura 47. Valor medido con el pH-metro del pH de la solución de niquelado químico

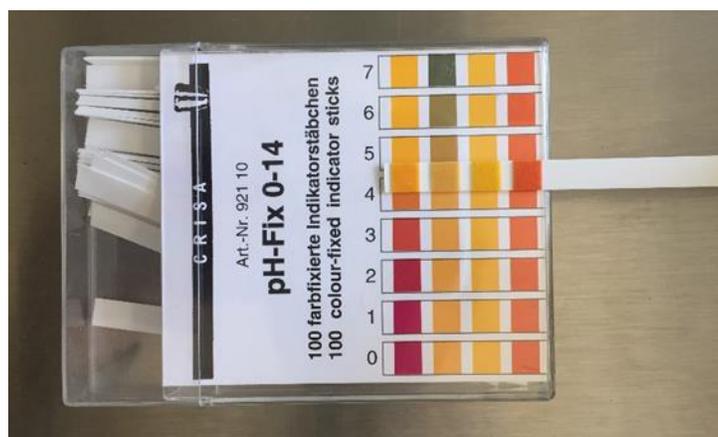


Figura 48. Valor medido con el papel tornasol del pH de la solución de niquelado químico

3.1 MICROSCOPIA

Con el Microscopio Óptico se observó la capa de recubrimiento sobre el sustrato que tiene un espesor de $13.57\ \mu\text{m}$ (figura 49), en la parte superior del recubrimiento se observan algunas zonas con salpicaduras (circuladas de color verde) y debajo del recubrimiento se observa una capa extra distinta al sustrato (recuadro azul). En la segunda imagen (figura 50) se observa una zona con mayor acumulación de material depositado en la superficie esto debido a la falta de movimiento para homogeneizar la superficie y a diferencia de la imagen anterior no se distingue con tanta claridad esta capa extra entre el recubrimiento y el sustrato.

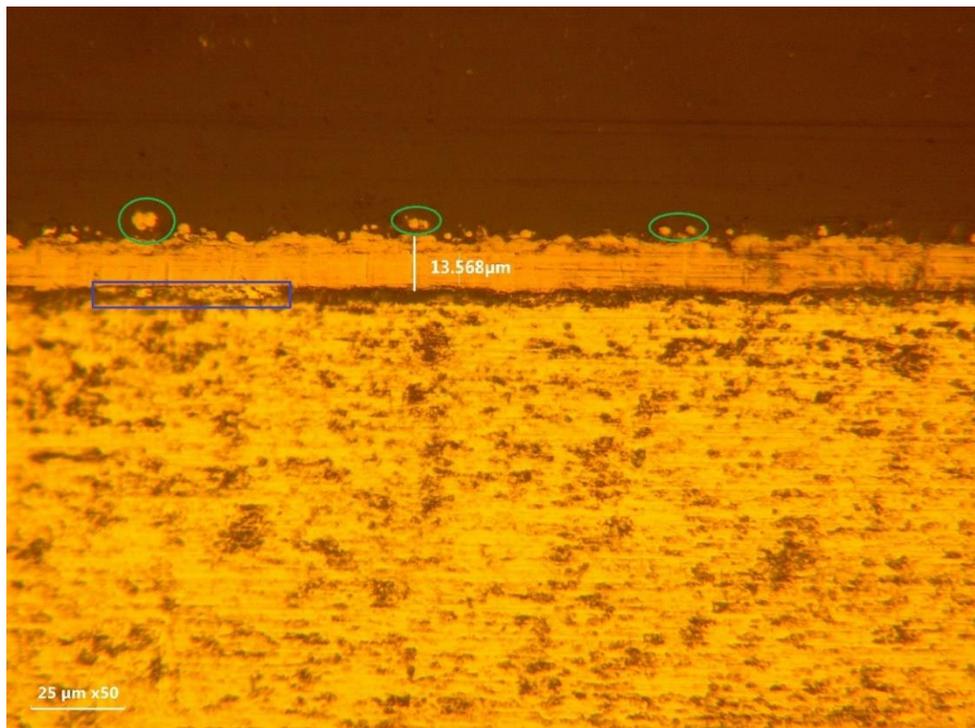


Figura 49. Imagen tomada con el Microscopio Óptico con medición del espesor del recubrimiento

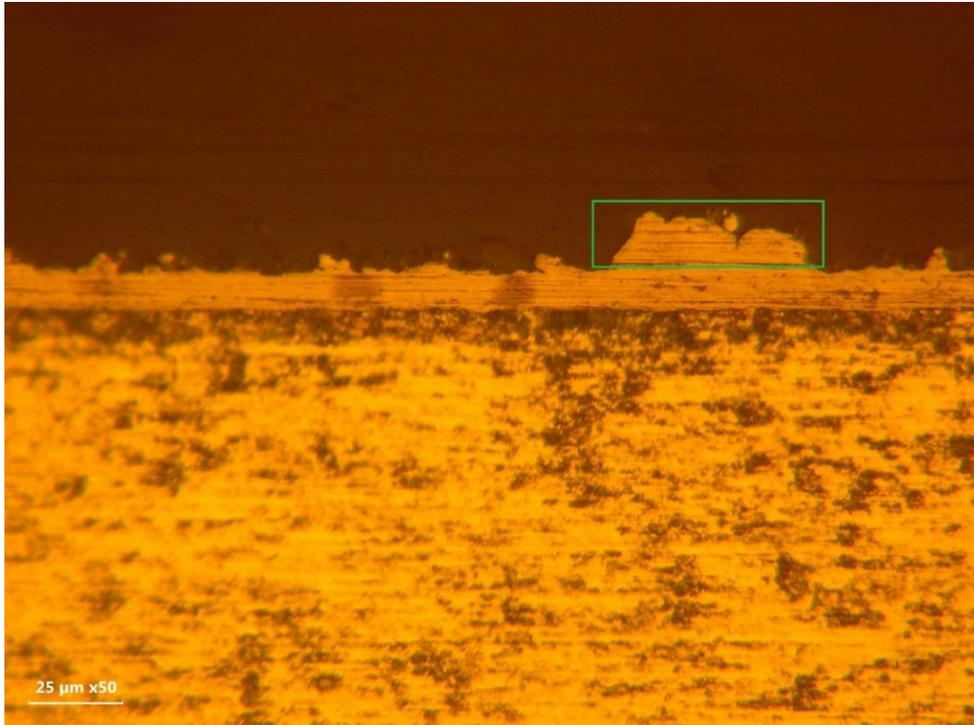


Figura 50. Imagen tomada con el Microscopio Óptico donde se muestra una zona con mayor deposición del recubrimiento

Al observar la probeta con el Microscopio Electrónico de Barrido, las imágenes obtenidas mostraron con mayor claridad esta capa intermedia entre el recubrimiento y el sustrato que tiene un espesor de $12.9\ \mu\text{m}$ (figura 51), también se confirma el valor del espesor que va desde 13.6 hasta $14.0\ \mu\text{m}$ y se observa que no es una superficie homogénea la capa del recubrimiento.

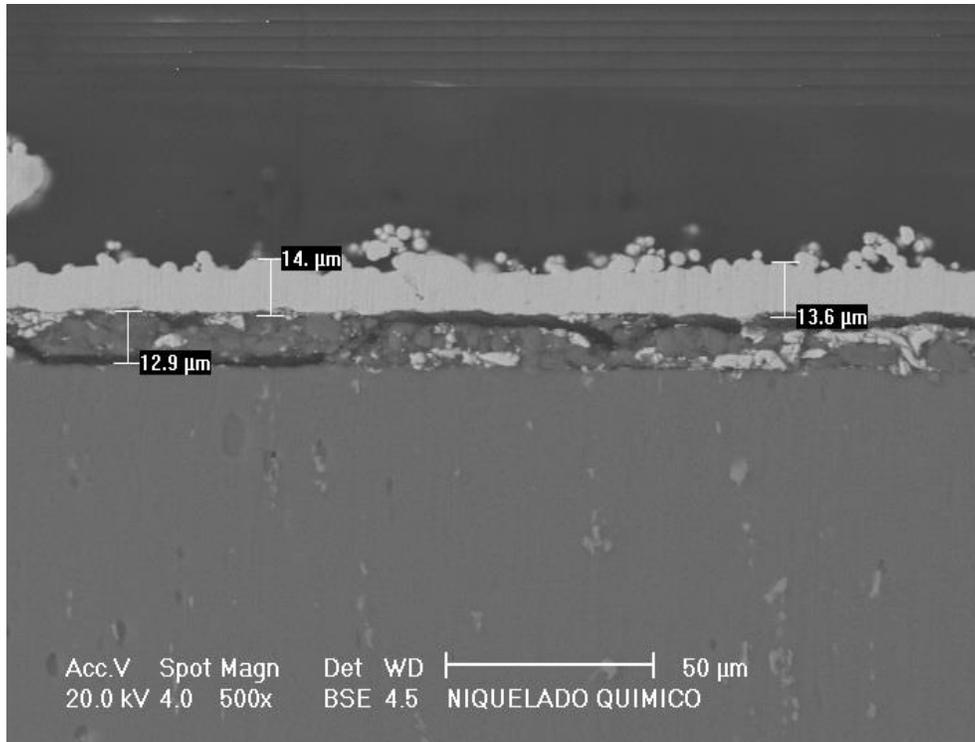


Figura 51. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido, se indican las medidas del espesor del recubrimiento y de una capa entre el niquelado y el aluminio

La figura 52 muestra otra sección de la probeta a mayores aumentos (1000x), resaltando 3 puntos interesantes. Se tiene un tipo de anclaje de quimiabsorción y se observa acumulaciones y salpicaduras del material lo que hace que la superficie del recubrimiento no sea homogénea (recuadro azul). La capa intermedia se ve difusa y está compuesta por material del recubrimiento y del sustrato (círculo 1 y el círculo 2) muestra un área de un color gris más oscuro que significa que tiene menor densidad con respecto a los otros componentes que podría ser otro elemento probablemente adquirido en el pretratamiento o en el proceso de lijado.

