

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
SECCION DE POSTGRADO Y SEGUNDA ESPECIALIZACION  
PROFESIONAL



“OBTENCION DE LA ALEACION Ni-P POR EL METODO  
DE REDUCCION QUIMICA Y EVALUACION DE SUS  
PROPIEDADES FISICAS SUPERFICIALES  
INFLUENCIADOS POR LA PRESENCIA DE  
FLUOBORATOS”

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS  
MENCION QUIMICA

PRESENTADO POR:

Ing. ADOLFO LA ROSA TORO GOMEZ

LIMA-PERU

2001

## RESUMEN

Uno de los métodos más difundidos para la obtención de recubrimientos metálicos es la electrodeposición, sin embargo el sistema de la celda electrolítica presenta limitaciones, tales como, la imposibilidad de obtener depósitos nivelados, penetrantes así como la dificultad de recubrir agujeros y paredes internas de tuberías, entre otras.

El método de obtención de depósitos metálicos por reducción química o su genérico en inglés *electroless nickel* (EN) solucionó en gran parte las limitaciones referidas al método de electrodeposición, introduciendo a su vez algunas desventajas. El método no requiere el uso de una fuente externa de corriente eléctrica, en su lugar utiliza fuertes reductores químicos los cuales requieren de la actividad catalítica del sustrato para adsorber aniones generadores de átomos de hidrógeno los cuales son responsables de la reducción del catión a su estado elemental.

La comprensión del mecanismo de reacción es fundamental para posibilitar la activación del sustrato de cobre y con ello ampliar el espectro de aplicaciones de este tipo de recubrimientos

La incorporación de aniones de fluoborato ha posibilitado la obtención de depósitos Ni-P de calidad mejorada, entre otras la disminución de incrustaciones de ortofosfitos de níquel, aumento del valor de protección a la corrosión y dureza.

## INDICE

INTRODUCCION .....	1
ANTECEDENTES .....	3
CAPITULO I .....	5
FUNDAMENTOS DEL METODO de la DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA DE NÍQUEL.....	5
1.1 EL METODO AUTOCATALÍTICO DE RECUBRIMIENTO DE NÍQUEL.....	5
1.2 IMPORTANCIA DEL SUBSTRATO: METALES CATALITICOS Y NO CATALITICOS.....	7
1.3 IMPORTANCIA DE LOS COMPONENTES QUIMICOS DE LA SOLUCION.....	9
1.4 MECANISMO DE REACCION DEL PROCESO AUTOCATALITICO DE NIQUEL.....	11
1.5 ADSORCIÓN POR CONTACTO DE ANIONES SOBRE EL ELECTRODO.....	15
1.6 MECANISMO DE ELECTROCRISTALIZACION DE METALES .....	18
CAPITULO II	
FUNDAMENTOS DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS PARA EL ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION .....	20
2.1 LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER, ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ELECTROQUÍMICA: MÉTODOS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN... ..	21
2.2 APROXIMACIÓN PARA CAMPOS ALTOS: ECUACIÓN DE TAFEL.....	22
2.3 APROXIMACIÓN PARA CAMPOS DEBILES: EL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN ( $R_p$ ).....	25
CAPITULO III	
PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1 METODOLOGIA Y OBJETIVOS .....	27
3.2 EQUIPOS MATERIALES Y REACTIVOS .....	28
3.3 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL .....	31
3.4 PREPARACION DE LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO Y ESTUDIO DEL PROCESO DE ACTIVACION .....	32
3.5 ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE DEPOSICION CATALITICA .....	45

3.6 SELECCIÓN DE LA FORMULACION BASE PARA LA DEPOSICION AUTOCATALITICA DE Ni-P Y DEFINICION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION .....	48
3.7 EVALUACION DE LA PELICULA PASIVANTE Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSIVIDAD DEL DEPOSITO.....	67
3.8 ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL ION FLUOBORATO EN LAS PROPIEDADES DEL DEPOSITO.....	73
CAPITULO IV	
DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	106
4.1 DISCUSION DE RESULTADOS .....	106
4.2 CONCLUSIONES .....	114
BIBLIOGRAFIA .....	115
ABREVIATURAS .....	117
ANEXOS.....	118
ANEXO A.....	118
A-1: DIFRACTOGRAMA DRX DE COBRE ELECTROLITICO .....	118
A-2: DIFRACTOGRAMA DRX DE NIQUEL ELECTROLITICO.....	118
ANEXO B.....	119
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MUESTRAS PARA ANALISIS DE NIQUEL y FOSFORO .....	119
ANEXO C.....	120
C-1 : DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X (DRX) DE FLUOBORATO DE SODIO OBTENIDO POR SINTESIS QUIMICA .....	120
C-2 : ANALISIS XPS DEL FLUOBORATO DE SODIO .....	121
C-3 : XPS, ANALISIS DEL FLUOBORATO DE NIQUEL.....	125
ANEXO D .....	128
MICROGRAFIAS PARA LA MEDICION DE DUREZA DE DEPOSITOS Ni-P DE DIFERENTES SOLUCIONES .....	128
ANEXO E.....	129
DIFRACTOGRAMA DE RAYOS X DE DEPOSITO Ni-P DE SOLUCION	

ANS SIN TRATAMIENTO TERMICO .....	129
ANEXO F: .....	130
F1: CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN EN DE RECUBRIMIENTO NI-P OBTENIDO DE SOLUCIÓN AUTOCATALÍTICA ANF 0,4 .....	130
F2: CALCULO DEL ESPESOR DE PELICULA DE Ni-P.....	130
ANEXO G .....	131
G-1 MEDICIÓN DE LA CORROSIVIDAD DEL SUBSTRATO DE ACERO .....	131
G-2 MEDICIÓN DE LA CORROSIVIDAD DEL SUBSTRATO DE COBRE.....	132
ANEXO H .....	133
ANALISIS XPS DE LA SUPERFICIE DEL RECUBRIMIENTO Ni-P	

# INTRODUCCION

El estado actual de desarrollo en la industria de la producción, basada en la precisión y fortaleza de herramientas y máquinas, debe mucho a la evolución de la ciencia de los materiales y dentro de este campo a la ciencia de las superficies.

Siendo una disciplina de frontera, es muy importante el aporte de la química, física y disciplinas combinadas como la fisico-química y electroquímica, sin cuyo aporte teórico y experimental no habría sido posible explicar muchos de los fenómenos que ocurren en los procesos de obtención y caracterización de los depósitos metálicos.

Gran parte de la atención de los investigadores se ha centrado, en forma específica en las propiedades de la superficie del material, debido a que en los fenómenos de corrosión, desgaste por el uso, dureza, etc. tiene enorme importancia lo que ocurrirá en este sector del material hasta unas pocas micras hacia el interior del cuerpo. Este hecho posibilita utilizar materiales de bajo costo recubriéndolo con metales o aleaciones de características específicas otorgándole mayor valor agregado.

Entre las características superficiales de los depósitos metálicos que merecen especial importancia se tiene:

- Resistencia a la corrosión
- Dureza
- Resistencia al desgaste
- Lubricidad
- Soldabilidad
- Reflectancia, etc.

Desde los inicios del presente siglo, las técnicas de electrodeposición de metales proporcionaban los recubrimientos metálicos necesarios para este propósito. Con el mejor conocimiento teórico de este tipo de tecnología fue posible obtener verdaderas aleaciones metálicas por electrodeposición como el Cu-Zn, Cu-Sn, Au-Co, etc. reuniendo en un solo tipo de depósito dos o más propiedades físicas deseadas.

Sin embargo, la técnica de electrodeposición presenta limitaciones, entre otras, la imposibilidad de obtener depósitos nivelados, penetrantes y dificultad de recubrir, agujeros y paredes internas de tuberías.

El desarrollo del método de deposición autocatalítica de níquel o su genérico en inglés *electroless nickel* (EN) solucionó en gran parte las limitaciones referidas al método de electrodeposición introduciendo a su vez algunas desventajas. El método no requiere el uso de una fuente externa de corriente eléctrica, en su lugar utiliza fuertes reductores químicos, los cuales requieren de la actividad catalítica del sustrato para iniciar el proceso de reducción del ion metálico a su estado elemental.

La alta adherencia del depósito al sustrato y las requeridas propiedades físicas del recubrimiento ha proporcionado a este método un lugar importante en la obtención de nuevos materiales aplicados a superficies. Las investigaciones sobre el método autocatalítico para la obtención de recubrimientos metálicos prosigue en la búsqueda del mejoramiento de sus propiedades y nuevas aplicaciones.

## **ANTECEDENTES**

Las propiedades físicas y químicas únicas de la deposición autocatalítica de níquel, ha conducido al crecimiento sostenido de sus aplicaciones, hoy en día existe aproximadamente 1,000 centros industriales en U.S.A que utilizan este método de recubrimiento, la mayoría de ellos utilizan soluciones patentadas.

El primer artículo científico publicado sobre este método se publicó en 1946 en la revista *Plating & Surface Finishing* por Abner Brenner quién describe el método como consecuencia de una casualidad al encontrarse investigando sobre nuevas soluciones para electrodepósitos de aleaciones níquel-fósforo. En sus inicios, la mayor aplicación se encontró en la industria automotriz. La real comercialización ocurrió más tarde, en los años setenta, cuando los proveedores empezaron a desarrollar baños patentados con asistencia técnica a los operadores que los hicieron mucho más fácil de utilizar. El mercado se extendió rápidamente, sobre todo en la industria de petróleo, donde las soluciones autocatalíticas se utilizan por su alta resistencia a la corrosión extendiendo significativamente la vida útil de válvulas y otros componentes.

En la década de los ochenta, el mercado sufrió una fuerte reducción debido a la caída de producción del petróleo e industria del gas, como resultado las investigaciones produjeron nuevas aplicaciones generaron depósitos de Ni-P con propiedades especiales ampliando su aplicación en muchas otras ramas industriales. La década del 90 representó para los depósitos de Ni-P un inmenso crecimiento al formar parte de la tecnología de recubrimiento de discos de memoria (hard discs), en las cuales se aprovecha la



propiedad de susceptibilidad magnética de los depósitos de alto contenido de fósforo de Ni-P, El crecimiento extraordinario en la industria de la computadora personal reporta un consumo del 25 por ciento de níquel para esta aplicación<sup>1</sup>.

Las propiedades más importantes de depósitos EN son:

- Resistencia a la corrosión
- Contestación magnética
- Conductibilidad
- Lubricidad
- Soldabilidad
- Adherencia de otras capas, etc.

La propiedad de soldabilidad y resistencia a la corrosión es bien aprovechada por la industria de circuitos impresos en las que se proporciona recubrimiento sobre las pistas de cobre elevando su tiempo de vida útil. De hecho, el método de deposición autocatalítica de níquel está contribuyendo a solucionar problemas así como disminuir los costos de acceso a la tecnología de punta.

---

<sup>1</sup> Electroless Nickel in the '90s Metal Finishing Vol 88 No 4.

## **CAPITULO I**

### **FUNDAMENTOS DEL METODO de la DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA DE NÍQUEL**

#### **1.1 EL METODO AUTOCATALÍTICO DE RECUBRIMIENTO DE NÍQUEL**

El método autocatalítico para la obtención de depósitos Ni-P, es un proceso físico-químico para la generación de recubrimientos metálicos sobre superficies catalíticas o catalizadas de substratos metálicos o no-metálicos. Las reacciones del proceso ocurren sin el uso de una fuente de corriente eléctrica externa, diferenciándose en este aspecto, del sistema de electrodeposición de metales.

El método autocatalítico implica básicamente la incorporación de fuertes reductores químicos en la solución, en el presente trabajo se ha utilizado hipofosfito de sodio. El reductor debe tener la capacidad de adsorberse químicamente sobre el substrato catalítico a una determinada temperatura alcanzando el valor de potencial termodinámico requerido para iniciar el proceso de reducción química del metal. En este caso, el tipo y característica física del substrato metálico es determinante en el proceso de activación.

Cuando se utilizan substratos no-metálicos, por ejemplo plásticos, es necesario acondicionar la superficie mediante un proceso previo de activación, por lo general, consistente en la generación química de partículas cristalinas de metales nobles distribuidas en forma homogénea sobre la superficie destino, estas partículas sirven en el proceso como núcleos sobre el cual ocurre la

reducción de los cationes metálicos generando una estructura metálica continua. El paladio sirve eficientemente para este propósito [1].

Se ha utilizado otras alternativas para activar metales, que por su propia naturaleza, no poseen la suficiente energía termodinámica para cumplir este propósito. En el caso de metales, como el cobre, se ha logrado activarlo mediante el método de impulso galvánico utilizando un "toque " de alambre de aluminio [2]. De esta manera, se modifica instantáneamente el valor del potencial cobre-solución, el valor resultante es suficiente como para iniciar el proceso de adsorción de las moléculas del reductor sobre la superficie del sustrato, en un paso consecutivo se inicia el depósito metálico sobre la superficie, generando una monocapa del metal, estos gérmenes metálicos se constituyen en núcleos cristalinos sobre los cuales prosigue el proceso de reducción metálica tomando el control del proceso catalítico, en consecuencia se independiza de la influencia del sustrato. Como es de esperarse, para este caso, como para otros metales que intervienen en procesos electroquímicos, es la superficie del electrodo y no el cuerpo "bulk" que tienen importancia en las reacciones de transferencia. A partir de la formación de la monocapa del depósito Ni-P el proceso se convierte en autocatalítico. La comprensión de este fenómeno ha posibilitado el uso de métodos que ha permitido activar sustratos metálicos y no-metálicos.

## **1.2 IMPORTANCIA DEL SUBSTRATO: METALES CATALITICOS Y NO CATALITICOS**

El proceso de deposición autocatalítica de metales requiere de condiciones específicas que debe reunir el sustrato, estas pueden ser clasificadas en aquellas que se inician en forma espontánea y en las que requieren de un previo proceso de activación [3]. Algunos metales conocidos como nobles (Pd, Pt, Au, Ni, Co, Rh) tienen habilidad intrínseca para adsorber aniones de hipofosfito, este comportamiento está relacionado a la extraordinaria propiedad de adsorber hidrógeno fundamentado en factores geométricos como defectos puntuales, dislocaciones y distancias entre átomos en la malla cristalina, así como en factores electrónicos referidos a la participación e influencia de los electrones en la reacción superficial [4]. Metales como el hierro, no siendo nobles, devienen en activos gracias a su alto valor de potencial de oxidación generando altas densidades electrónicas superficiales electrizando la doble capa adsorbiendo los iones hipofosfito y catalizando la reacción por desplazamiento galvánico.

El cobre y otros metales que no presentan el potencial requerido para adsorber moléculas de hipofosfito no inician el proceso catalítico, sin embargo es posible activarlos al contactarlos con un metal más activo. En este caso, sirve bien el alambre de aluminio. El fundamento de este fenómeno se sustenta por el alto valor de potencial de aluminio, el cual a través del contacto induce al cobre a elevar su potencial de oxidación y comportarse como una superficie activa debido al nuevo potencial adquirido por el cobre. De acuerdo a ello, los metales no nobles, son no catalíticos por su

bajo valor de potencial de oxidación, permaneciendo inerte a la temperatura de proceso. La activación de este tipo de metales es posible si se eleva su valor de potencial de oxidación por un tiempo mínimo necesario para posibilitar la generación de una primera monocapa del metal depositado, esta monocapa de níquel proporciona un nuevo valor de potencial níquel-solución suficiente como para autosostener la reacción en forma continuada.