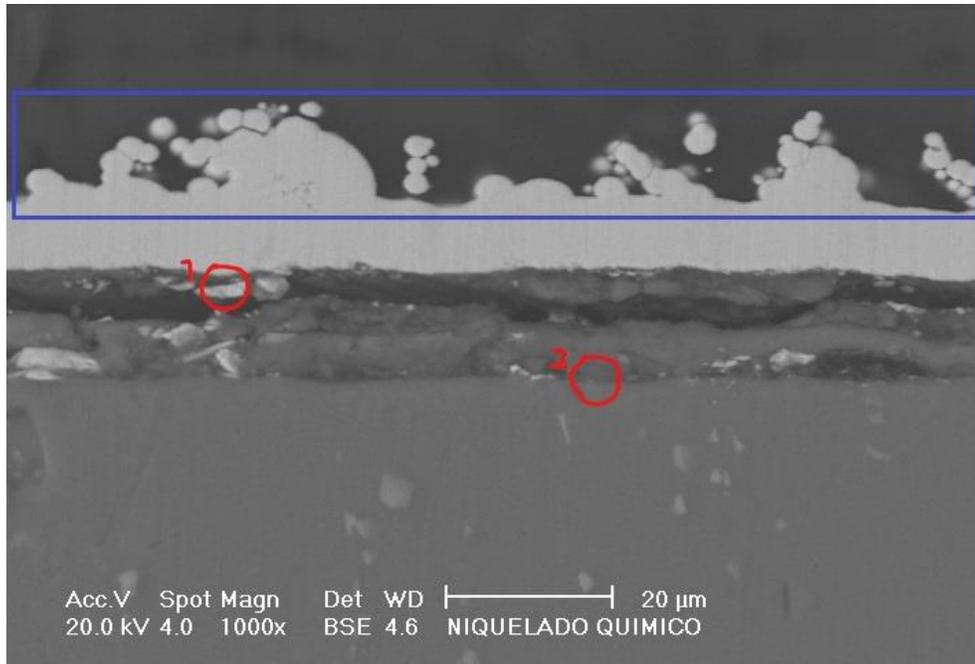


Figura 52. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido. Muestra puntos interesantes en el proceso de caracterización

Al área mostrada en el capítulo anterior (figura 38) se le realizó el análisis de composición, obteniendo los siguientes resultados:

- ✓ La figura 53 muestra entre 10 y 12 clusters o racimos de moléculas en la superficie, siendo 5 de ellos los que destacan por tener un mayor tamaño y se observa como las moléculas del recubrimiento están acomodadas de manera compacta. La figura 54 muestra un acercamiento (500x) al cluster de mayor tamaño, que tiene aproximadamente 50 μ m de diámetro. La figura 55 a mayores aumentos (1000x) muestra la medición del diámetro de dos distintos átomos este valor va de 2 a 4 μ m, se ven con mayor claridad los límites de grano del sustrato y el cluster de mayor tamaño forman la heterogeneidad en el espesor de la superficie del recubrimiento.

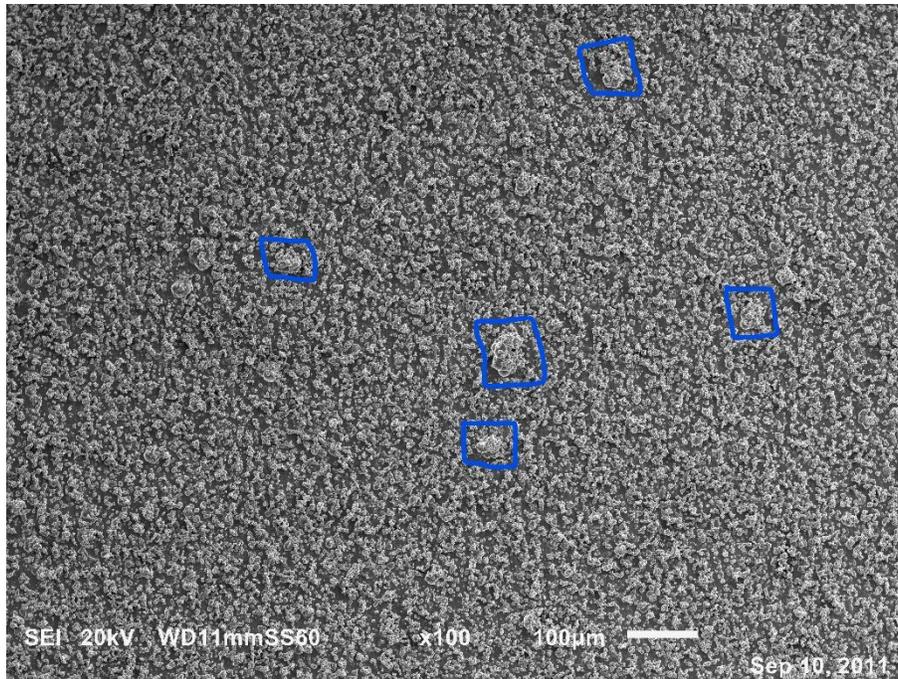


Figura 53. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido muestra la superficie recubierta con 5 clusters

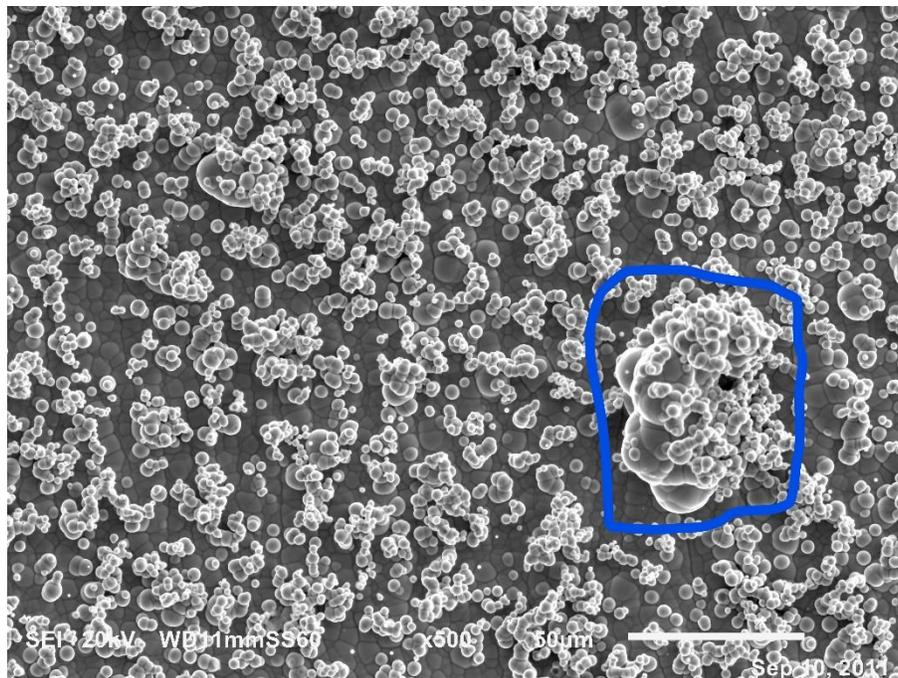


Figura 54. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido muestra la superficie recubierta con un acercamiento al cluster de mayor tamaño

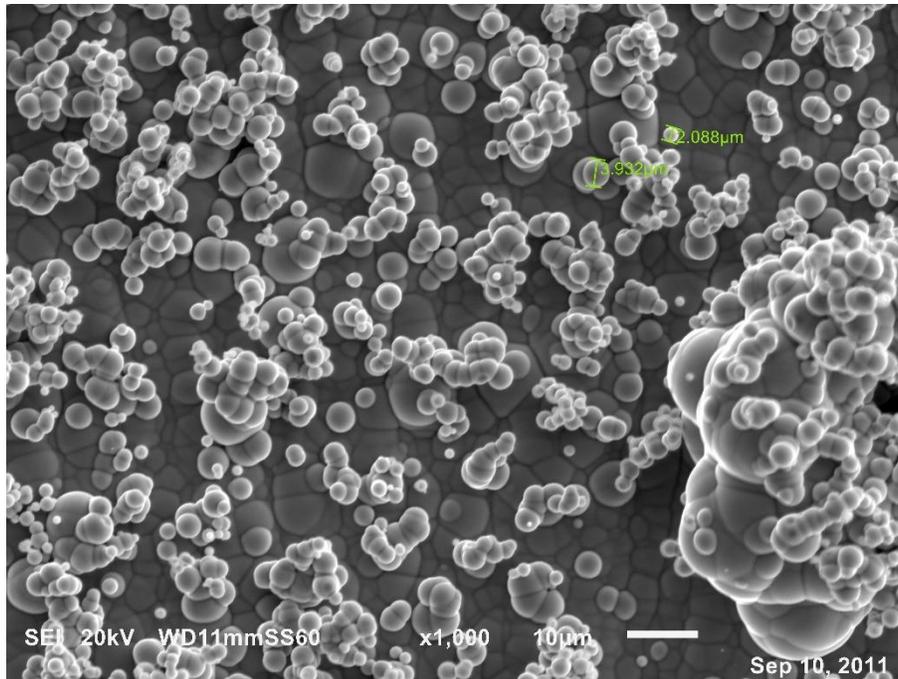


Figura 55. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido con medidas de los átomos

- ✓ Al realizar el análisis de composición a la superficie recubierta (figura 55) se confirma que el recubrimiento está formado principalmente por níquel, fósforo y también se detectó aluminio esto se puede observar en el gráfico mostrado en la figura 56. Por lo que tenemos un recubrimiento Ni-P con 6.8wt% de fósforo (observar tabla 10).

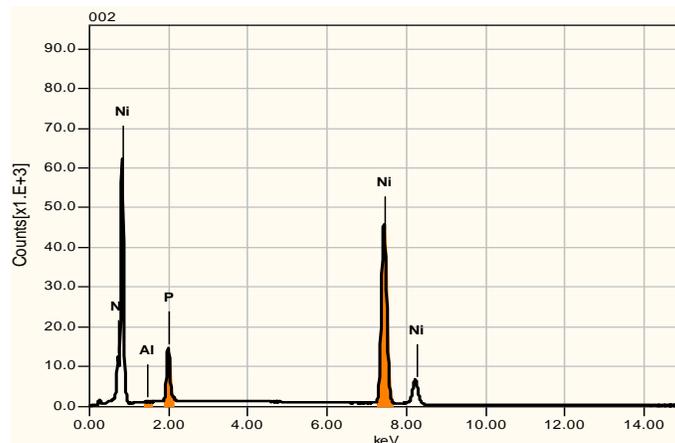


Figura 56. Gráfica que representa la cantidad de los elementos que componen la superficie recubierta de la probeta, donde predomina la presencia de níquel

Tabla 10. Análisis químico de composición del recubrimiento

Elemento	Peso%	Atómico%
Al*	0.06	0.12
P*	6.84	12.20
Ni*	93.11	87.68
Total	100	100

A los puntos clave señalados en la figura 52 se les realizó un análisis puntual de composición para saber que contiene y como se llegó a ese resultado. La primera sección analizada basándose en la figura 52 es el área en el círculo 1; la figura 57 muestra la sección analizada, la figura 58 muestra el gráfico de las cantidades de los componentes y la tabla 11 muestra los porcentajes de estos componentes.

Como se mencionó anteriormente, esta área (círculo 1) si está compuesta por los elementos base que son níquel, fósforo y aluminio, más cierto porcentaje de oxígeno debido al óxido de aluminio que no fue retirado totalmente en el proceso de limpieza y pretratamiento de la probeta. Cabe señalar que no se tiene una correcta adherencia del recubrimiento al sustrato.

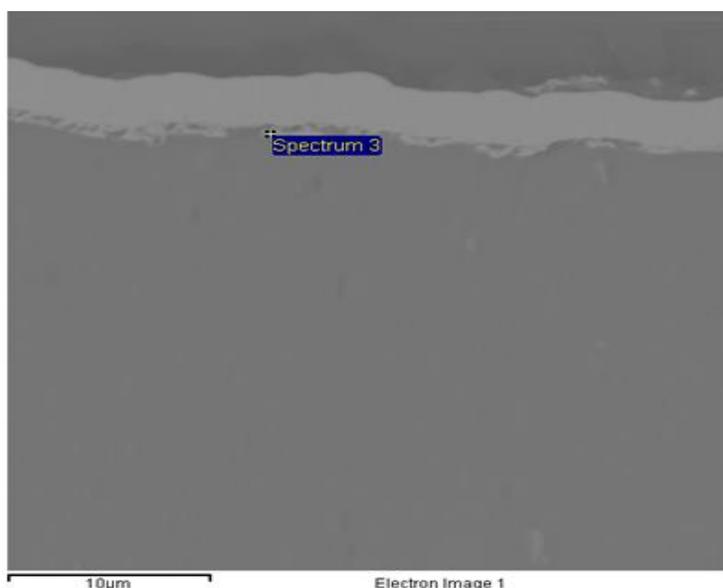


Figura 57. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido en corte transversal. Muestra el punto donde se realizó el análisis de composición

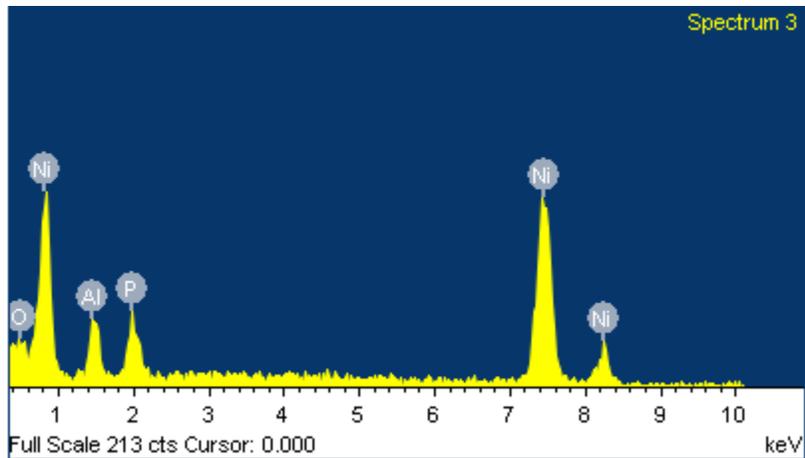


Figura 58. Gráfica que representa la cantidad de los elementos que componen una zona puntual debajo del recubrimiento. El níquel es el elemento predominante

Tabla 11. Análisis de composición de la zona puntual

Elemento	Peso%	Atómico%
O*	1.10	30.96
Al*	1.19	19.77
P*	0.83	12.07
Ni*	4.86	37.20
Total	7.98	100

El segundo análisis de composición se realizó en la zona número 2 (figura 52). Del análisis se obtuvo que la capa intermedia entre el recubrimiento y el sustrato es una incrustación de alúmina debido al proceso de pulido. Los elementos que lo componen son: carbono, oxígeno, níquel y aluminio que es el elemento predominante. La figura 59 muestra la sección analizada, la figura 60 muestra el gráfico de las cantidades de los componentes y la tabla 12 muestra los porcentajes de estos componentes.