La Fig. 1 representa la diferencia de la propiedad de adsorción de metales catalíticos y no catalíticos

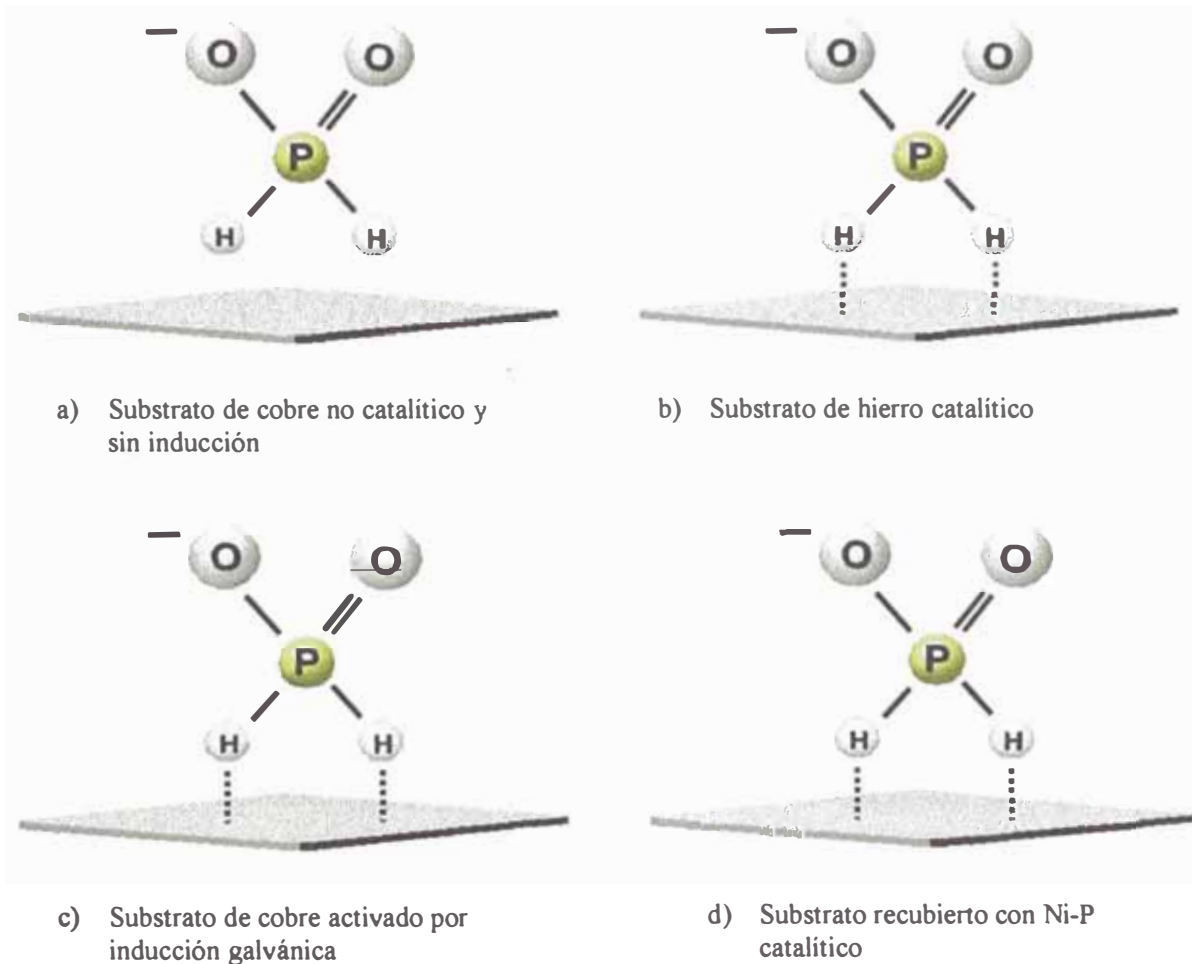


Fig. 1 Comportamiento catalítico de diferentes substratos frente a aniones de hipofosfito a condiciones similares

### **1.3 IMPORTANCIA DE LOS COMPONENTES QUIMICOS DE LA SOLUCION**

Como componentes químicos de las soluciones autocatalíticas se han utilizado sales en solución acuosa con propiedades físico-químicas específicas, que pueden variar de acuerdo a las especificaciones del depósito. Una clasificación genérica de los componentes, según las funciones que cumplen en el proceso de deposición autocatalítica se detalla a continuación.<sup>2</sup>

Sales proveedoras de iones metálicos: Estas sales son solubles en agua y altamente ionizables, constituyen la fuente de los iones metálicos que se depositarán sobre el sustrato.

Los aniones acompañantes pueden, según su naturaleza, mantenerse como iones observadores o participar en el proceso ubicándose en los planos de Helmholtz, en algunos casos puede llegar a influenciar drásticamente en la estructura cristalina del depósito, pues según la teoría de la doble capa eléctrica, esta es afectada por la presencia de iones y moléculas los cuales según la carga, radio iónico y movilidad que presenten, ocuparán un lugar en los planos de la doble capa (IHP, OHP), de acuerdo a ello, las velocidades de deposición se verán afectadas según el potencial que tome la doble capa.

Complejantes: Se conforman por el enlace entre un ion metálico central, el cual actúa como ácido de Lewis, y un ligando que tiene al menos un grupo dador de electrones. La presencia de los iones complejos en las soluciones de deposición de metales es muy importante por su acción controlante de la concentración de iones

---

<sup>2</sup> Metal Finishing . Guidebook and Directory Issue, January 1997  
Vol. 95

metálicos libres. La ecuación de Nerst relaciona el potencial respecto a la concentración del ion metálico influenciando en la velocidad de la deposición.

El complejante posibilita tener una gran disponibilidad de metal en la solución, permitiendo graduar la concentración del ion metálico libre manteniendo la mayor cantidad de ellos enlazado al ligando, evitando así que la concentración metálica cambie de manera significativa en el transcurso del depósito, soluciones que utilizan poco complejante reducen el metal a altas velocidades no permitiendo la estructuración ordenada de los cristales metálicos, obteniéndose depósitos pulverulentos y sin adherencia, por lo tanto, el uso de uno o varios complejantes es de vital importancia para mantener el control de la disponibilidad de iones metálicos en la interfase. La selección del complejante más adecuado dependerá, entre otros factores, de su valor de constante de inestabilidad.



$$K_i = \frac{[L^-][M^{n+}]}{[L-M]} \quad [\text{Ec. 2}]$$

### Agente reductor

El agente reductor es una sustancia química que cumple la función de adsorberse en el substrato y generar átomos de hidrógeno, la alta capacidad reductora del hidrógeno posibilitará la reducción de los cationes  $\text{Ni}^{2+}$  generándose átomos de níquel en un proceso típico de cristalización. Para que suceda la adsorción es necesario además que el substrato tenga actividad catalítica. El agente reductor debe poseer las siguientes características:

- Radio iónico grande que lo posibilite acercarse a la interfase y adsorberse en la superficie del substrato

- Protones con enlace débil al ion central
- Anión oxidado soluble que impida la formación de precipitado, en el caso del hipofosfito de sodio, el proceso de oxidación conlleva a producir aniones de ortofosfito.

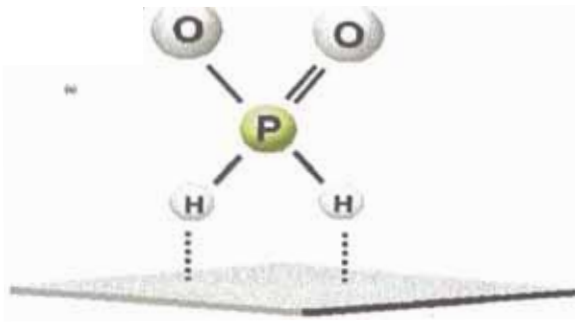
#### **1.4 MECANISMO DE REACCION DEL PROCESO AUTOCATALITICO DE NIQUEL**

Etapa de adsorción de las moléculas de hipofosfito

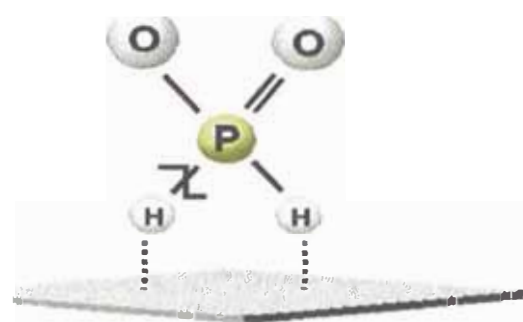
Los depósitos de aleación Ni-P que utilizan como reductor hipofosfito de sodio, inician el proceso con la adsorción de iones hipofosfito en la superficie catalítica [5]. Este modelo se explica al considerar el radio iónico relativamente grande del ion hipofosfito, las débiles fuerzas de atracción del ion hace que se encuentre prácticamente desprovisto de moléculas de agua de solvatación posibilitando su acercamiento a la superficie del metal mediante los mecanismos de transporte de difusión y convección. En la interfase, desplazan de sus posiciones a las moléculas de agua de hidratación compitiendo energéticamente por posiciones en la superficie del substrato. La teoría de Helmholtz sobre la doble capa y la aparición del IHP son concordantes con esta explicación. En este caso, la adsorción se conoce como adsorción específica o adsorción por contacto.

La ruptura del enlace H-P sigue a esta primera etapa, como consecuencia de ello la superficie del substrato queda poblada de átomos de hidrógeno. La Fig 2 esquematiza este proceso y las ecuaciones Ec. 3 y Ec. 4 representan esta parte del mecanismo



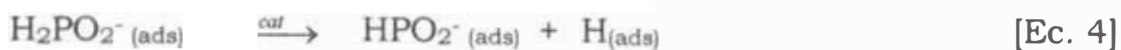


(a)



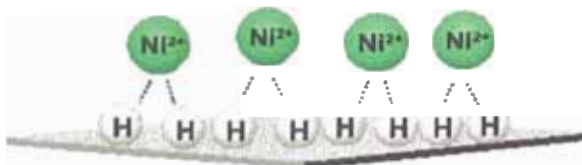
(b)

Fig. 2 (a) Proceso de adsorción del anión hipofosfito en el sustrato b) Rompimiento del enlace H-P y generación de átomos de hidrógeno sobre la superficie del sustrato

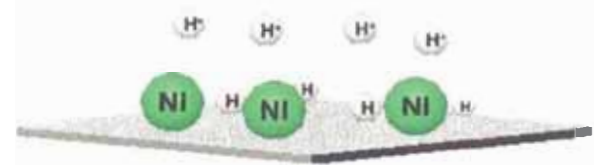


### Depósito de níquel y formación de hidrógeno gaseoso

Los cationes de níquel solvatados conforman el OHP, desde esta posición pueden ser afectados por la acción reductora del hidrógeno posibilitando la reacción descrita en las ecuaciones 5 Y 6, La formación de gas hidrógeno es una reacción que se desarrolla en forma paralela y es competitiva con la reacción reductora del hidrógeno. Se ha observado que en el transcurso de la reacción, a la par que se genera el depósito metálico también se produce hidrógeno gaseoso.



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Proceso de reducción de cationes de níquel a partir de su ubicación en el OHP (b) formación de átomos de níquel y protones libres,

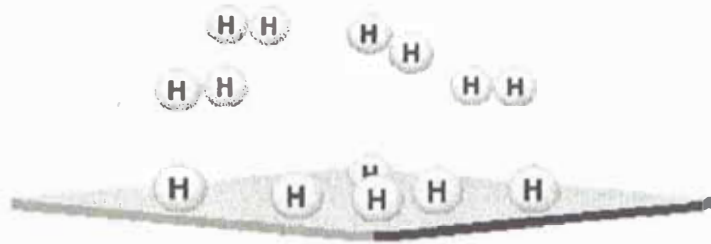


Fig. 4 Formación de gas hidrógeno, según la reacción  $2H_{(ads)} \rightarrow H_{2(gas)}$



La reducción de iones hipofosfito se producirá en forma simultánea con la deposición de níquel, generando fósforo elemental como producto. La relación porcentual de fósforo en la composición del depósito dependerá principalmente de las condiciones de pH. Las Ec. 7 y Ec. 8 representan la reacción

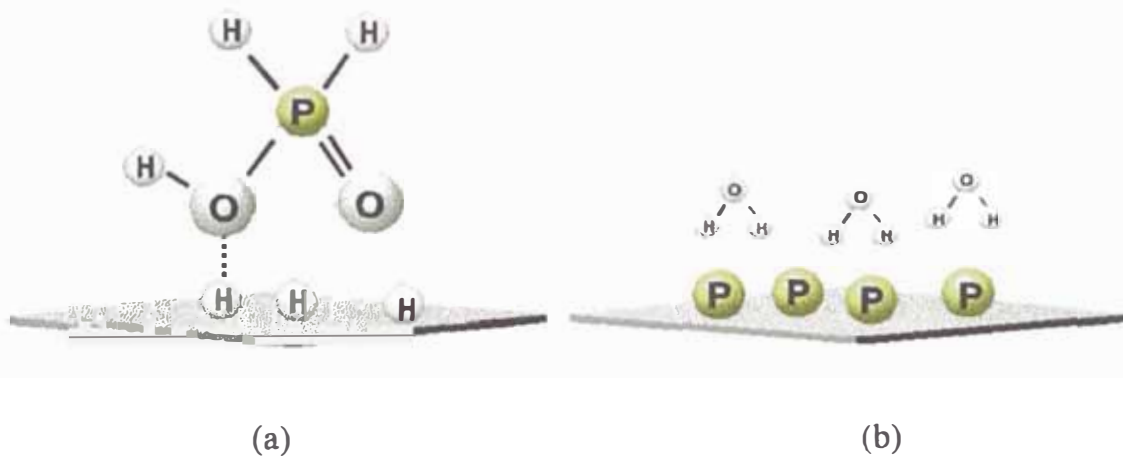
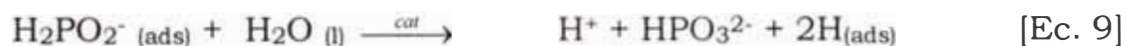


Fig. 5 Codeposición de fósforo debido a la reducción de moléculas de  $H_3PO_2$  por átomos activos de hidrógeno (a) formación del enlace O-H en la molécula de hipofosfito b) deposición de P por reducción consecutiva de la molécula de hipofosfito.

## Reacción de oxidación del ion hipofosfito

Los iones hipofosfito reaccionan con las moléculas de agua que solvatan la superficie del sustrato actuando esta como catalizador. El producto de la oxidación del hipofosfito genera iones ortofosfito, la concentración de ortofosfito es indeseable debido a que sus sales son poco solubles su acumulación produce la cristalización de ortofosfitos de níquel incrustándose en la matriz de la aleación Ni-P produciéndose depósitos ásperos, con poco brillo, afectando estructuralmente otras propiedades como dureza, resistencia al desgaste, lubricidad etc. Las partículas que se mantienen en la solución actúan como superficies catalíticas afectando la estabilidad de la solución llevándolo a su total descomposición en poco tiempo, La reacción de la [Ec. 9] muestra la reacción del ion hipofosfito.



El estudio de la activación de sustratos no catalíticos se ha realizado utilizando dos métodos: Potencial de circuito abierto y voltamperometría. En la parte experimental se ha deducido el potencial al cual ocurre esta etapa. Las Ecuaciones 10 al 15 resume las reacciones que tienen lugar en el proceso.



## **1.5 ADSORCIÓN POR CONTACTO DE ANIONES SOBRE EL ELECTRODO**

La naturaleza de los iones y moléculas constituyentes de la solución es fundamental para la estructuración de la doble capa de Helmholtz.

En soluciones acuosas, la superficie metálica se encuentra hidratada, es cubierta en su mayor porcentaje por moléculas de agua. Las fuerzas de la naturaleza polar del agua y las fuerzas de dispersión de London generan dipolos instantáneos de respuesta en el electrodo a través de la movilización de los electrones superficiales

Cuando la solución contiene además de moléculas de agua, cationes y aniones, la estructura de la interfase se modifica en función a la capacidad de las especies de acercarse a la superficie. Helmholtz propuso un modelo en el cual se involucra dos planos imaginarios, El IHP (Inner Helmholtz Plane) y el OHP (Outer Helmholtz Plane), en el cual se ordenarán los iones según su tamaño iónico y carga.

De particular importancia es el tipo de adsorción de iones de carga negativa sobre un electrodo con carga superficial similar, fenómeno que no puede ser explicado solo por las fuerzas coulombianas existentes en la interfase. En este caso, el transporte de las especies iónicas se encuentra controlado por difusión y convección, este mecanismo de transporte domina sobre las fuerzas de repulsión posibilitando que el ion con carga negativa ingrese a la doble capa tomando posición en el IHP como se observa en las Figuras 6 y 7

La doble capa eléctrica tiene su análogo en un condensador eléctrico, de acuerdo a ello la capacidad eléctrica es modificada por la presencia o ausencia de especies adsorbidas, estableciéndose una relación entre  $C \propto q_{AC}$ , donde  $C$  es la capacidad eléctrica

En este caso el radio iónico de las especies cargadas es de capital importancia en los procesos de adsorción por contacto. La termodinámica de las interacciones agua-electrodo, ion-electrodo, ion-agua determina un promedio de la energía libre de Gibbs correspondiente para la especie iónica cuyo valor determinará el grado de adsorción por contacto, de esta manera las especies con iones grandes como el  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  poseen una energía libre de hidratación negativa para la adsorción por contacto, en cambio iones pequeños como el  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$  se encuentran fuertemente solvatados y no puede esperarse que se adsorban por contacto [6].