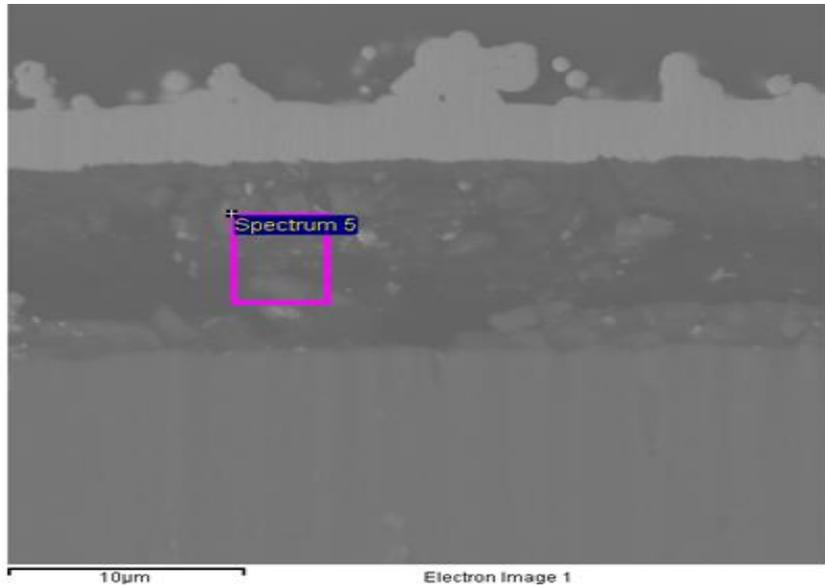


Figura 59. Imagen tomada con el Microscopio Electrónico de Barrido. Muestra el área donde se realizó el análisis de composición

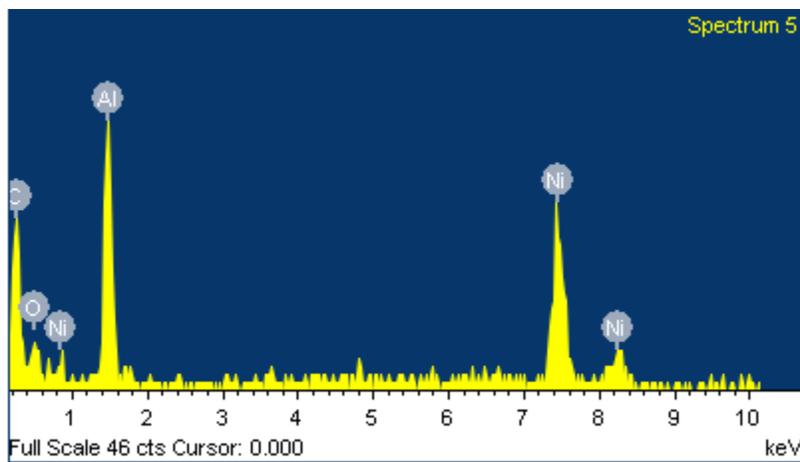


Figura 60. Gráfica que representa la cantidad de los elementos que componen un segmento del área entre la capa de recubrimiento y el sustrato

Tabla 12. Porcentajes en peso y atómico de la zona analizada

Elemento	Peso%	Atómico%
O*	1.10	30.96
Al*	1.19	19.77
P*	0.83	12.07
Ni*	4.86	37.20
Total	7.98	100

3.3 ADHERENCIA

Con la prueba de Pull – Off se obtuvo el esfuerzo de adhesión que tuvo un valor promedio de 12 MPa, los valores obtenidos para cada probeta se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de esfuerzo obtenidos por la prueba de Pull - Off

Probeta	Esfuerzo de adherencia
1	13 MPa
2	15 MPa
3	3 MPa

El desprendimiento del recubrimiento fue distinto en cada una de las probetas, en la figura 61 se muestra la primera probeta con un esfuerzo de adherencia de 13 MPa y el área desprendida abarca un 85% de la superficie recubierta. La figura 62 muestra la probeta con un esfuerzo de adherencia de 15 MPa y el área desprendida abarca un 78% de la superficie recubierta. En la figura 63 se muestra la probeta con un esfuerzo de adherencia de 3 MPa y con únicamente el desprendimiento del adhesivo esto debido a que no se obtuvo la unión adecuada entre la probeta y el dollie.



Figura 61. Primera probeta sometida a la prueba de Pull – Off, en el lado izquierdo se encuentra el dollie con la capa de recubrimiento desprendida.



Figura 62. Segunda probeta sometida a la prueba de Pull – Off, en el lado izquierdo se encuentra el dollie con una capa de recubrimiento desprendida y del lado derecho la probeta con el recubrimiento desprendido del sustrato.



Figura 63. Tercer probeta sometida a la prueba de Pull – Off, en el lado izquierdo se encuentra el dollie con la capa de adhesivo desprendida de la probeta, y está en el lado derecho con el recubrimiento casi intacto

El valor del área desprendida se obtuvo delineando en contorno de la zona desprendida adherida al dollie y así medir el área con la ayuda de un programa CAD (figura 64).

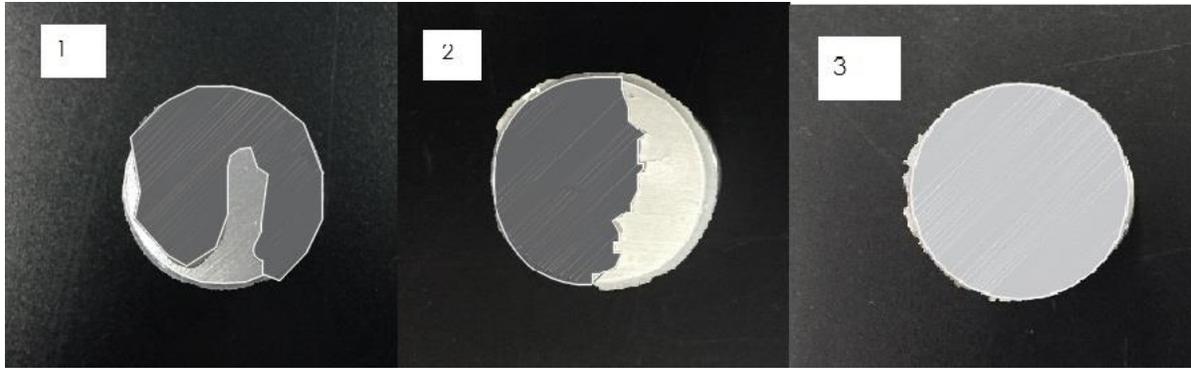


Figura 64. Se muestra en la imagen 1 y en la imagen 2 en color gris oscuro el área desprendida en la prueba de Pull – Off y en la imagen 3 el área en gris claro que representa al adhesivo utilizado para unir el dollie con la probeta

A partir de la ecuación:

$$\sigma_A = \frac{F_A}{A} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde:

σ_A : Esfuerzo de adherencia

F_A : Fuerza de adherencia

A : área desprendida

Despejando la fuerza de adherencia de la ecuación 10 obtenemos:

$$F_A = \sigma_A A \quad \text{Ec. 11}$$

Utilizando la ecuación 11 se obtuvo el valor de la fuerza de adherencia para cada una de las pruebas realizadas en las probetas, en la siguiente tabla (tabla 14) se muestran los valores de las áreas desprendidas y de la fuerza de adherencia para cada prueba.

Tabla 14. Valores obtenidos de esfuerzo de adhesión, fuerza de adhesión y área desprendida para cada probeta

Probeta	Esfuerzo de adherencia	Área desprendida	Fuerza de adherencia
1	13 MPa	$1.7228 \times 10^{-3}m^2$	22.3964 kN
2	15 MPa	$1.58 \times 10^{-3}m^2$	23.7 kN
3	3 MPa	$2.0268 \times 10^{-3}m^2$	6.0804 kN

Para la probeta 1 y probeta 2 los valores de la fuerza de adherencia se encuentra entre 22 y 24 kN, significa en primer lugar, que el dollie estaba bien unido a la probeta y que la fuerza medida era la necesaria para desprender no en su totalidad pero si una parte del recubrimiento sobre el sustrato. El valor más bajo en la fuerza de adherencia fue el de la probeta 3 de 6 kN, esto debido a que el dollie no se adhirió adecuadamente a la probeta.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS)

Los resultados obtenidos en la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica muestran el comportamiento ante la corrosión de los sistemas planteados en el capítulo anterior (las probetas con recubrimiento y de la probeta sin recubrir). El análisis de esta prueba se puede realizar por medio de los gráficos de Nyquist (figura 65, figura 66 y figura 67) y Bode (figura 71, figura 72 y figura 73).

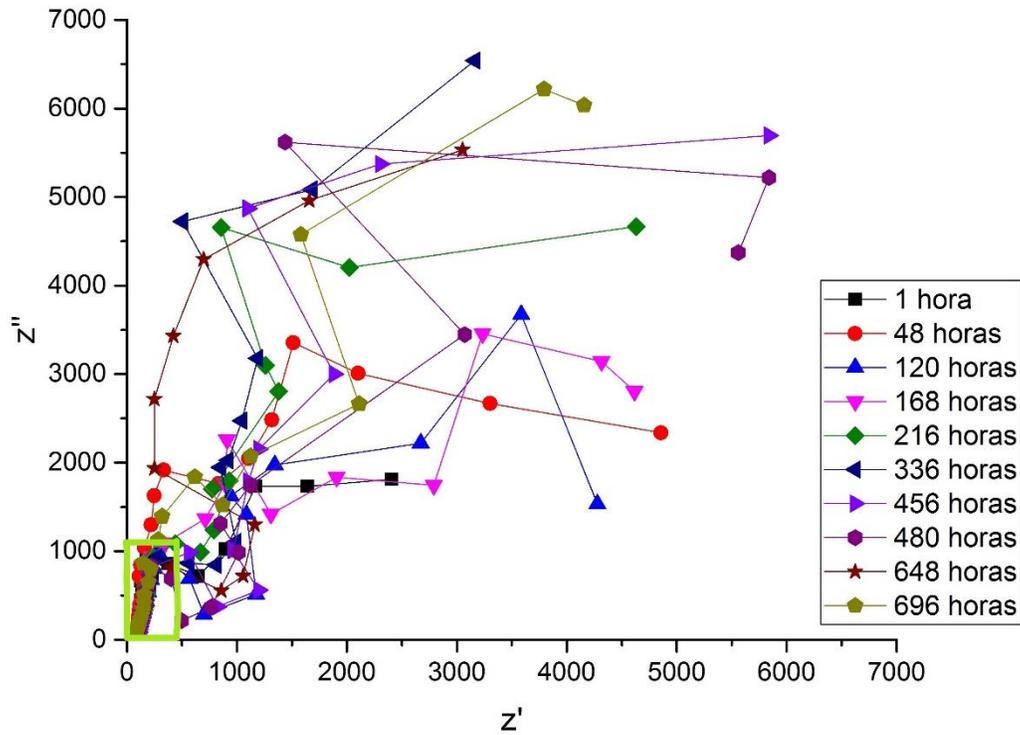


Figura 65. Gráfico de Nyquist que representa el comportamiento del aluminio en el sistema

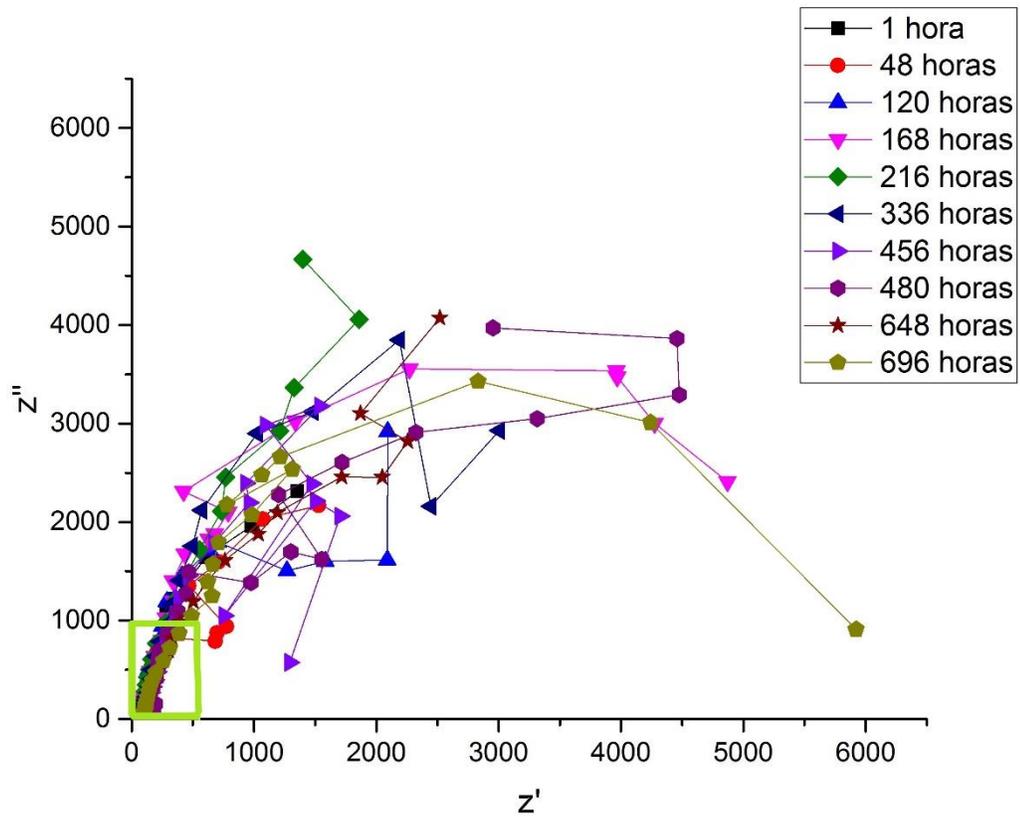


Figura 66. Gráfico de Nyquist que representa el comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato en una de las probetas en el sistema

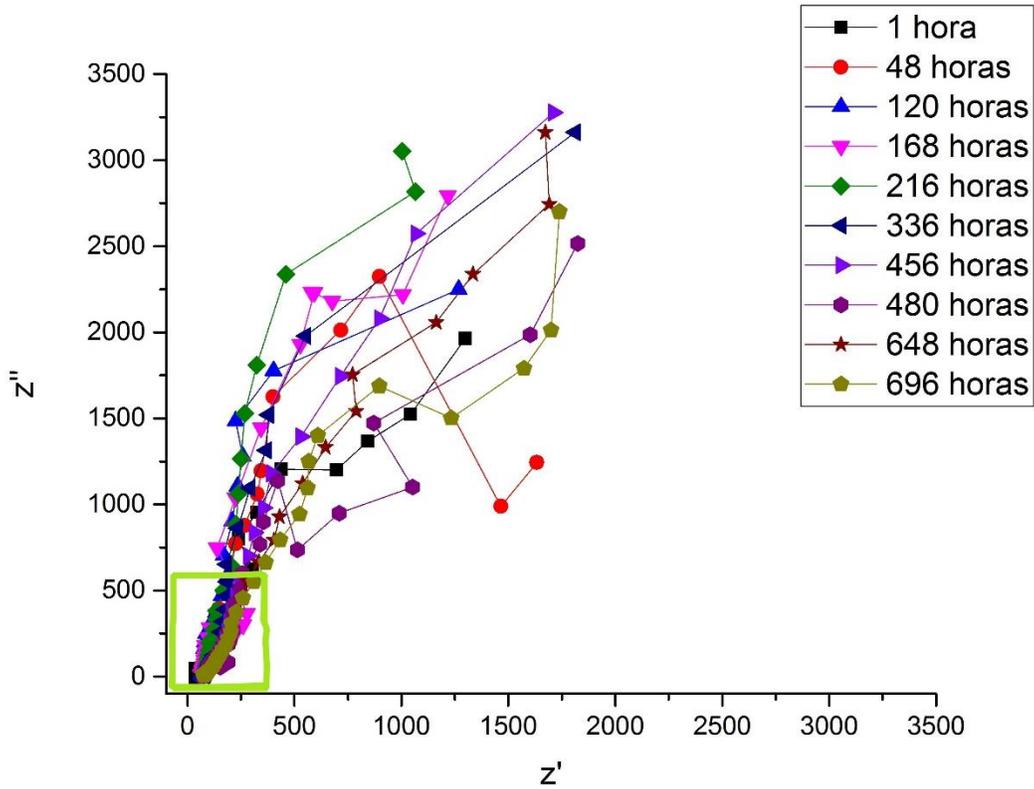


Figura 67. Gráfico de Nyquist que representa el comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato en la segunda probeta en el sistema mencionado

La figura 65, figura 66 y la figura 67 muestran todos los valores obtenidos de Z' y Z'' graficados para los tres sistemas; aluminio, aluminio recubierto 1 y aluminio recubierto 2. Para analizar a profundidad estos gráficos al área marcada con un rectángulo se le realizó un aumento para quitar los datos producidos por el ruido. Este aumento se muestra en la figura 68, figura 69 y figura 70.