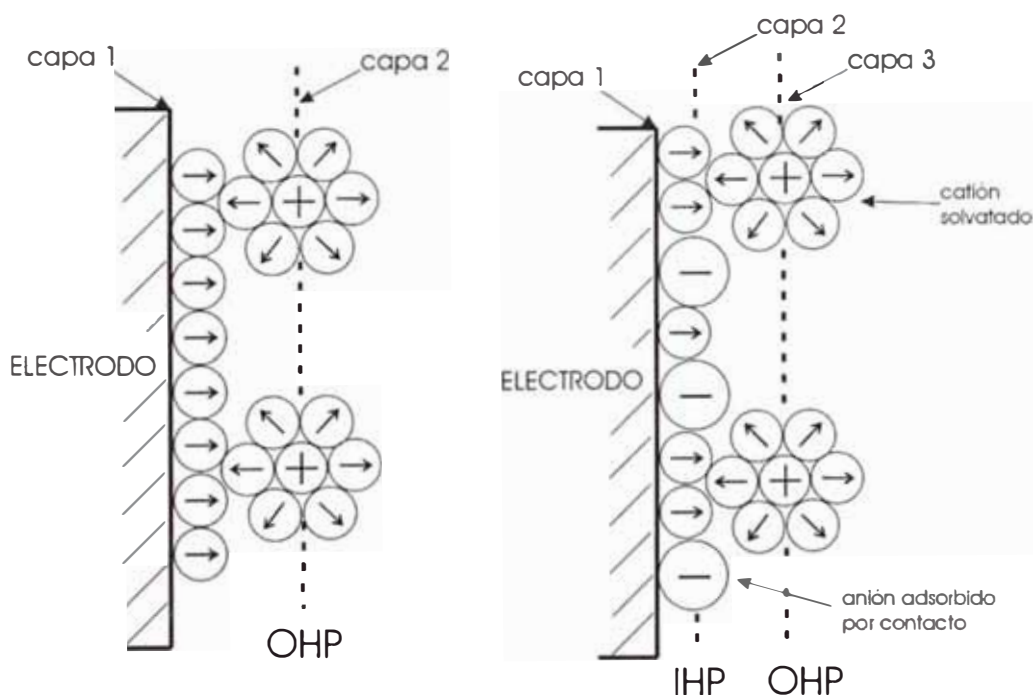


Fig. 6 Modelos de la “doble capa” a) ordenamiento con formación del plano externo de Helmholtz (OHP) b) ordenamiento con formación del plano interno de Helmholtz (IHP) y (OHP) de acuerdo a la presencia de especies iónicas.

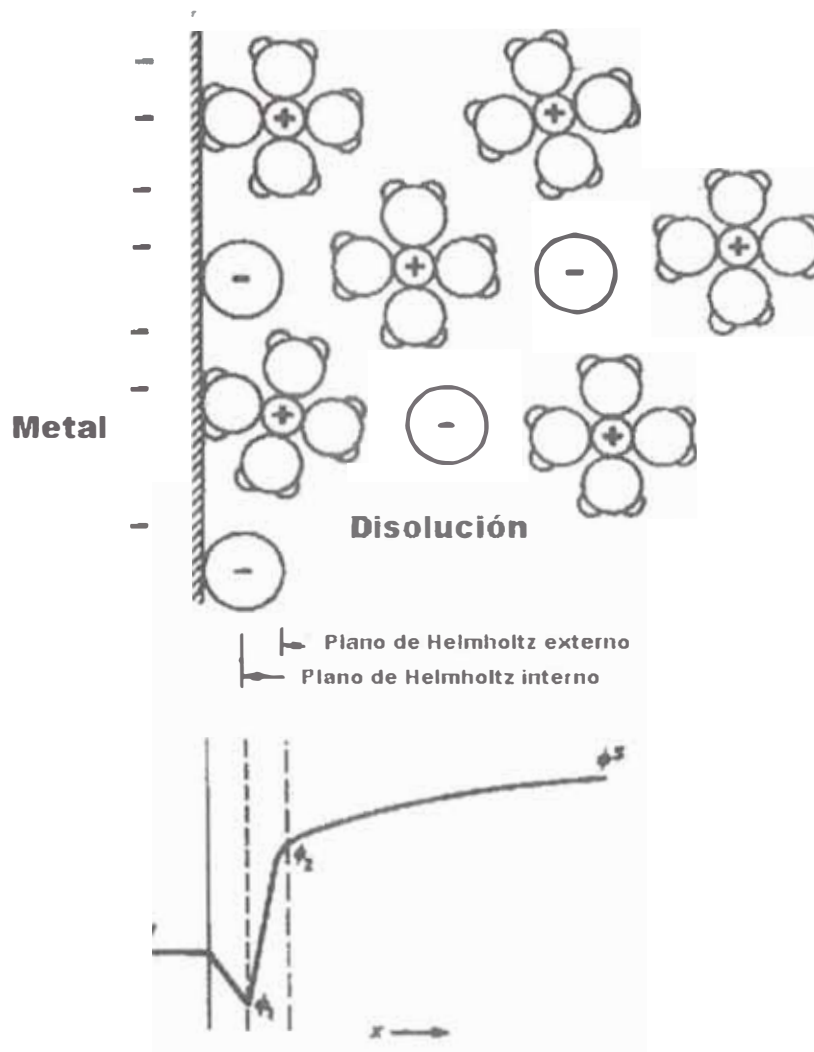


Fig. 7 Adsorción por contacto de aniones con el mismo tipo de carga que la superficie del metal desplazando parcialmente las moléculas de agua

## **1.6 MECANISMO DE ELECTROCRISTALIZACION DE METALES**

El proceso de electrocristalización cubre la etapa de descarga de un ion metálico solvatado desde el seno de la solución hasta su incorporación al electrodo como parte de la red cristalina. [7]

Como parte del proceso se considera las siguientes etapas:

- Transporte del ion solvatado desde el seno de la disolución hasta la interfase
- Reacción de transferencia electrónica de reducción con desolvatación parcial
- Desplazamiento del adión a la posición más activa para su incorporación a la red cristalina

Las dos últimas etapas no necesariamente se producen en el orden descrito, existe alguna probabilidad, que antes de electronizar alcance la posición de crecimiento y se incorpore casi directamente sobre ella.

Luego de la formación del adión o adátomo este se desplazará sobre la superficie en un proceso secuente de desolvatación ubicándose en las posiciones energéticamente más favorables para terminar incorporándose definitivamente en la red cristalina.

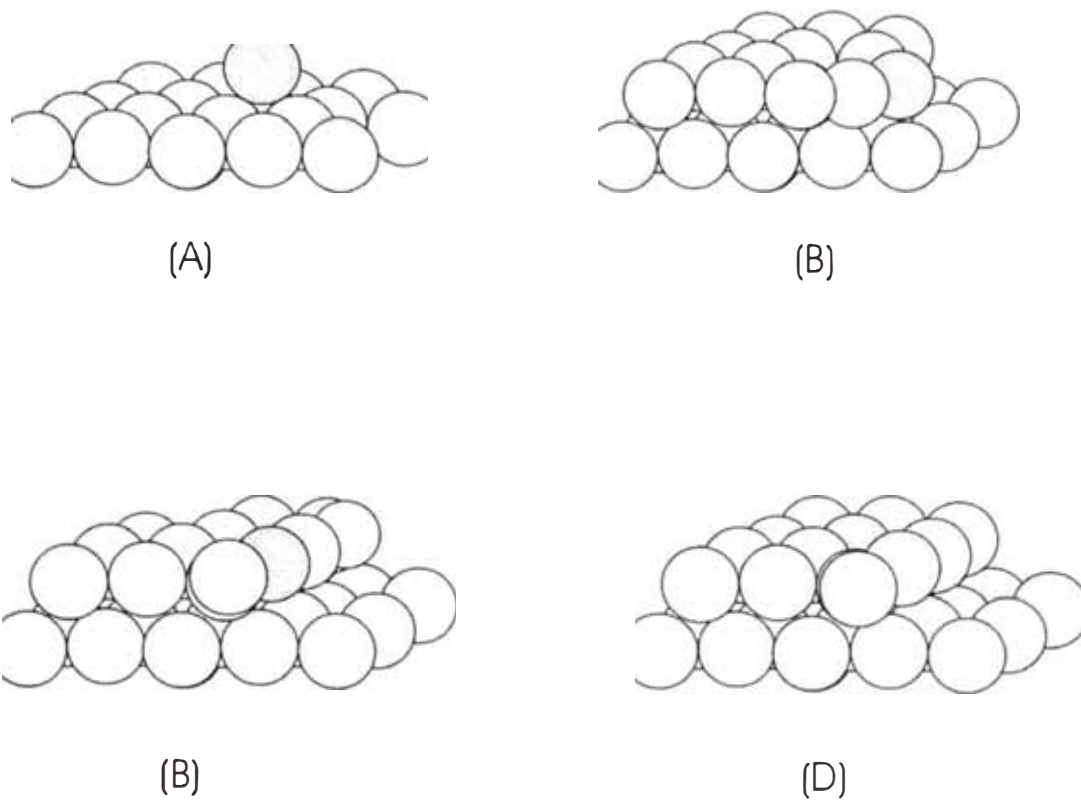


Fig. 8 Desolvatación de un adión metálico en un proceso de incorporación a la red metálica  
 A) ubicación del adión sobre una superficie plana B) Desplazamiento del adión a un recodo o ángulo de escalón C) Ubicación del adión en un hueco de un escalón D) ubicación en un agujero del plano de una red cristalina

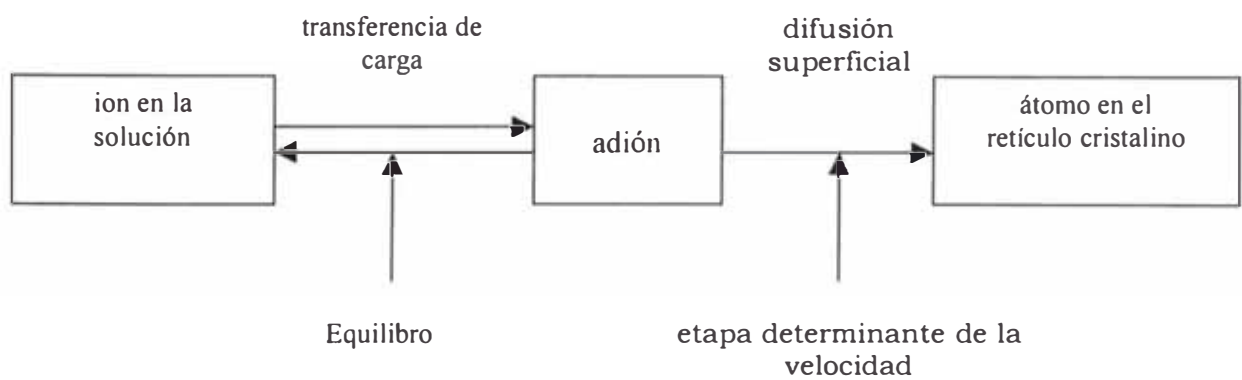


Fig. 9 Diagrama de flujo del proceso de incorporación de un ion a una posición de la red cristalina.



## **CAPITULO II**

### **FUNDAMENTOS DE LOS METODOS ELECTROQUIMICOS PARA EL ESTUDIO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION**

La corrosión se define como<sup>3</sup> "La reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal, y su medio ambiente de tal manera que se produce un deterioro entre del material y sus propiedades"

Cuando existe corrosión electroquímica, los electrones liberados en la oxidación son consumidos simultáneamente en una reacción de reducción formándose de esta manera microceldas galvánicas con un potencial definido a las condiciones de pH y temperatura, los diagramas de Pourbaix sirven de referencia para este tipo de estudios. Sin embargo el aspecto termodinámico no es suficiente, un aspecto de mayor importancia es el estudio de la velocidad de corrosión, su evaluación es imprescindible para la estimación de la vida útil de metales y aleaciones. El método electroquímico ha proporcionado una herramienta exacta y rápida basada en la teoría del potencial mixto y la aplicación de las leyes de FÁRADAY.

---

<sup>3</sup> Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing ASTM G15-99

## 2.1 LA ECUACIÓN DE BUTLER-VOLMER, ECUACIÓN FUNDAMENTAL DE LA ELECTROQUÍMICA: MÉTODOS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN

La ecuación de Butler -Volmer define la relación de la diferencia de potencial y densidad de corriente a través de una interfase [8].

$$i = i_0 \left[ e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT} \right] \quad [\text{Ec. 16}]$$

siendo el gráfico de la ecuación

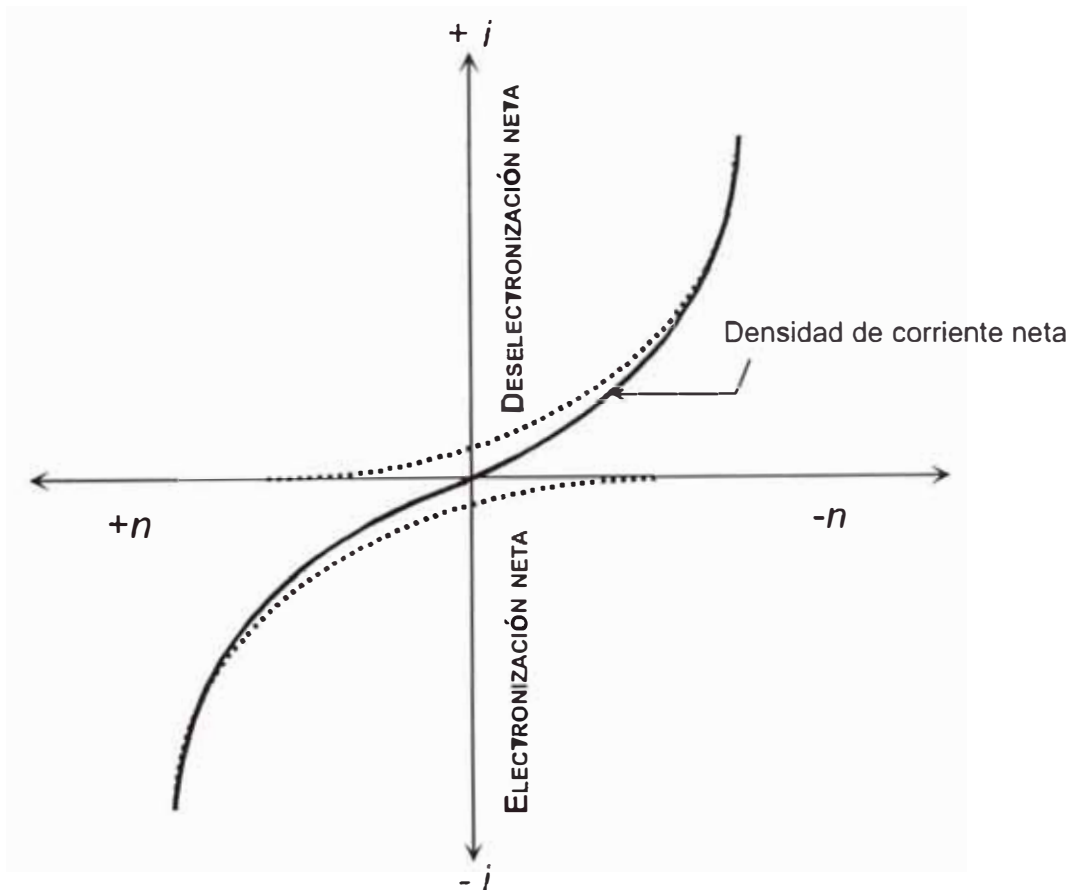


Fig. 10 Representación de la ecuación de Butler-Volmer, densidad de corriente en campo bajo y alto

## 2.2 APROXIMACIÓN PARA CAMPOS ALTOS: ECUACIÓN DE TAFEL

Para campos altos o valores de  $n$  grandes mayores de 120 mV la corriente  $\bar{i} \gg i$ , En consecuencia la  $\bar{i}$  se hace muy pequeña, por lo tanto despreciable y se puede considerar la siguiente aproximación válida para valores negativos o de electronización en referencia a la región de equilibrio.

$$i \cong i_o e^{(1-\beta)Fn/RT} \quad [\text{Ec. 17}]$$

en forma logarítmica

$$n = -\frac{2,303RT}{(1-\beta)F} \log i_o + \frac{2,303RT}{(1-\beta)F} \log i \quad [\text{Ec. 18}]$$

$$\text{En forma general; } n = a + b \log i \quad [\text{Ec. 19}]$$

donde las pendientes anódicas y catódicas respectivamente son:

$$b_a = \frac{2,3RT}{nF} \quad [\text{Ec. 20}]$$

$$b_c = \frac{-2,3RT}{nF} \quad [\text{Ec. 21}]$$

Esta ecuación es conocida como la ecuación de Tafel y es lineal cuando se realiza una gráfica  $n$  vs.  $\log i$

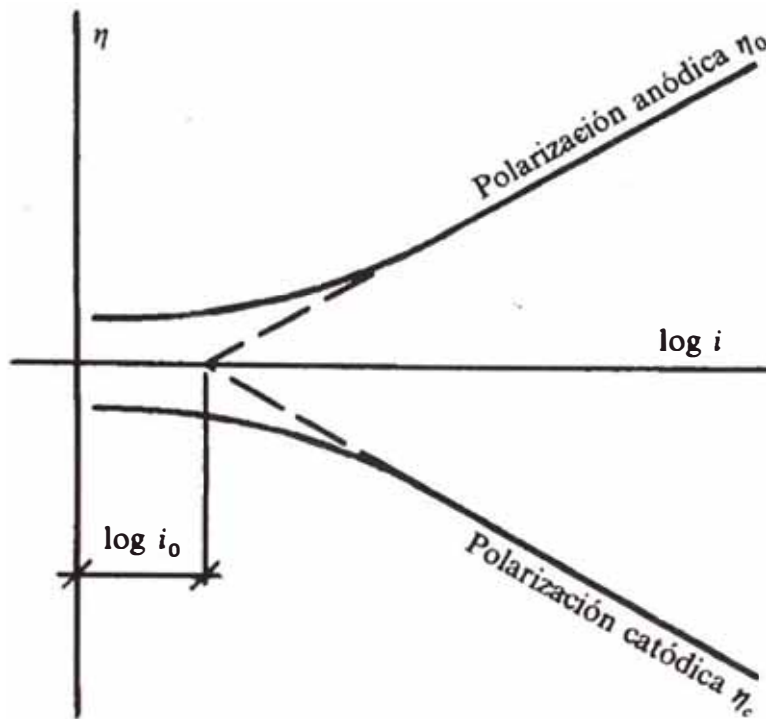


Fig. 11 Gráfico del método de intersección de las curvas de Tafel para medición de la velocidad de corrosión mediante la determinación del valor de  $i_{curr}$   $i_0$

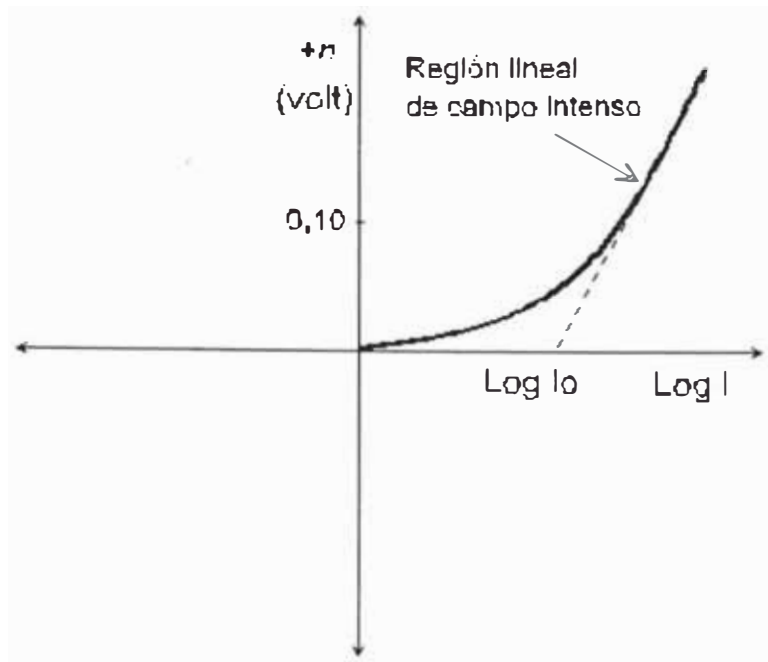


Fig 12 Diagrama potencial de polarización ( $\eta$ ) vs.  $\log i$ , para la rama anódica, la linealidad correspondiente para campo intenso es definida por la ecuación de Tafel

La aplicación de las curvas de Tafel en los estudios de corrosión se deriva del fundamento de la teoría del potencial mixto, es decir, se considera que las reacciones de oxidación y reducción son independientes, de tal manera que al imponerse una corriente cada vez más anódica la alejará del equilibrio pudiendo desprejarse la reacción catódica y viceversa, la teoría permite que a través de un potencióstato se pueda obtener las dos ramas del comportamiento corrosivo de la muestra, finalmente, dado que la cantidad de electrones generados en la oxidación es consumida en la reducción debe existir un punto de equilibrio denominado  $i_{corr}$  y que es determinado por la intersección de las dos ramas.

Fig. 11 [9]

### 2.3 APROXIMACIÓN PARA CAMPOS DEBILES: EL METODO DE RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN (Rp)

Cuando los valores de sobretensión de una reacción electródica son pequeños, menores de 10 mV es posible simplificar la ecuación de Butler-Volmer

$$\frac{RT}{\beta F} \ln |n| \text{ ó } \frac{RT}{(1-\beta)F} \ln |n| \quad [\text{Ec. 22}]$$

Sobre la base de esta aproximación, desarrollando los términos exponenciales y conservando solo los dos primeros miembros del desarrollo de cada término de la serie exponencial se obtiene la siguiente ecuación:

$$i \cong i_o \left[ \frac{(1-\beta)Fn}{RT} + \frac{\beta Fn}{RT} \right] \quad [\text{Ec. 23}]$$

$$i \sim \frac{i_o Fn}{RT} \quad [\text{Ec. 24}]$$

Una ecuación lineal.

En 1957 Stern y Geary desarrollaron estos conceptos para aplicarlos a casos especiales de mediciones de la corrosión.

Considerando las pendientes de Tafel y aplicándolos a la Ec. 24, tenemos:

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3 \left( \frac{1}{b_a} + \frac{1}{b_c} \right)} \frac{di_t}{dn} \quad [\text{Ec. 25}]$$

$$i_{\text{coor}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{di_t}{dn} \quad [\text{Ec. 26}]$$

para mayor simplicidad

$$i_{\text{coor}} = B \frac{\Delta i_t}{\Delta n} \quad [\text{Ec. 27}]$$

$$i_{\text{coor}} = \frac{B}{R_p} \quad [\text{Ec. 28}]$$

donde:

$B$  = constante de Stern varía entre límites estrechos y puede deducirse de las pendientes de Tafel o de información bibliográfica

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad [\text{Ec. 29}]$$

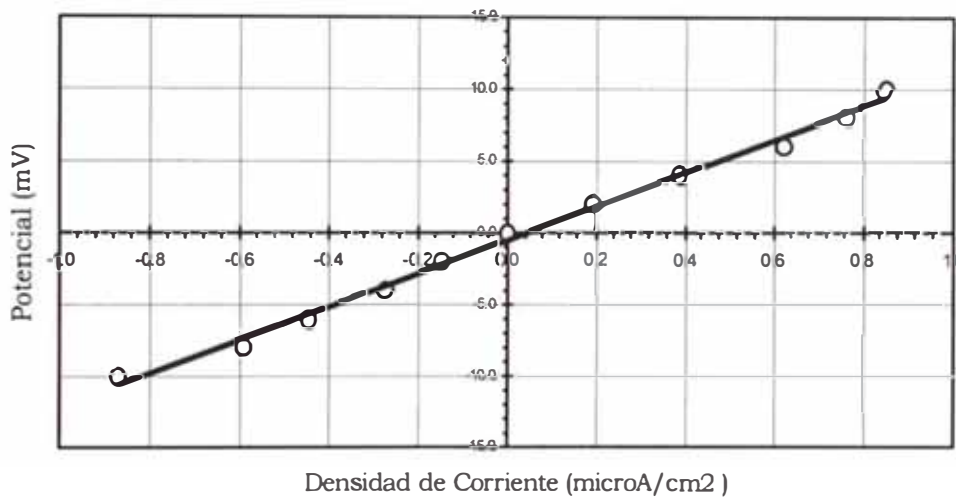


Fig. 13 Línea de polarización para la determinación de valores de  $R_p$

## **CAPITULO III**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 METODOLOGIA Y OBJETIVOS**

**3.1.1 Objetivos:** El trabajo experimental se propone alcanzar los siguientes objetivos:

- Establecer la función del hipofosfito de sodio como iniciador del proceso de reducción y la determinación del potencial requerido de inicio del proceso autocatalítico para el sustrato de cobre y explicar los fundamentos fisicoquímicos implicados
- Obtener depósitos de Ni-P, definiendo las condiciones de operación del sistema
- Estudiar y explicar la influencia del ion fluoborato en las características de los depósitos de Ni-P

#### **3.1.2 Metodología:**

- Se establecerá las condiciones de la activación del sustrato de cobre definiendo el potencial y temperatura
- Se estudiarán formulaciones de solución autocatalítica de níquel de acuerdo a sus rangos de pH,
- Se determinará los parámetros óptimos de temperatura y pH como condiciones de operación para la obtención de recubrimientos aceptables en soluciones estables<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Estabilidad: Se define como la capacidad de la solución de no descomponerse en el transcurso del proceso hasta un número determinado de ciclos



- Caracterización de los depósitos logrados en las condiciones previamente definidas
- Estudio de la incidencia del ion fluoborato en la obtención de depósitos de Ni-P y evaluación de sus propiedades comparándolo respecto a los obtenidos en la formulación básica

## **3.2 EQUIPOS MATERIALES Y REACTIVOS**

### **3.2.1 Equipos**

TABLA 1: EQUIPOS UTILIZADOS

#### **MATERIAL**

Absorción Atómica SHIMADZU AA 6701F  
 Agitador Magnético Hot-plate CAT M6  
 Balanza Analítica ACCULAB V-1 mg  
 Balanza Analítica AINSWORTH 21N 0,1 mg  
 Balanza portátil OHAUS C305S  
 Bidestilador de Agua BARNSTEAD FISTREEM III  
 Difractómetro DRX PHILLIPS XPERT  
 Espectrofotómetro SHIMADZU UV-1201V  
 Estabilizador de voltaje –COLUZEEP  
 Fuente de corriente DC (1-15 V) HEATHKIT IP – 12  
 Horno 20-1300 C LINN HIGH THERM VMJK 135  
 Interface CASSY 5400  
 Microdurómetro TFICKERS BUEHLER 2001  
 Microscopio Electrónico HITACHI S-500  
 Microscopio Electrónico con analizador EDAX Hitahi S-3000N  
 Microscopio óptico Binocular CARL ZEISS JENA  
 Multímetro – 123 CIE  
 Multímetro – 3500T HC  
 pH-Meter HACH EC20 pH/ISE METER  
 Potenciómetro SCHOTT GERATE CG818  
 Potenciostato PINEINSTRUMENTS AFRDE5

### 3.2.2 Materiales

TABLA 2: MATERIALES UTILIZADOS

#### MATERIALES

Balón de Nitrógeno  
Bureta x 25 mL, Pyrex  
Capilar de Luggin  
Electrodo de Calomel saturado ACCUMET  
Electrodo de platino, Pt  
Embudo Buchner  
Fiola x 100 mL , Pyrex  
Kitasato x 1,0 L  
Mesa de pulido con plato giratorio a 60 r.p.m.  
Nuez y ganchos  
Papel esmeril diferentes grados 3M  
Papel filtro Wathman No 40  
Piceta x 500 mL  
Pinza  
Pipetas 1, 2, 5, 10, 50 mL, Pyrex  
Probeta x 25 mL, Pyrex  
Soporte Universal  
Termómetro 0-150 C BOECO  
Trompa de agua  
Tubos de ensayo, Pyrex  
Vasos de precipitado x 100 mL

### 3.2.3 Reactivos

TABLA 3: REACTIVOS UTILIZADOS

<b>Componentes</b>	<b>Formula</b>	<b>Pureza</b>	<b>Marca</b>
Acido cítrico	$C_6H_8O_7$	Q.P	Riedel de Haen
Acido acético	$CH_3COOH$	Q.P	MercK
Citrato de sodio	$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$	Q.P	Riedel de Haen
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3N$	Q.P	Riedel de Haen
Hipofosfito de sodio	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	Q.P	Riedel de Haen
Hidróxido de sodio	$NaOH$	Q.P	Riedel de Haen
Sulfato de níquel	$Ni_2SO_4 \cdot 6H_2O$	Q.P	Riedel de Haen
Acido Fluobórico	$HF$	Q.P	Carlo Erba
Carbonato de sodio		Técnico	
Metasilicato de sodio		Técnico	
Tripolifosfato de sodio		Técnico	
Agar-Agar		Q.P	Hopkin & William
Cloruro de potasio	$KCl$	Q.P	Carlo Erba
Cloruro de sodio	$NaCl$	Q.P	Mallinckrodt
Acido Perclórico	$HClO_4$	Q.P	J.T Baker
Acido Nítrico	$HNO_3$	Q.P	May&Baker
Acido Clorhídrico	$HCl$	Q.P	May&Baker
Amoníaco	$NH_3$	Q.P	Hopkin & William
Buffer Solución (PH 7,01 ; 4,01)			Hanna Instruments
Molibdato de Amonio	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	Q.P	Hopkin & William

### 3.3 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO EXPERIMENTAL

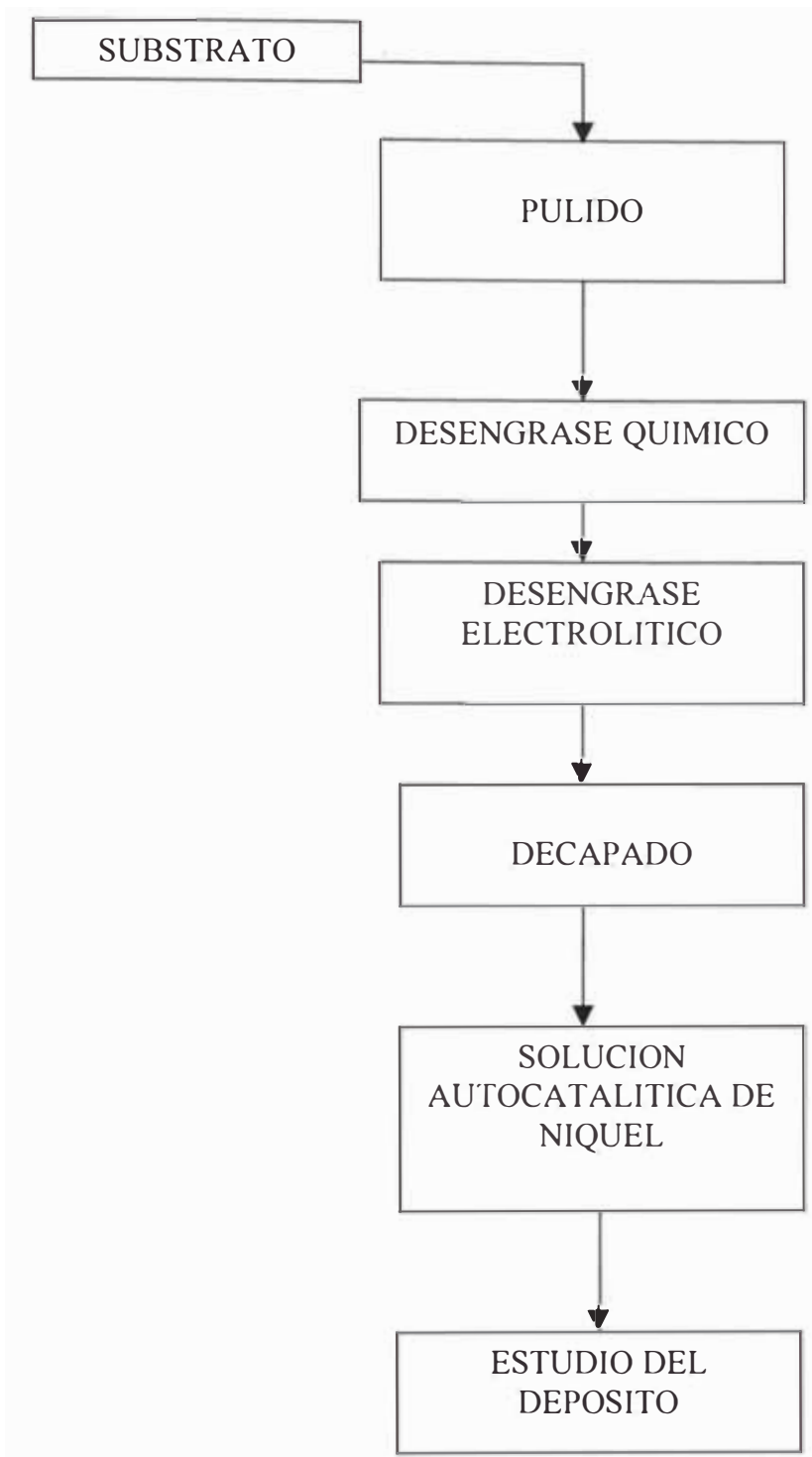


Fig. 14 Diagrama de flujo del proceso para la obtención de depósitos de Ni-P y el estudio de sus características