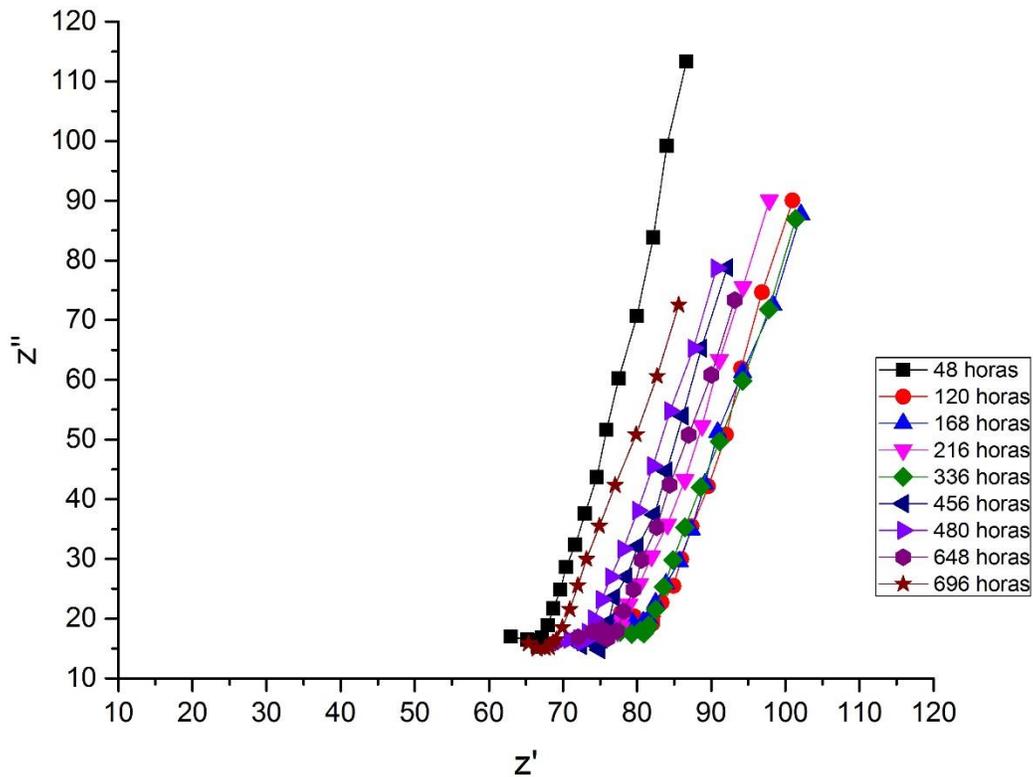


Figura 68. Zoom del área remarcada en la figura 65 del gráfico de Nyquist para el aluminio sin recubrimiento

Al analizar esta área del gráfico de Nyquist (figura 68) para el aluminio sin recubrir se observa su comportamiento, el cual es capacitivo registrado a altas frecuencias, indicando que este material soporta las características agresivas de este medio. A bajas frecuencias (por debajo de 1Hz) no se alcanza ver el efecto resistivo del sistema por lo que no se alcanza a ver la resistencia a la transferencia de carga.

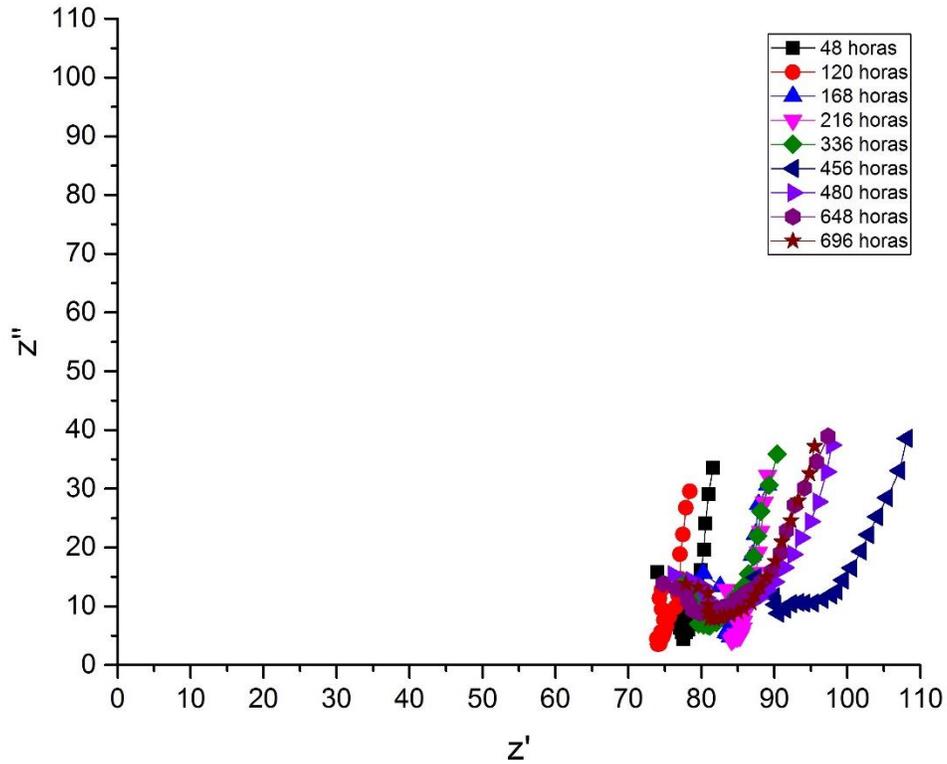


Figura 69. Zoom del área remarcada en la figura 66 del gráfico de Nyquist para el aluminio con recubrimiento 1

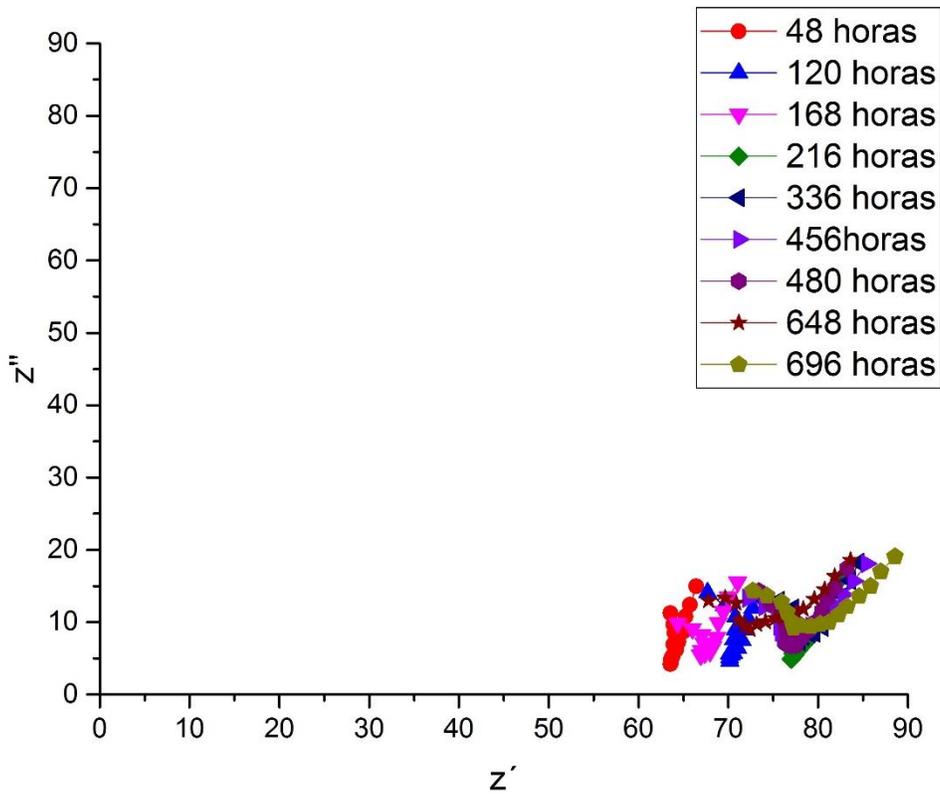


Figura 70. Zoom del área remarcada en la figura 67 del gráfico de Nyquist para el aluminio con recubrimiento 2

En ambas gráficas (figura 69 y figura 70) se observa la formación de un primer semicírculo que representa al metal base y luego la continuación para formar un segundo semicírculo que representa al recubrimiento; mostrando así un comportamiento resistivo – capacitivo y estos sistemas en el medio son muy conductores. Estas reacciones se forman de manera rápida ya que alcanzan valores pequeños a partir de los 60 Ω.

Al comparar los tres gráficos observamos que los sistemas recubiertos no tienen un buen comportamiento ante la corrosión ya que la velocidad de corrosión es mayor para el níquel. Esto también se ve reflejado observando la posición del níquel y el aluminio en una tabla de la serie electromotriz¹⁰ el aluminio ($E_{Ni} = -1.66$) es más noble en comparación del níquel ($E_{Al} = -0.250$) que es más activo.

Los gráficos de Bode representan la misma información mostrada con distintas variables, en estos gráficos es más sencillo observar los cambios en el sistema. La figura 71, figura 72 y figura 73 muestran dos cambios de interés en el gráfico de Bode los cambios representan los semicírculos vistos en los gráficos de Nyquist y un desfase en cada serie de puntos graficados debidos a los cambios en la solución de inmersión ya que en cada prueba se rellenó la celda sí hacía falta líquido.