### **3.4 PREPARACION DE LA SUPERFICIE DEL SUBSTRATO Y ESTUDIO DEL PROCESO DE ACTIVACION**

Para el estudio se ha seleccionado dos clases de substratos:

- Substrato de cobre electrolítico
- Substrato de acero laminado

#### **3.4.1 Substrato de cobre electrolítico**

Se utilizó cobre tipo electrolítico, caracterizándolo mediante difractograma DRX (Ver, Anexo A-1). El cobre de este tipo, nos proporciona la confianza de contar con una superficie libre de poros evitando influenciar sobre las características del depósito, en cambio, los substratos de acero normalmente producen depósitos porosos, debido principalmente, al contenido de elementos no catalíticos en la aleación, entre otros carbón y manganeso, debiendo recurrirse a altos valores de espesor para cubrir los poros [10]. Por el contrario, el cobre produce depósitos con estructura continua sin problemas de porosidad. Sin embargo el cobre no es catalítico, no obstante, es posible activarlo mediante el uso de cualquiera de los siguientes métodos:

- Activado con cloruro de paladio
- Activado por inducción galvánica

En el presente trabajo se ha realizado el depósito activándolo por inducción galvánica con alambre de aluminio

Preparación de la superficie del substrato:

La necesidad de obtener depósitos adherentes y libre de rugosidad exige un pulido escrupuloso y la eliminación de sustancias extrañas de la superficie, por lo general, estas sustancias están constituidas por óxidos y grasas

Para este objetivo, se sigue los siguientes procedimientos:

Pulido de la superficie: La eliminación de irregularidades y alisamiento de la superficie se realiza por pulido mecánico. Se utilizó una mesa de pulido con plato giratorio en el cual se coloca papel impregnado con abrasivos de carburo de silicio, con la siguiente secuencia granulométrica:

220, 360, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1500

El pulido final, acabado al “espejo” se realizó utilizando abrasivo de óxido de cromo (III), con 0,5  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula

Decapado (desoxidado): Se utiliza ácido clorhídrico 1:1 a temperatura ambiente y un tiempo de inmersión de 30 s, los óxidos son atacados rápidamente en esta solución, en tanto el metal lo hace a una velocidad bastante lenta lo que garantiza que el metal base no sufrirá deterioro superficial.

Desengrase electrolítico: El sistema está diseñado para remover las grasas de la superficie por acción química y mecánica. Está constituido por una solución electrolítica fuertemente alcalina el cual provee alta conductividad a la solución y la alcalinidad necesaria para saponificar las grasas desprendidas de la superficie.

Al aplicar un potencial por encima del potencial de descomposición del agua ocurrirá las siguientes reacciones en los electrodos, el substrato se coloca en el cátodo.

Cátodo



Anodo



La fuerza mecánica asociada a la diferencia de densidades del hidrógeno generado y el líquido circundante en el cátodo proporciona la fuerza necesaria para el desprendimiento de las grasas y partículas adheridas a la superficie. Sin embargo, para optimizar el funcionamiento de la solución limpiadora la solución debe contener un complejante metálico con el objeto de eliminar la posibilidad de codeposición de metales disueltos y un depresor de la tensión superficial con el objeto de penetrar más fácilmente en los poros del sustrato mejorando la acción limpiadora. En la tabla 04 se muestra los componentes y condiciones de operación utilizadas en el desengrase electrolítico.

TABLA 4  
FORMULACIONES PARA EL DESENGRASE ELECTROLITICO DE  
SUBSTRATOS DE ACERO Y COBRE

<b>Composición (g/L)<sup>5</sup></b>	<b>Acero</b>	<b>Cobre</b>
Hidróxido de sodio	50	12
Carbonato de sodio	24	14
Metasilicato de sodio	20	15
Tripolifosfato de sodio	5	6
<u>Operación</u>		
densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	5-15	1-5
Temperatura °C	77-93	71-82

---

<sup>5</sup> J.Glayman , Galvanotecnia 2da. Edición Edit. Monteso pag. 80



Fig. 15 Substrato de cobre pulido

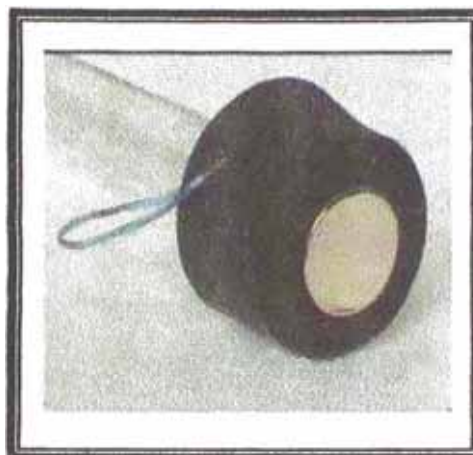


Fig. 16 Substrato encapsulado en polímero de nitrilo para la deposición

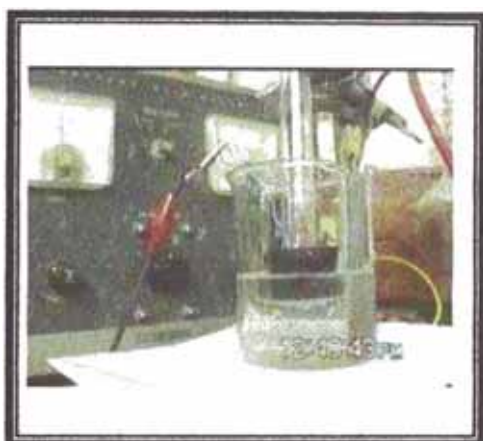


Fig. 17 Desengrase electrolítico del substrato



Fig. 18 Instalación de la celda para la deposición de Ni-P

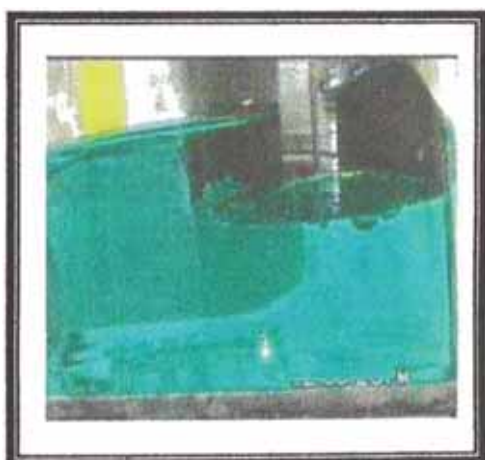


Fig. 19 Substrato de cobre sumergido en la solución autocatalítica de níquel



Fig. 20 Substrato de cobre con depósito de Ni-P



### **3.4.2 Activación del sustrato de cobre:**

Estudio de la temperatura de activación por el método de Potencial de circuito abierto

Se ha estudiado la temperatura de activación utilizando una lámina de cobre de 2 x 2 cm, sumergido en la solución de níquel autocatalítico a 65 °C, 70 °C, 75 °C respectivamente activándolo por el método de impulso galvánico (Fig. 21). El procedimiento se resume en los siguientes pasos:

1. Se instala el sistema sobre un agitador magnético a 500 r.p.m. con plato de calentamiento y control de temperatura.
2. Se fija la temperatura de la solución en el rango de  $\pm 0,6$  °C
3. Se sumerge el sustrato de cobre y se deja temperar por 1 minuto
4. Se prepara un alambre de aluminio al 99,99 % de 1,0 mm de diámetro sumergiéndola antes del contacto en una solución al 10% de hidróxido de sodio; la finalidad es remover la capa cerámica de óxido de aluminio (La formación de óxido es espontánea y rápida por lo que es imprescindible realizar el contacto en forma inmediata)
5. Se contacta la lamina de cobre con el alambre de aluminio y se deja 05 segundos para luego retirarlo.
6. Las mediciones del Potencial de circuito abierto se registran en función al tiempo para determinar el inicio del proceso y su continuación en forma autosostenida.

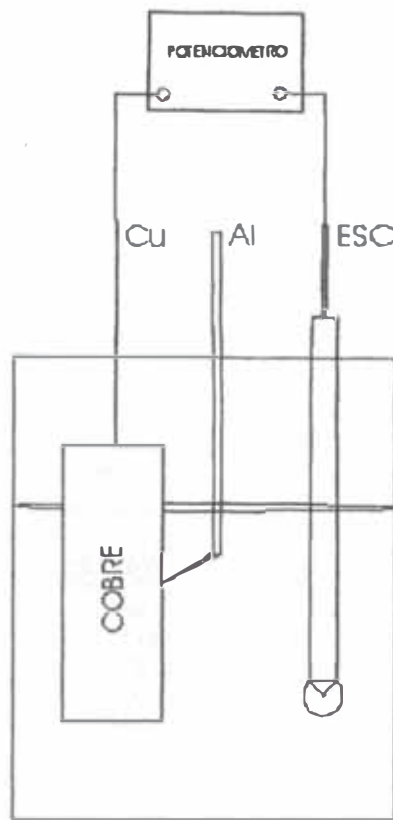


Fig. 21 Diseño de la celda para la deposición de Ni-P sobre sustrato de cobre por impulso galvánico y medición simultánea del potencial



(a)



(b)

Fig 22 a) Celda de medición voltamperométrica de tres electrodos b) Sistema de medición electroquímica para voltamperometría incluyendo potencióstato, voltímetros y celda

La Fig. 23, representa las mediciones realizadas a tres temperaturas diferentes. Se utilizó un electrodo de calomel, registrando la medición a través de un potenciómetro de alta impedancia, la temperatura aceptada como inicio de la reacción continua es a 75 °C.

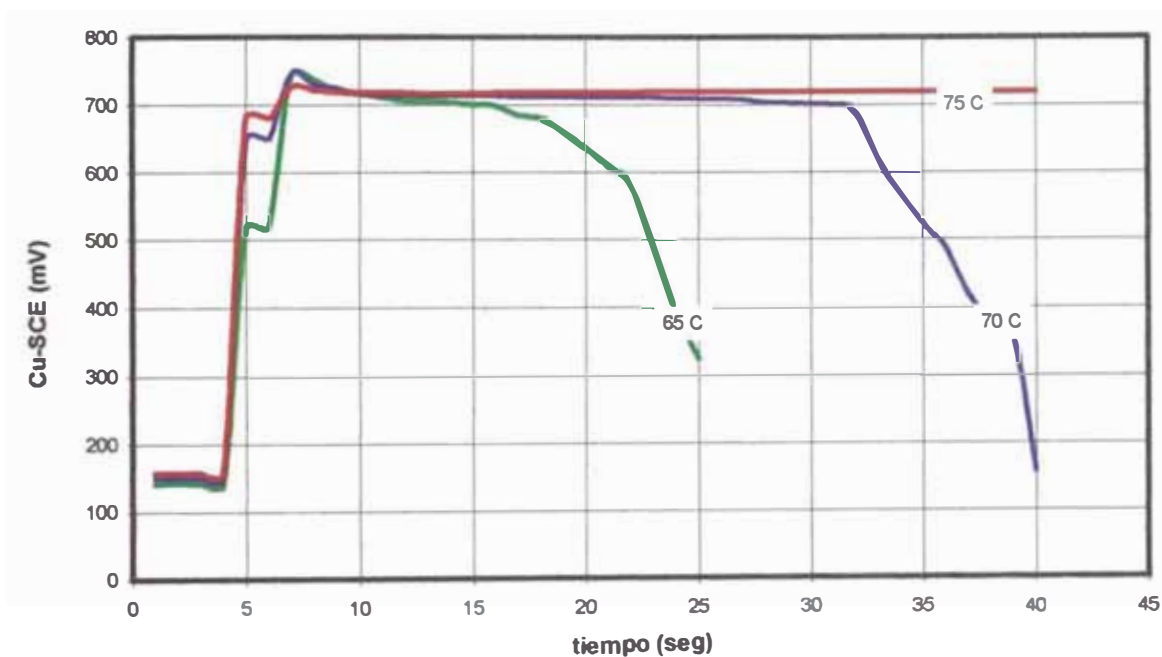


Fig. 23 Determinación de la temperatura de activación del substrato de cobre en solución de níquel autocatalítico a diferentes temperaturas

El gráfico muestra que a 75 °C, después de la interrupción del contacto de aluminio, el potencial se mantiene constante indicando que el proceso de deposición metálica es continuo incrementándose la cantidad de partículas depositadas en función al tiempo. Por otro lado, a temperaturas menores de 75 °C, existe una corta fase de activación debido al impulso galvánico o potencial adicional proporcionado por el contacto con aluminio, esto se demuestra por la considerable cantidad de Ni-P encontrada en las probetas, sin embargo esta condición es imposible de sostener debido a que la temperatura no resulta suficiente para mantener la activación de las partículas Ni-P recientemente generadas, dando lugar a la caída del potencial a medida que las partículas se van desactivando.

La diferencia existente entre la interrupción del contacto y el inicio de caída de potencial para las curvas a 65 °C y 70 °C es coherente con la interpretación dada, debido a que a mayor temperatura la velocidad de depósito es mayor y para el mismo tiempo de contacto (5 segundos), existe mayor cantidad de partículas de Ni-P formado en el substrato, de esta manera, el tiempo necesario para la desactivación es mayor para el de mayor temperatura.

Estudio del potencial de inicio de la reacción por voltamperometría

El siguiente estudio se ha realizado utilizando tres tipos de soluciones:

Soluc. A – Electrolito soporte + hipofosfito de sodio

Soluc. B – Solución de deposición química sin hipofosfito de sodio

Soluc. C = Solución de deposición química

PH : 5,0

Temperatura = 25 °C

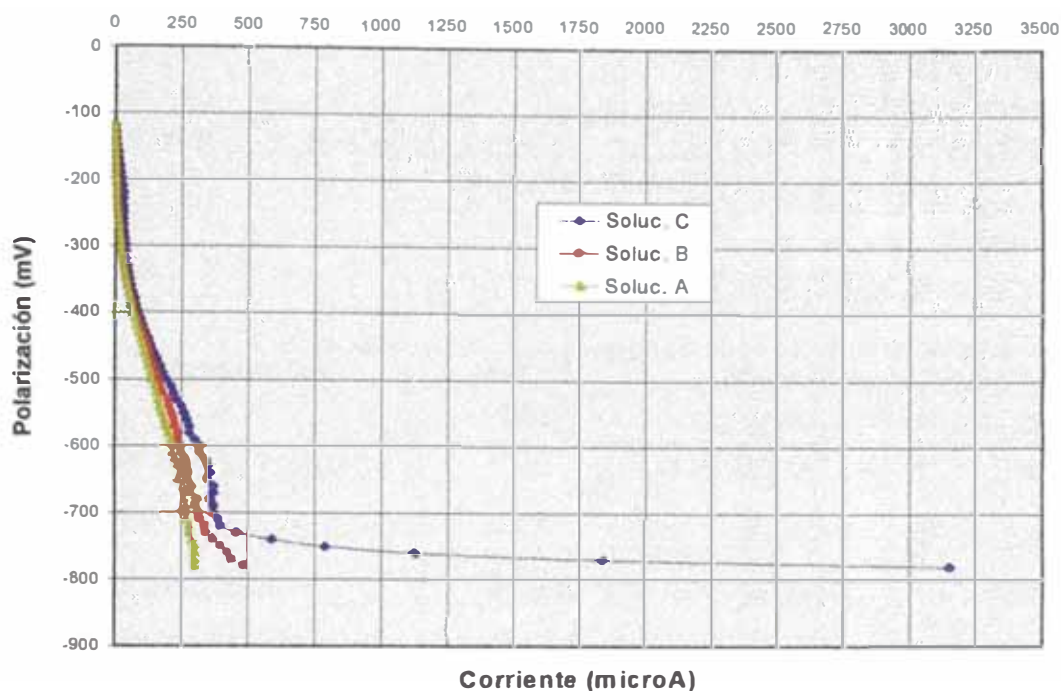


Fig 24 Voltamperometría catódica: 1 mV/s de velocidad de barrido y 25 °C sobre sustrato de cobre en diferentes soluciones de acuerdo a la Tabla 5

Velocidad de barrido = 1 mV/s

Sustrato = Cobre electrolítico

Area de la superficie = 0,282 cm<sup>2</sup>

Potencial de reposo = 120 mV

Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 5 minutos antes del inicio de la medición y se mantiene durante toda la toma de datos.