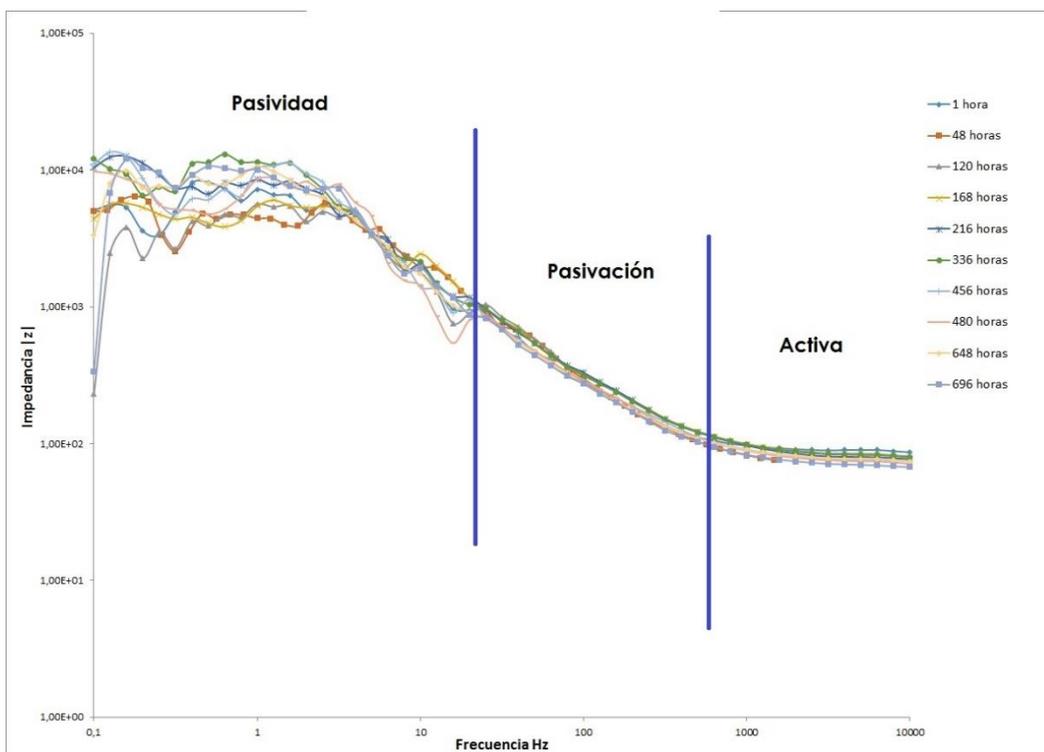


Figura 71. Gráfico de Bode que representa el comportamiento del aluminio en el sistema

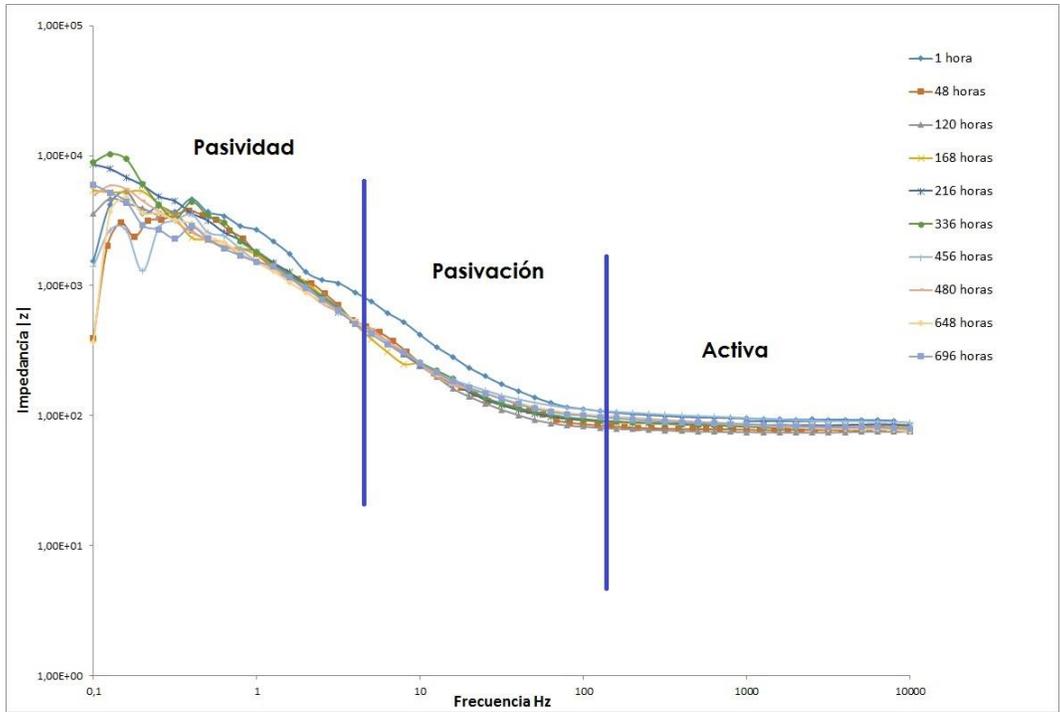


Figura 72. Gráfico de Bode que representa el comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato en el sistema mencionado con la primera probeta

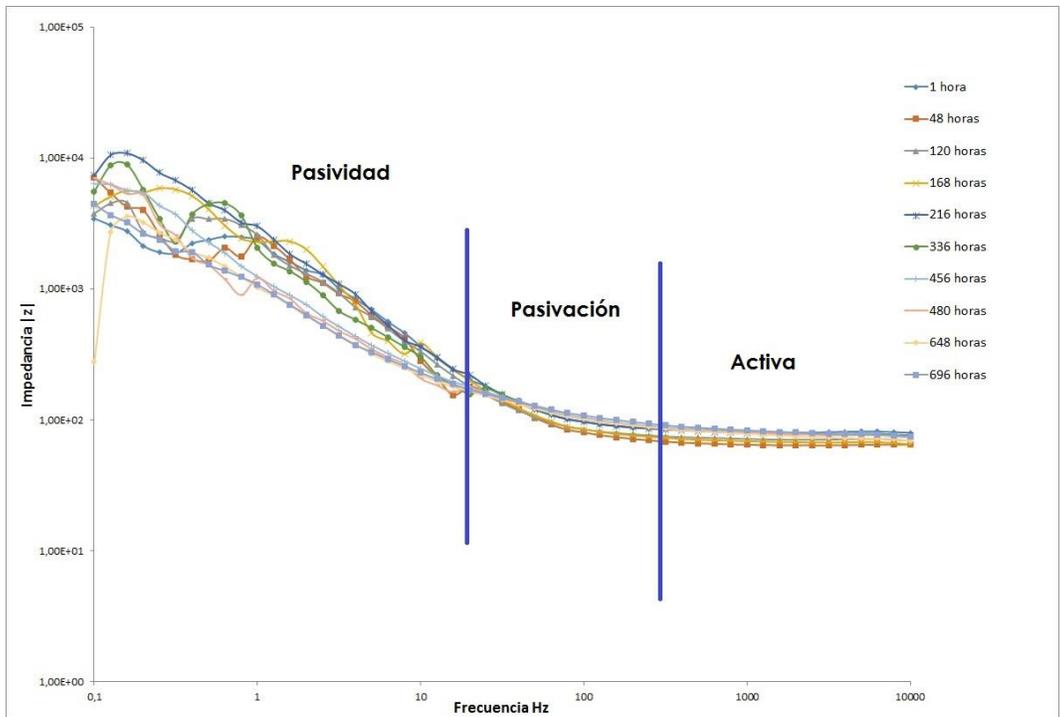


Figura 73. Gráfico de Bode que representa el comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato en el sistema mencionado con la segunda probeta

Con los gráficos de bode se observa que el comportamiento ante la corrosión para el recubrimiento generado (figura 72 y figura 73) en comparación con el aluminio sin recubrir (figura 71), indica un comportamiento más estable, aunque de menor resistencia. Se observa que baja frecuencia el módulo de impedancia total fue de $10000 \Omega/\text{cm}^2$ a 696 horas para el metal sin recubrir, en cambio los valores de resistencia finales para el sistema recubierto fueron del orden de $5000 \Omega/\text{cm}^2$ para los mismos tiempos de inmersión. Así mismo, los resultados de impedancia muestran un comportamiento difusivo en el aluminio sin recubrir, en donde a bajas frecuencias se desarrollaron las reacciones de óxido – reducción característica de la interfaz entre el óxido de aluminio y el sustrato.

En el sistema recubierto se observó un comportamiento más resistivo, donde a altas frecuencias el recubrimiento mostró alta estabilidad con valores cercanos a $75 \Omega/\text{cm}^2$. Y la combinación resultante entre la capa de óxido de aluminio y la capa de recubrimiento Ni-P mostró tener propiedades electroquímicas más estables durante las 696 horas de inmersión.

CONCLUSIONES

En conclusión, se obtuvo un depósito Ni-P sobre un sustrato de aluminio, donde se determinaron los parámetros de: composición, temperatura y pH, así como el tiempo de inmersión necesario para lograr un recubrimiento con las propiedades descritas en este trabajo. El segundo proceso de activación de la superficie (disolución de zinc) puede mejorarse para obtener un depósito con mayor adherencia al sustrato.

El depósito obtenido no es homogéneo debido a la agitación de la solución pero si fue activada adecuadamente de manera catalítica con el zincado, lo que desarrolla gran cantidad de heterogeneidad.

El análisis químico realizado al recubrimiento un porcentaje de fósforo del 6.8wt% y un nivel de resistencia a la corrosión regular comparando con lo mencionado en la teoría.

En la prueba de Pull-Off el recubrimiento presentó mejor adherencia a pesar de la heterogeneidad (salpicaduras y clusters). Siendo el valor más alto del esfuerzo de adherencia de 15 MPa arrancando un 85% de la superficie recubierta sobre la superficie y dando un promedio de las tres pruebas de 12 MPa.

Las pruebas electroquímicas mostraron que el recubrimiento Ni-P adherido con el aluminio tiene un comportamiento estable durante todo el tiempo de inmersión, y refleja que este tiene una resistencia a la corrosión menor que el aluminio sin recubrir ya que se forma un par galvánico. Las variaciones en el espesor del recubrimiento no afectan en la resistencia a la corrosión en distintos puntos de la probeta, teniendo mayor resistencia en las zonas con un espesor más alto.

La propuesta de este trabajo de investigación sobre una deposición química que es un recubrimiento usualmente no tan conocido ya que se utiliza más la electrodeposición y recubrir un material que se conoce por su alta resistencia a la corrosión en exteriores, fue buena porque modificó la apariencia del aluminio, mostró una buena adherencia al sustrato y aunque no logró superar la resistencia a la corrosión del aluminio tuvo un comportamiento más estable. Con

ciertas modificaciones en el tiempo de deposición y la agitación durante el baño para generar una superficie más homogénea y con mayores espesores ayudarían a superar los valores de la resistencia a la corrosión.

Como trabajo a futuro se puede realizar un sistema automatizado para el baño químico, que contemple los parámetros importantes del proceso como una mejora en el método de agitación. Modificar la geometría del material a ser recubierto por algunas más complejas y aplicar de manera específica estos tipos de depósitos en condiciones ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Askeland D. R. & Phulé P. P. (2004). Ciencia e Ingeniería de los Materiales. México: Editorial Cengage Learning.
- [2] Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.
- [3] Sudarshan T.S. & Stiglich J.J. (2007). Surface Modification Technologies. EUA: ASM International.
- [4] Mallory G. O. & Hajdu J. B. (1991). Electroless Plating, Fundamentals and Applications. EUA: American Electroplaters and Surface Finishers Society.
- [5] Lesur Esquivel L. (1995). Manual de Recubrimientos Metálicos: Una Guía Paso a Paso. México: Editorial Trillas.
- [6] Dennis J.K. & Such T.E. (1986). Nickel and Chromium Plating. Inglaterra: Bulterworth & Co. (Publishers) Ltd.
- [7] Hufnagel W. (2004). Manual del aluminio. España: Editorial Reverté S.A.
- [8] King F. (1992). El Aluminio y sus Aleaciones. México: Limusa.
- [9] Champion F.A. (1970). Ensayos de corrosión. España: Ediciones URMO.
- [10] Mangonon P.L. (2001). Ciencia de Materiales. Selección y Diseño. México: Pearson Educación.
- [11] Chang R. (2011). Fundamentos de Química. México: Mc Graw Hill Education.
- [12] Barba Pingarrón A. (1997). Tesis Doctoral. Obtención y Caracterización de Recubrimientos Químicos Compuestos Ni-P-X (Al_2O_3 , SiC) sobre aluminio. España: Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Barcelona.
- [13] González Fernández J.A. (1989). Control de la Corrosión: Estudio y Medida por técnicas Electroquímicas. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- [14] Barsoukov E. & Macdonald J.R. (2011). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. Canadá: Wiley – Interscience.
- [15] Kelly R.G., Scully J.R., Shoesmith D.W. & Buchheit R.G. (2002). Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. USA: Marcel Dekker, Inc.
- [16] Orazem M.E. & Tribollet B. (2008). Electrochemical Impedance Spectroscopy. Canadá: Wiley.
- [17] Marcus P. (2002). Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. USA: Marcel Dekker Inc.

- [18] Marcus P & Mansfeld F. (2006). Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering. USA: Taylor & Francis Group.
- [19] Gómez de León Hijes, F.C. & Alcaraz Lorente, D.J. (2004). Manual básico de corrosión para ingenieros. España: Universidad de Murcia Servicio de Publicaciones.
- [20] Hajdu, J. (1990). Surface Preparation for electroless nickel plating. 1990, de William Andrew Publishing Sitio web: www.knovel.com
- [21] Parra Gómez M. P. (2016). Tesis de Licenciatura Obtención y evaluación electroquímica de recubrimientos por niquelado químico sobre aceros proyectados térmicamente con cobre y una aleación cobre-aluminio. México. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [22] Ramírez Hernández B. (2014). Tesis de Licenciatura Estudio y caracterización del anodizado en aleaciones de aluminio AA2024-T3 para la incorporación de recubrimientos SOL-GEL. México. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [23] Fields W.D. (1982). Metals Handbook Volumen 5, Surface cleaning, finishing, and coating. EUA: American Society for metals.
- [24] Brandt J.L. (1990). Aluminium, Properties and physical metallurgy. EUA: American Society for metals, Hatch John Editor.

REFERENCIA DE IMÁGENES

Figura 1. Barba Pingarrón A. (1997). Tesis Doctoral. Obtención y Caracterización de Recubrimientos Químicos Compuestos Ni-P-X (Al_2O_3 , SiC) sobre aluminio. España: Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Barcelona.

Figura 2. <http://www.ekol-celik.com/URUN/12738#> Consulta: 17 de febrero de 2017

Figura 3. <http://www.directindustry.es/prod/walter/product-5602-1680035.html> Consulta: 17 de febrero de 2017

Figura 5. Lesur Esquivel L. (1995). Manual de Recubrimientos Metálicos: Una Guía Paso a Paso. México: Editorial Trillas.

Figura 6. Lesur Esquivel L. (1995). Manual de Recubrimientos Metálicos: Una Guía Paso a Paso. México: Editorial Trillas.

Figura 7. Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.

Figura 8. Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.

Figura 9. Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.

Figura 10. Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.

Figura 11. Wolfgang R. (1991). Electroless Nickel Plating. Inglaterra: Finishing Publications Ltd.

Figura 12.

https://www.google.com.mx/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=imgres&cd=&ved=0ahUKEwjFy_vO67PTAhUm24MKHeC5AwwQjB0IBg&url=https%3A%2F%2Fetecnocom.wikispaces.com%2Ffile%2Fview%2Fpropmec.pptx&psig=AFQjCNE9LzeqJm4t-0U3GMd1HTelZ7OTeA&ust=1492805401319886
Consulta: 17 de febrero de 2017

Figura 13.

[http://www.boschautopartes.mx/Cat%C3%A1logos/Documents/Cat%20Diesel%202015%20OK_Final\(%20Anexos%20Catalogo\)Parte2.pdf](http://www.boschautopartes.mx/Cat%C3%A1logos/Documents/Cat%20Diesel%202015%20OK_Final(%20Anexos%20Catalogo)Parte2.pdf) Consulta: 12 de marzo de 2017

Figura 14. http://www.apuca.com.ar/ABC_05.htm Consulta: 12 de marzo de 2017

Figura 15. <http://www.edelflex.com/articulo/mejorando-el-proceso-de-downstream-con-intercambiadores-de-calor-de-placas-soldadas> Consulta: 12 de marzo de 2017

Figura 16. <https://discosduros11.wordpress.com/category/caracteristicas-de-los-discos-duros/>
Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 17. <http://www.eic.cat/gfe/docs/8226.pdf> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 18. <http://ppi.com.mx/Servicios/diseno-de-moldes-de-inyeccion.html> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 19.

http://www.schaeffler.com/remotemedien/media/_shared_media/08_media_library/01_publications/schaeffler_2/publication/downloads_18/wl_13115_SB_es_es.pdf Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 20. <http://www.fusostorello.com/cast/> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 21. https://www.ksb.com/ksb-es/Noticias/Archivo_de_Prensa/2014-pressearchiv/valvulas-ansi-centrales-electricas/64488/ Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 22. <http://corregidora.anunciosya.com.mx/estructuras-de-aluminio-techos-entrepisos-escaleras-en-corregidora-LuK> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 23. <https://es.dreamstime.com/imagenes-de-archivo-libres-de-regalas-latas-de-aluminio-image2205809> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 24. <https://mamawonderwoman.files.wordpress.com/2015/08/utensilios-de-cocina.jpg> Consulta: 13 de marzo de 2017

Figura 26. <http://corinto.pucp.edu.pe/quimicageneral/contenido/42-celdas-galvanicas-o-celdas-voltaicas.html> Consulta: 18 de marzo de 2017

Figura 27. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Diversos_diagramas_de_Pourbaix_16696.pdf Consulta: 18 de marzo de 2017