Las soluciones fueron constantemente homogenizadas mediante agitación magnética a 500 r.p.m. obteniéndose el gráfico de la Fig. 24

TABLA 5  
COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES UTILIZADAS PARA LAS MEDICIONES DE  
VOLTAMPEROMETRIA

<b>Componentes</b>	<b>Sol. A</b>	<b>Sol. B</b>	<b>Sol. C</b>
	<b>g/L</b>	<b>g/L</b>	<b>g/L</b>
Sulfato de Níquel	x	26,27	26,27
Acido Acético	24,97	24,97	24,97
Acido cítrico	24,02	24,02	24,02
Hipofosfito de sodio	19,35	x	19,35

Observaciones: El rápido incremento del valor de corriente para la curva de la *solución C*, a partir del potencial catódico de 720 mV indica el inicio de un proceso faradayco o de transferencia electrónica, correspondiendo a la deposición de Ni-P, tal como se ha podido observar visualmente por el deposito formado y por el incremento de peso registrado en la probeta. Este punto se conoce como potencial de descomposición. El hecho de que la *solución B* no muestre deposición a este valor de potencial define la función del hipofosfito como un agente reductor y es a través de este componente que se inicia el proceso de deposición corroborándose el mecanismo de reacción señalado en las Ec. 10 a Ec. 13.

Por otro lado, si comparamos el valor de potencial de descomposición obtenido por voltamperometría (Fig. 24), resulta coherente con el valor obtenido por el método de Potencial de circuito abierto determinado para la deposición continua a 75 °C

Esta coincidencia de valores de potencial para dos métodos de activación: El primero, mediante energía térmica y el segundo, por aplicación de energía eléctrica externa se puede atribuir a que el mecanismo de reacción es el mismo, es decir el proceso se inicia con la adsorción de moléculas de hipofosfito sobre la superficie del substrato. Esta adsorción puede lograrse independientemente de la temperatura, a condición de que exista el suficiente potencial. En un caso se logra por impulso galvánico mediante contacto con aluminio (se puede observar las coincidencias del pico para las tres temperaturas) y otra por corriente eléctrica externa, como en el caso de voltamperometría.

El hecho que en el método de activación por impulso galvánico el potencial no se mantenga a temperaturas menores de 75 °C, se puede explicar debido a que una vez interrumpido el contacto de aluminio el potencial toma valores propios de las partículas de Ni-P recientemente depositadas; los cuales a temperatura menor de 75 °C no muestra condición activa, entrando en un proceso de desactivación masiva.

La ecuación de Arrhenius referido a la activación del complejo activado clarifica mejor este fenómeno:

$$K = K_0 e^{-E_a / RT} \quad [\text{Ec.32}]$$

donde

$K$ : velocidad de reacción

$K_0$ = frecuencia de choques moleculares

$E_a$ = Energía de activación

$T$ = temperatura

$R$ = constante universal de los gases

De acuerdo a ello, la fracción  $e^{-E_a / RT}$  es sensible al cambio de temperatura y el valor de la  $-E_a$  necesaria para la reacción es

satisfecha al elevar la temperatura, de no reunir esta condición no existirá activación.

### 3.4.3 Activación del sustrato de acero

El acero utilizado es de tipo comercial fabricado por Sider Perú S.A el cual fue analizado por el método de espectroscopia de emisión basada en fuente arco, equipo ARL - 1600, reportándose el siguiente resultado:

TABLA 6  
RESULTADOS DE ANALISIS DE ACERO COMERCIAL DE SIDER PERU

<b>Fe<sub>t</sub></b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Sn</b>	<b>V</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>Ti</b>	<b>C</b>
99.459	.346	.055	.017	.007	0	.002	0	.023	.001	0	0,04

Se utilizó probetas circulares de 2 cm<sup>2</sup> de área y 0,4 cm<sup>2</sup> de espesor. Básicamente, el procedimiento de preparación del sustrato es el mismo que para el cobre. El decapado es realizado utilizando una solución 1:1 de HCl, la reacción implicada en el decapado es

Reacción :



El desengrase de las probetas se realiza empleando la formulación de la tabla 4

Activación del sustrato de acero

A diferencia del material de cobre, el sustrato de acero es considerado como de naturaleza catalítica, para alcanzar el valor de potencial mínimo necesario para iniciar el proceso solo se requiere elevar la temperatura de la solución autocatalítica de níquel a cierto valor, A partir del cual se inicia el intercambio de electrones.



Se ha realizado un estudio de la temperatura de inicio de reacción por el método de Potencial de circuito abierto, para el cual se ha utilizado como electrodo de referencia calomel y un potenciómetro

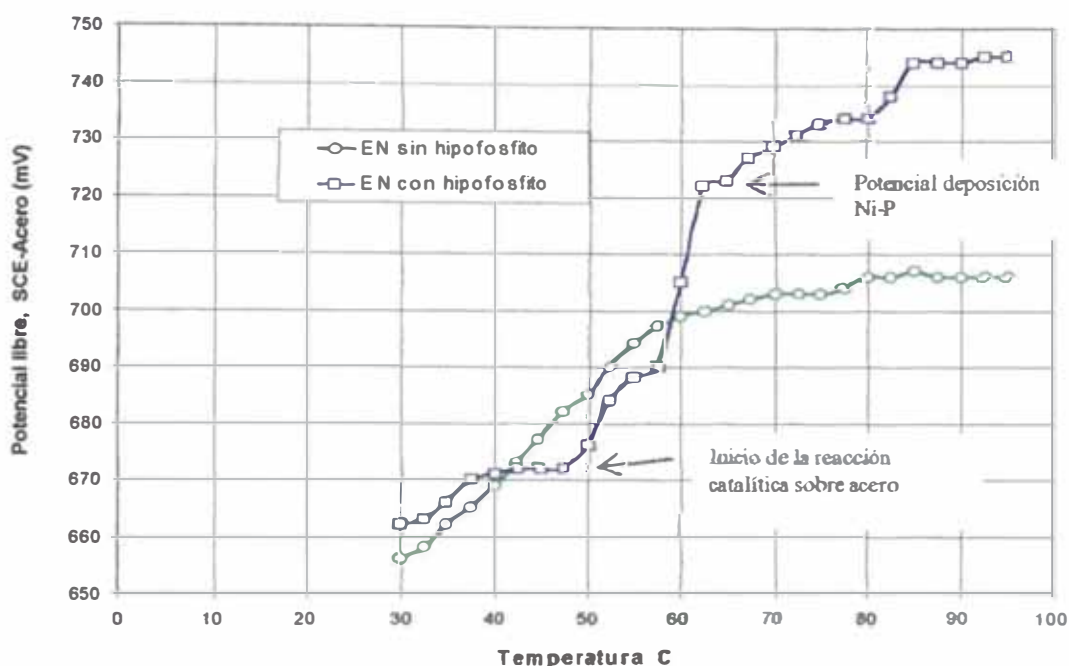


Fig. 25 Perfil comparativo del incremento de potencial en función de la temperatura para sustrato de acero en soluciones con y sin hipofosfito, razón de incremento, 2 °C/min

de alta impedancia. La temperatura ha sido incrementada a una velocidad promedio de 2 °C por minuto manteniendo agitación continua a razón de 500 r.p.m. Según la Fig. 25 la reacción se inicia a 50 °C y 673 mV de potencial, la reacción es observable por la aparición de burbujas de hidrógeno en la superficie del sustrato, un posterior calentamiento acelera proporcionalmente la reacción hasta alcanzar un punto en el cual el depósito de Ni-P toma control de la reacción, estabilizándose a 745 mV, nótese que este valor coincide con los valores obtenidos por el método de potencial de circuito

abierto (Fig. 23) y voltamperometría (Fig. 24) realizados para sustratos de cobre. Según el gráfico, es posible deducir la función del hipofosfito como iniciador del proceso de reducción debido a que en su ausencia, no existe reacción sobre la superficie del sustrato.

### **3.5 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE DEPOSICIÓN CATALÍTICA**

Mediante el siguiente estudio se determinó el orden de la reacción para el proceso catalítico, el cual será de utilidad para evaluar la modificación de la velocidad de reacción. El modelo cinético de la reacción será de importancia para la estimación de la velocidad de crecimiento del depósito de acuerdo a las diferentes condiciones utilizadas en el estudio.

#### Procedimiento experimental

Considerando las reacciones químicas descritas para el proceso autocatalítico se fijaron las siguientes condiciones de trabajo:

- El valor del pH de la solución se mantuvo entre  $5,0 \pm 0,1$  controlando así los productos de la reacción
- La temperatura de reacción se fijó a  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Durante todo el experimento se mantuvo la solución agitada a razón de 500 r.p.m.
- Se utilizaron láminas de cobre de  $8\text{ cm}^2$  de área superficial

TABLA 7  
PESO DE Ni-P OBTENIDO EN FUNCION AL TIEMPO DE DEPOSITO

<b>Wi (g)</b>	<b>Wf (g)</b>	<b>ΔW (g)</b>	<b>Tiempo (min.)</b>
0,859	0,866	0,007	10
0,881	0,900	0,019	20
0,876	0,904	0,028	30
0,963	0,999	0,036	40

Wi = peso inicial de la probeta

Wf = peso final de la probeta

ΔW = peso ganado por la probeta

#### RESULTADOS

$$\frac{\partial Ca}{\partial t} = kCa^n \quad [\text{Ec. 34}]$$

si n = 0 entonces

$$\Delta Ca = k\Delta t \quad [\text{Ec.35}]$$

La pendiente del gráfico resulta:

k = 0,93 mg/min.

En consecuencia el orden de la reacción es cero y es posible, por lo tanto, medir la velocidad del depósito por gravimetría en cualquier intervalo de tiempo

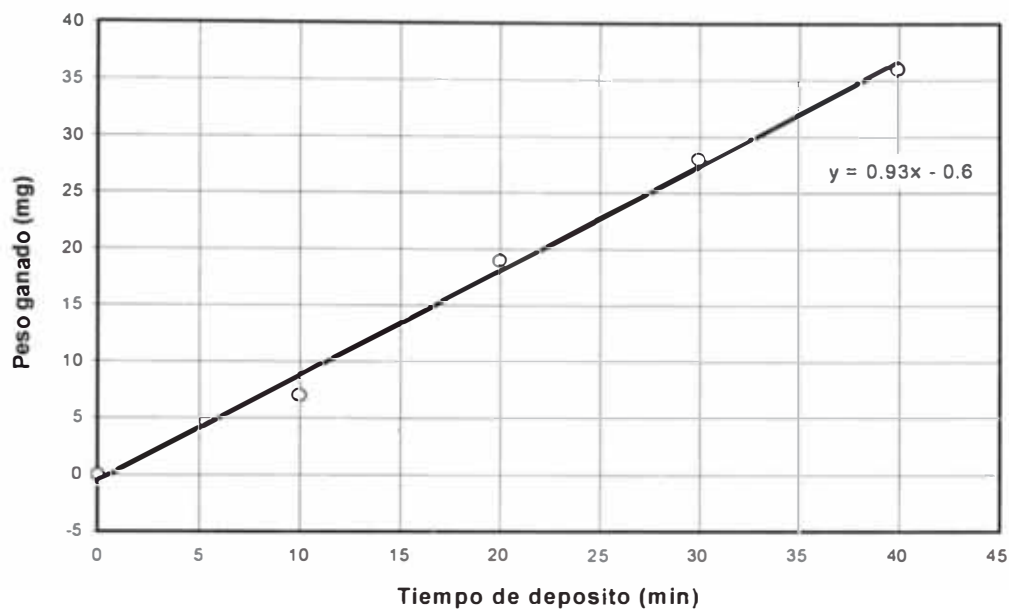


Fig. 26 Gráfico del incremento de peso en función al tiempo de deposición para el estudio de la cinética de reacción

### 3.6 SELECCIÓN DE LA FORMULACION BASE PARA LA DEPOSICION AUTOCATALITICA DE Ni-P Y DEFINICION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

#### 3.6.1. Prueba de selección de diferentes soluciones según el pH.

La importancia del pH sobre la estabilidad de la solución así como en la composición de la aleación y relacionado a ello las propiedades físicas y químicas nos orienta a realizar los primeros estudios clasificándolos según el rango de pH empleados.

#### Formulación de rango alcalino

TABLA 8  
FORMULACION Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UNA SOLUCION AUTOCATALITICA DE NIQUEL EN MEDIO BASICO

COMPONENTES	FORMULA	g/L
Sulfato de níquel	$Ni_2SO_4 \cdot 6H_2O$	26,27
Citrato de sodio	$C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$	24,97
Trietanolamina	$(HOCH_2CH_2)_3N$	2,66
Hipofosfito de sodio	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	19,35
CONDICIONES DE OPERACIÓN		
T		95 °C
pH		9,0

Características del depósito: Según la micrografía de la Fig. 27(a) el depósito resultante es altamente fracturado y poco adherente, mejores depósitos fueron obtenidos reemplazando trietanolamina por amoníaco, sin embargo su estudio se descartó por su alta volatilidad inestabilizando rápidamente la solución.

Formulación de rango ácido<sup>6</sup>

TABLA 9  
FORMULACION Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UNA SOLUCION  
AUTOCATALITICA DE NIQUEL EN MEDIO ACIDO (ANS)

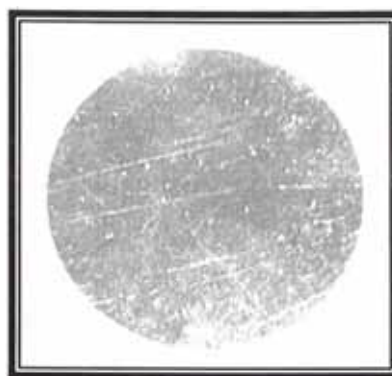
<b>COMPONENTES</b>	<b>FORMULA</b>	<b>g/L</b>
Sulfato de níquel	$\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,27
Acido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	24,02
Acido acético	$\text{CH}_3\text{COOH}$	26,60
Hipofosfito de sodio	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,35
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>		
T		85 °C
PH		5,0

Observaciones: Según la micrografía de la Fig. 27 (b), y las evaluaciones cualitativas realizadas el depósito resultante es adherente, uniforme y de aspecto semi-brillante, el pH de la solución sufrió una variación de 0,1 en el lapso de 45 minutos y se mantuvo estable debiéndose reponer solo agua perdida por evaporación.

<sup>6</sup> La formulación está basada en la norma ASTM 656-1 Tabla 2



(a)



(b)

Fig. 27 Comparación de depósitos de Ni-P (a) Depósito a partir de solución alcalina, ampliación 30X , película exfoliada no adherente b) Depósito a partir de solución ácida, ampliación 30X adherente y homogéneo

Se selecciona trabajar con soluciones de rango ácido debido a las siguientes ventajas:

Se obtiene depósitos sin rajaduras y homogéneos a pesar de la alta porosidad e incrustaciones

Las soluciones de pH ácido muestran bastante estabilidad después de terminado el depósito. Si se considera que la reacción autocatalítica para sustrato de acero se inicia aproximadamente a 50 °C de temperatura, un posterior enfriamiento de la solución permite inactivarla preservándola de la descomposición espontánea

El pH ácido permite mantener la superficie del sustrato activo preservándola de una probable formación de óxido pasivante.

TABLA 10  
DETERMINACION DE LOS RANGOS DE ACIDEZ ACEPTABLES DE LA SOLUCION  
BASE

<b>pH</b>	<b>CARACTERISTICAS DEL DEPOSITO</b>
2,0	No hubo depósito
3,0	No hubo depósito
4,0	Depósito tenue aislado
5,0	Deposito homoganeo semi-brillante
6,0	Depósito mate
7,0	Depósito con altas incrustaciones y enturbamiento de la solución

**Ensayo:** Se utilizó probetas de acero de 2 cm<sup>2</sup> de área circular y solución autocatalítica referida en la tabla 9 procesándose a 85 °C

**Observaciones:** Los resultados de la tabla 10 nos indican que los rangos aceptables de pH se encuentran entre 5,0 - 6,0

### **3.6.2 Ajuste de los parámetros de temperatura y pH con relación a las propiedades de los depósitos obtenidos en la solución autocatalítica base (Tabla 09)**

Se ha evaluado las propiedades de los depósitos obtenidos variando el pH y la temperatura de la solución en cada caso. Se ha utilizado substrato de cobre activándolo por el método de impulso galvánico con un tiempo de contacto de 05 segundos. Según los estudios de activación del substrato (Fig. 23) se ha definido que la temperatura de inicio de la reacción se encuentra a 75 °C, sin embargo se ha utilizado temperaturas más elevadas con el objeto de acelerar la reacción y disminuir el tiempo de depósito para un valor de espesor



de depósito > 10 μm. Los estudios de ajuste de parámetros se realizaron de acuerdo a la Tabla 11

TABLA 11 CUADRO DE MUESTRAS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

MUESTRA	pH	CONDICIONES DE OPERACIÓN	
		Temperatura (°C)	Tiempo de depósito (min)
EN-585	5,0	85	45
EN-595	5,0	95	45
EN-5585	5,5	85	45
EN-5595	5,5	95	45
EN-685	6,0	85	45
EN-695	6,0	95	25

Se medirán y evaluarán los siguientes parámetros:

- Velocidad de depósito
- Dureza
- Velocidad de corrosión

Velocidad de depósito: Se midieron por diferencia de peso de acuerdo a la cinética de la reacción aceptada como de orden cero (ver cap. 3.5)

$$velocidad = \frac{W_f - W_i}{A \cdot t} \quad [Ec. 36]$$

donde:

$W_f$ ,  $W_i$  = peso final e inicial respectivamente

A= área superficial del substrato empleado

t = tiempo en minutos

Dureza: Fue determinado en el Microdurómetro Buehler Micromet 20001, se utilizó 10 gramos de carga para depósitos con un promedio de espesor entre 10 a 15  $\mu\text{m}$ . y las medidas fueron reportadas en grados Vickers ( HV ).

Se utiliza la siguiente ecuación matemática para los cálculos respectivos:

$$HV = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad [\text{Ec. 37}]$$

donde :

$HV$ : dureza en grados Vickers

$F$ : carga en gramos

$d$ : promedio diagonal de la huella de indentación en  $\mu\text{m}$

Velocidad de corrosión: La velocidad de corrosión se ha evaluado por técnicas electroquímicas empleando como instrumental un Potenciostato PINEINSTRUMENTS AFRDES y un sistema de tres electrodos en el cual se ha utilizado como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado, considerado idealmente no polarizable. Se ha utilizado un capilar de Luggin para eliminar el factor de resistencia del electrolito con solución saturada de cloruro de potasio en agar-agar. Como contraelectrodo se ha empleado alambre de platino. Se ha empleado el método de resistencia de polarización ( $R_p$ ) según las recomendadas en la norma ASTM G-59-91, el cual se acondiciona para la evaluación de depósitos poco corrosibles, como es el caso de depósitos de aleaciones Ni-P. El método de intersección de las pendientes de Tafel recomendada en la norma ASTM G3-74, se utilizó para la determinación de la

constante  $B$  requerida para el cálculo de la velocidad de corrosión según la técnica  $R_p$ . De igual manera, el método de las pendientes de Tafel se ha utilizado para la determinación de la corrosividad de substratos de mayor velocidad de corrosión.

Cálculo de la constante de Stern-Geary ( $B$ ) para el depósito Ni-P: Se ha utilizado electrolito de cloruro de sodio al 5% desaereado con nitrógeno y homogenizado continuamente mediante agitador magnético y barra de magneto recubierto de teflón, en el transcurso de las mediciones se ha burbujeado continuamente nitrógeno con la finalidad de evitar la interferencia del oxígeno.

Equipo: Potenciostato Pine-instrument Modelo AFRDE5

Velocidad de barrido: 2 mV/s

Límite superior e inferior: + 300 mV

Área de depósito: 8 cm<sup>2</sup>

Área de medición de corrosividad: 0,282 cm<sup>2</sup>

Electrolito: Solución acuosa de NaCl 5%

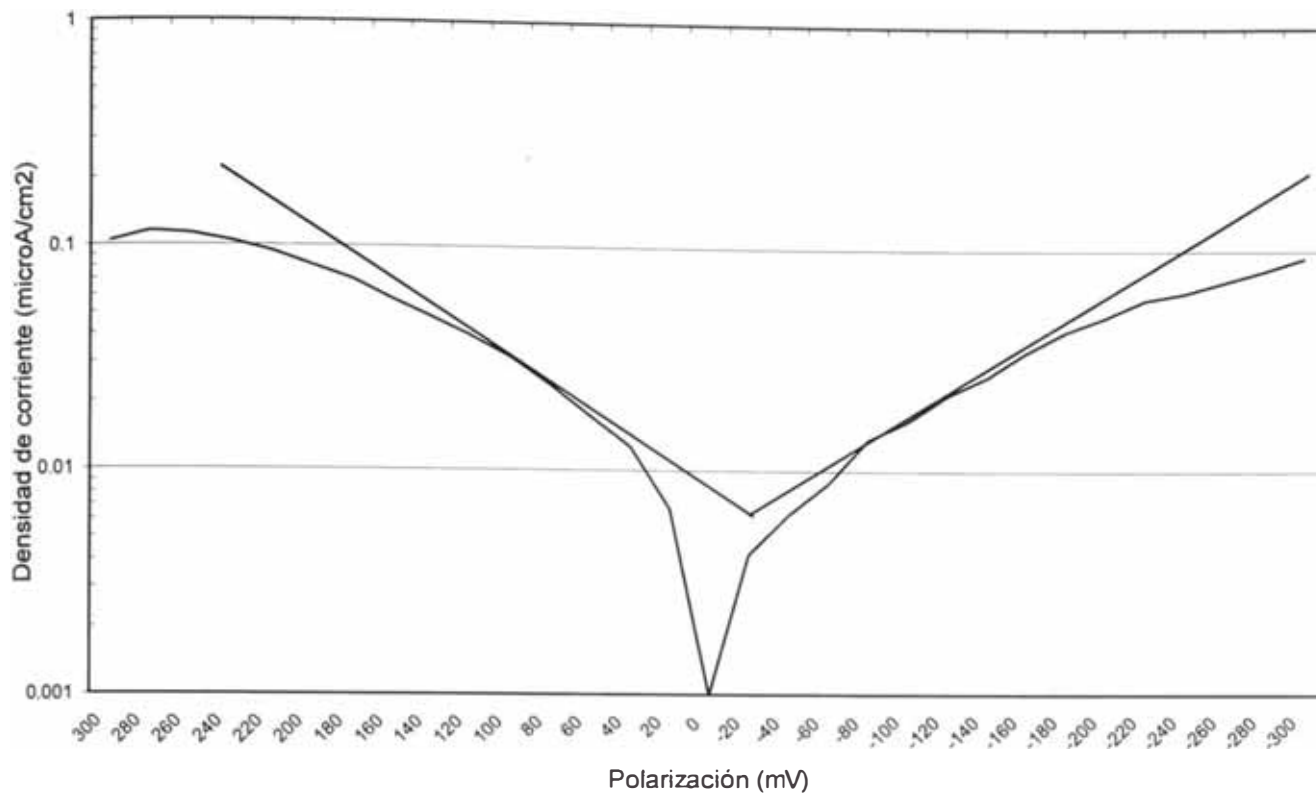


Fig. 28

Gráfico potencial corriente para la determinación de las pendientes de Tafel de depósitos Ni-P en electrolito de NaCl 5% desaerado con N<sub>2</sub>

Del gráfico se obtiene las pendientes:

$b_a = 245 \text{ mV}$ ,  $b_c = 215 \text{ mV}$

Reemplazando en la ecuación:

$$B = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3(b_a + b_c)} \quad [\text{Ec. 38}]$$

$$B = 49,79 \text{ mV} \quad [\text{Ec. 39}]$$

$$i_{\text{coor}} = \frac{B}{R_p} \quad [\text{Ec. 40}]$$

Medición de la velocidad de corrosión por el método de  $R_p$  de las muestras de la Tabla 11

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización ( $R_p$ )

MUESTRA: EN-585

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5  $\mu$ A / V

E (mV)	E-Ecorr (mV)	I (mV)	I (microAmp.)	i (microA/cm <sup>2</sup> )
329	10	51,0	0,255	0,904
327	8	39,8	0,199	0,706
325	6	33,2	0,166	0,589
323	4	14,8	0,074	0,262
321	2	5,8	0,029	0,103
319	0	0,0	0,000	0,000
317	-2	-15,0	-0,075	-0,266
315	-4	-27,0	-0,135	-0,479
313	-6	-39,0	-0,195	-0,691
311	-8	-45,0	-0,25	-0,798
309	-10	-60,0	-0,300	-1,064

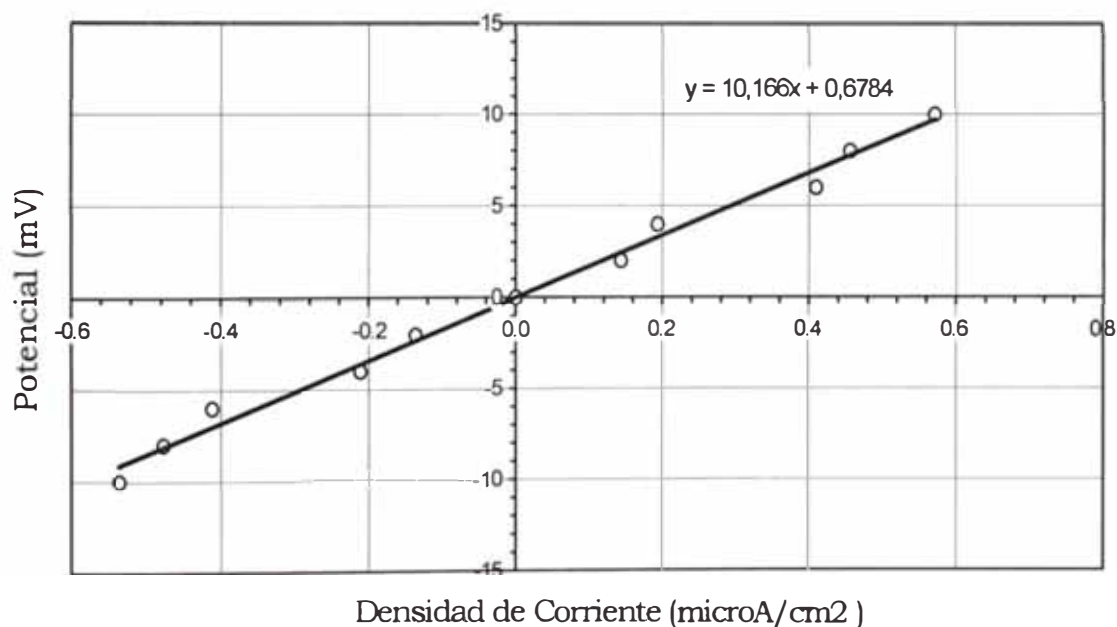


Fig.29 Gráfico  $R_p$  , depósito de Ni-P obtenido a pH 5,0 ; 85 °C

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: EN-595

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5  $\mu$ A/ V

E (mV)	E-Ecorr (mV)	I (mV)	I(microAmp)	i(microA/cm <sup>2</sup> )
289	10	49,7	0,249	0,881
287	8	43,5	0,218	0,771
285	6	31,5	0,158	0,559
283	4	21,6	0,108	0,383
281	2	13,8	0,069	0,245
279	0	0	0,000	0,000
277	-2	-5	-0,025	-0,089
275	-4	-18,9	-0,095	-0,335
273	-6	-25,9	-0,130	-0,459
271	-8	-33,3	-0,167	-0,590
269	-10	-44,1	-0,21	-0,782

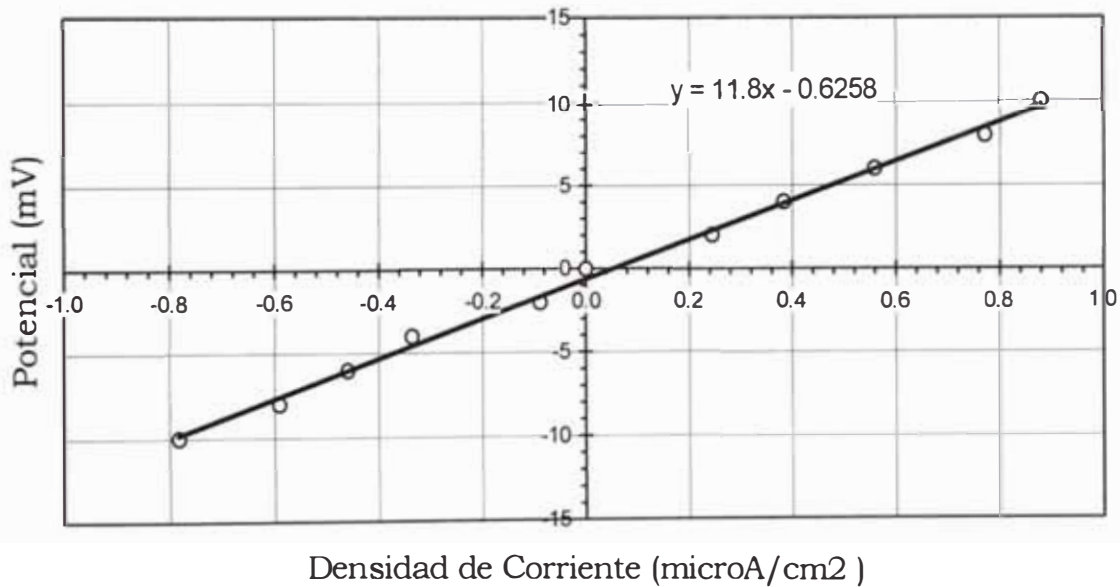


Fig. 30 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido a pH 5,0 ; 95 °C

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: EN-5585

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5  $\mu$ A / V

E (mV)	E-Ecorr (mV)	I (mV)	I(microAmp.)	i(microA/cm <sup>2</sup> )
329	10	48,0	0,240	0,851
327	8	43,1	0,216	0,764
325	6	35,0	0,175	0,621
323	4	2,0	0,110	0,390
321	2	11,0	0,055	0,195
319	0	0,0	0,000	0,000
317	-2	-8,2	-0,041	-0,145
315	-4	-15,4	-0,077	-0,273
313	-6	-25,0	-0,125	-0,443
311	-8	-33,2	-0,166	-0,589
309	-10	-49,0	-0,245	-0,869

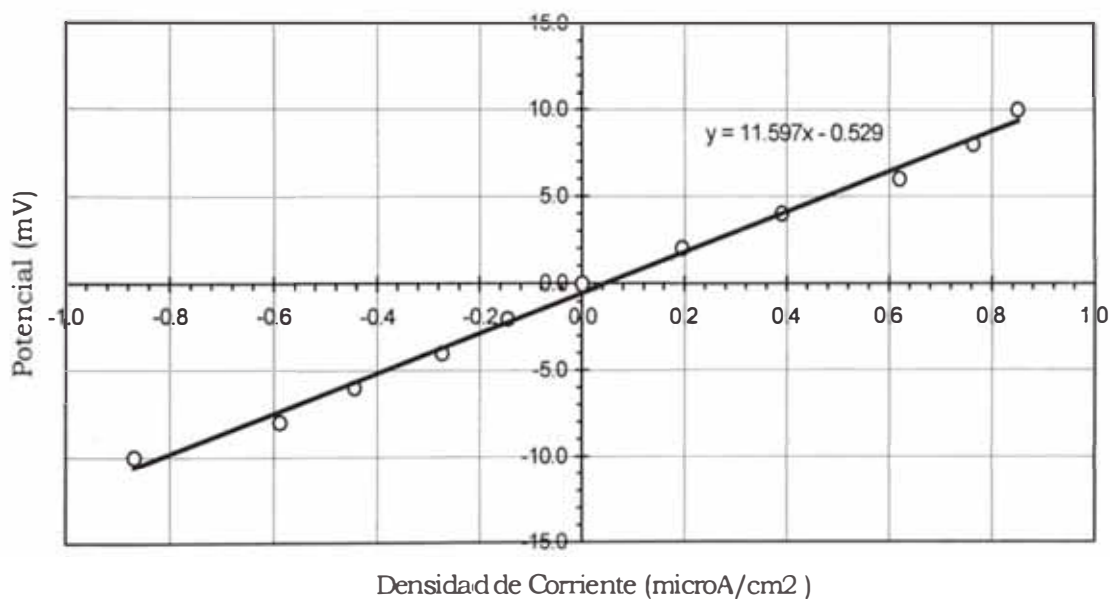


Fig. 31 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido a pH 5,5 ; 85 °C



MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: EN-5595

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5 μA / V

POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 244mV

E (mV)	E-E <sub>corr</sub> (mV)	I (mV)	I(microAmp.)	i (microA/cm )
254	10	29,7	0,149	0,527
252	8	25,3	0,127	0,449
250	6	21,5	0,108	0,381
248	4	15,9	0,080	0,282
246	2	5,9	0,030	0,105
244	0	0,0	0,000	0,000
242	-2	-8,0	-0,040	-0,142
240	-4	-15,0	-0,075	-0,266
238	-6	-24,0	-0,120	-0,426
236	-8	-31,7	-0,159	-0,562
234	-10	-35,8	-0,179	-0,635

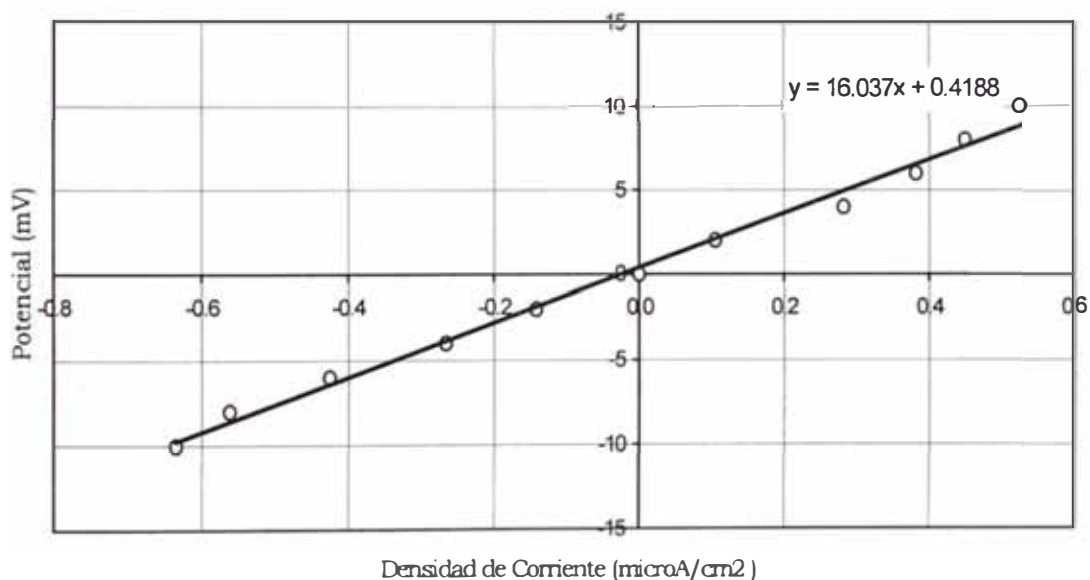


Fig. 32 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido a pH 5,5 ; 95 °C

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: EN-685

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5 μA / V

E (mV)	E-Ecorr (mV)	I (mV)	I(microAmp.)	i(microA/cm <sup>2</sup> )
307	10	39,9	0,200	0,707
305	8	34,3	0,172	0,608
303	6	25	0,125	0,443
301	4	18	0,090	0,319
299	2	7	0,035	0,124
297	0	0	0,000	0,000
295	-2	-5,4	-0,027	-0,096
293	-4	-16	-0,080	-0,284
291	-6	-24	-0,120	-0,426
289	-8	-36	-0,180	-0,638
287	-10	-44,1	-0,21	-0,782

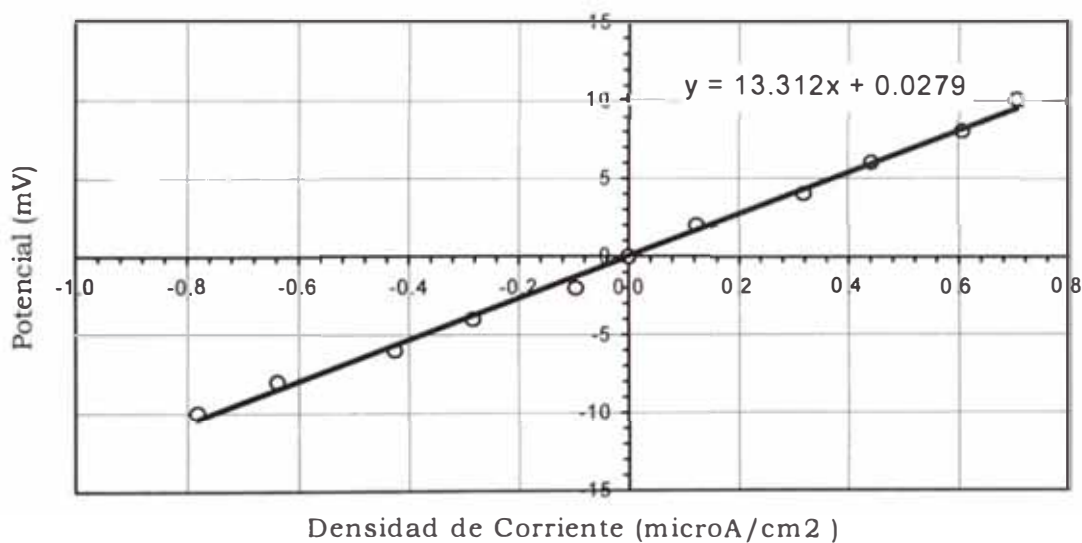


Fig. 33 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido a pH 6,0 ; 85 °C

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: EN-695

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno y agitación 200 r.p.m.

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5  $\mu$ A / V

E (mV)	E-Ecorr (mV)	I (mV)	I(microAmp.)	i(microA/cm )
226	10	32,2	0,161	0,571
224	8	25,7	0,129	0,456
222	6	23,1	0,116	0,410
220	4	10,9	0,055	0,193
218	2	8,1	0,041	0,144
216	0	0	0,000	0,000
214	-2	-7,7	-0,039	-0,137
212	-4	-11,9	-0,060	-0,211
210	-6	-23,2	-0,116	-0,411
208	-8	-26,9	-0,135	-0,477
206	-10	-30,2	-0,151	-0,535

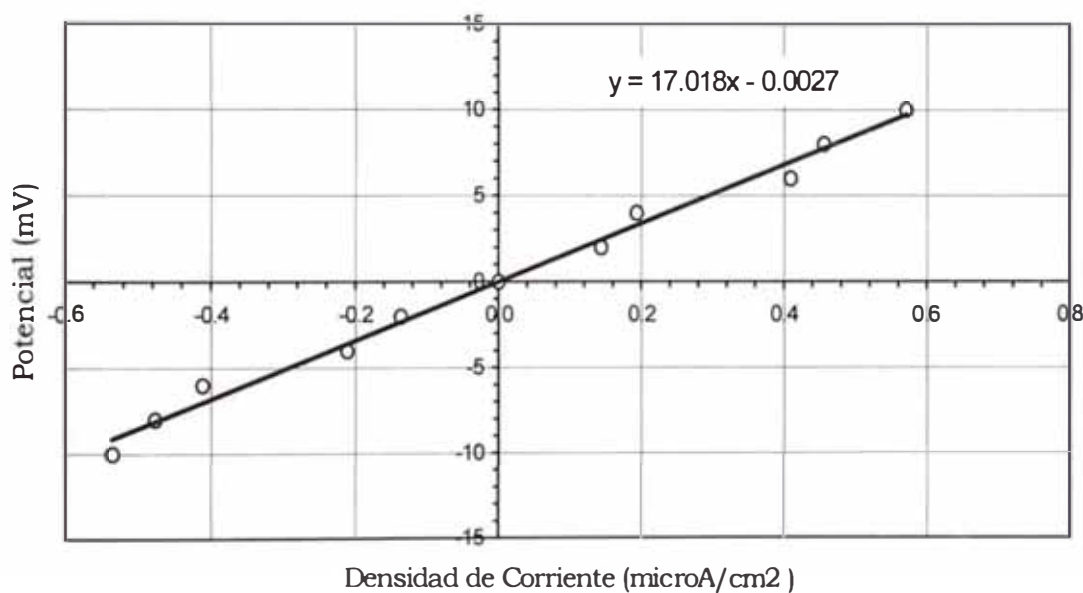


Fig. 34 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido a pH 6,0 ; 95 °C

Resumen de las mediciones de velocidad de depósito, Dureza y velocidad de corrosión para las muestras de la Tabla 11

TABLA 12  
VARIACION DE PROPIEDADES DEL DEPOSITO A 85 °C A DIFERENTES RANGOS DE pH

<b>pH/propiedades</b>	<b>Velocidad de depósito mg/min.cm<sup>2</sup></b>	<b>Dureza HV</b>	<b>Velocidad de corrosión µA/cm<sup>2</sup></b>	<b>Estabilidad</b>
5,0	0,115	792	4,89	Alta
5,5	0,151	701	4,29	Media
6,0	0,183	666	3,74	Baja

TABLA 13  
VARIACION DE PROPIEDADES DEL DEPOSITO A 95 °C A DIFERENTES RANGOS DE pH

<b>pH/propiedades</b>	<b>Velocidad de depósito mg/min.cm<sup>2</sup></b>	<b>Dureza HV</b>	<b>Velocidad de corrosión µA/cm<sup>2</sup></b>	<b>Estabilidad</b>
5,0	0,246	713	4,22	Media
5,5	0,263	701	3,10	Baja
6,0	0,312	581	2,92	Inestable

Conclusiones: De acuerdo a los resultados resumidos en las tablas 12 y 13 y tomando en consideración que la estabilidad de la solución es de mucha importancia para la obtención de buenos depósitos y estos encuentran límites en la temperatura y pH, se determina conveniente emplear las siguientes condiciones para los posteriores estudios:

pH de la solución = 5,0

Temperatura del proceso = 95 °C

A estas condiciones, la velocidad de depósito es de 0,246 mg/min.cm<sup>2</sup>, si tomamos como referencia la densidad del Ni-P igual a 7,75 g/cm<sup>3</sup> se obtiene el valor del espesor de película en función al tiempo:

0,317 µm/min (Anexo F2).

### **3.6.3 Análisis y caracterización del depósito de Ni-P obtenidos de la solución base (ANS ) a las condiciones seleccionadas (temperatura = 95 °C, pH = 5,0 )**

Análisis de los componentes químicos del depósito

El procedimiento para la preparación de la muestra se describe en el anexo B. Los análisis se efectuaron para cuantificar el contenido de níquel y fósforo del depósito. La determinación de fósforo fue realizada por el método fotométrico molibdato-vanadato según norma ASTM E-156, se utilizó un Espectrofotómetro SHIMADZU UV-1201V. El análisis de níquel se realizó por espectroscopia de absorción atómica en un equipo SHIMADZU 6701F. Los resultados se detallan en la tabla 14

TABLA 14  
ANALISIS DEL DEPOSITO DE Ni-P OBTENIDO DE SOLUCION ANS

<b>Muestra</b>	<b>Ni</b>	<b>P</b>	<b>Wt</b>	<b>%P</b>
ANS	7,271	0,750	8,022	9,36

Resumen de las propiedades de depósitos Ni-P de solución autocatalítica de níquel en base a sulfato [ANS] a 95 °C y pH 5,0

TABLA 15  
VARIACION DE PROPIEDADES DEL DEPOSITO a 95 °C y pH 5,0

MUESTRA	Velocidad de depósito mg/min.cm <sup>2</sup>	Dureza HV	Velocidad de corrosión en 5% NaCl $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	Estabilidad
ANS	0,246	713	4,22	Media

Caracterización del depósito Ni-P por Espectroscopia de Rayos X (DRX)

El depósito de Ni-P obtenido sobre sustrato de cobre fue sometido a análisis por DRX obteniéndose los resultados de la Fig. 35

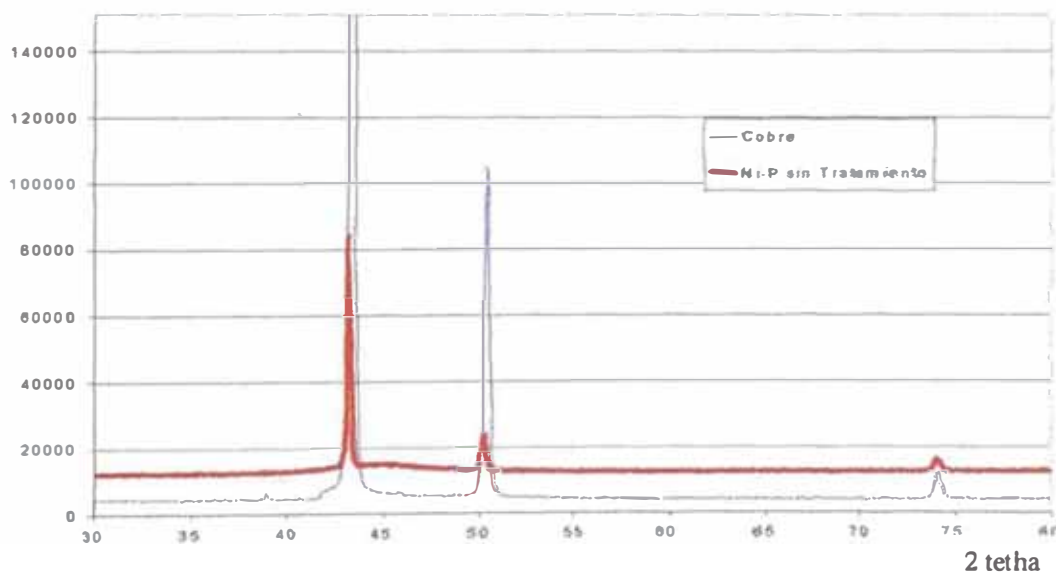
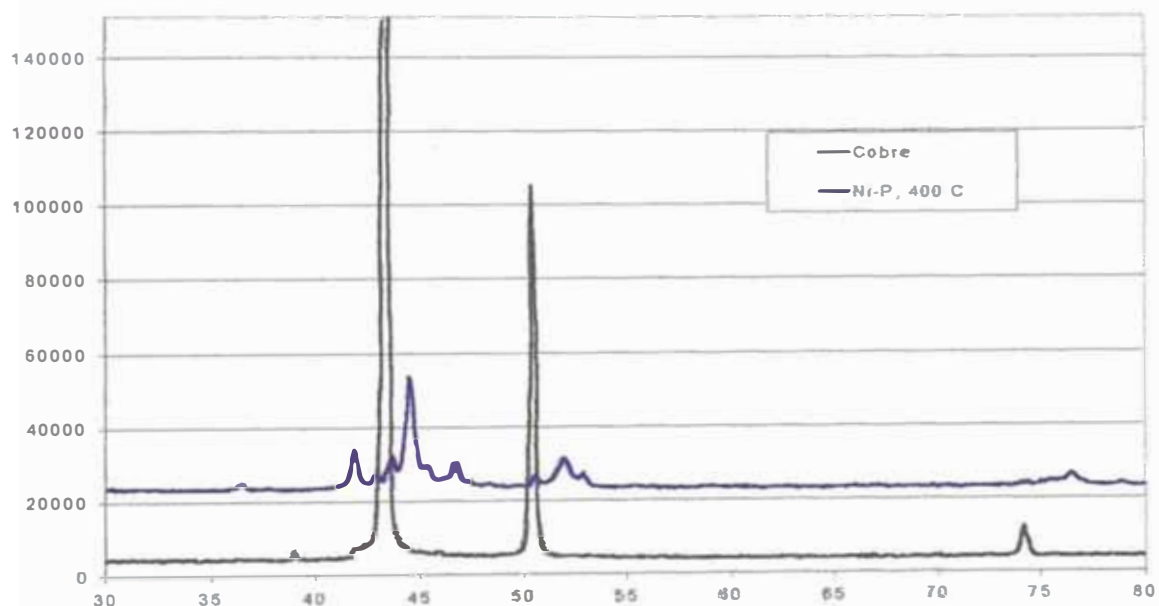


Fig. 35  
Difractograma de DRX de depósito Ni-P sobre sustrato de cobre, para una muestra sin tratamiento térmico.

De acuerdo a la Fig 35, el depósito de Ni-P tal como se obtiene es de naturaleza amorfa, en esta condición es de esperar que las propiedades físicas del depósito difieran de los depósitos que han sido tratados térmicamente.

En la Fig. 36 se observa que los depósitos Ni-P después de un tratamiento térmico forma cristales de fosfuro de níquel  $Ni_3P$  otorgándole propiedades físicas relevantes



**Fig. 36**  
Diffractograma de sustrato de cobre y sustrato con recubrimiento de Ni-P con recubrimiento de Ni-P tratado térmicamente a 400 °C durante una hora

### 3.7 EVALUACION DE LA PELICULA PASIVANTE Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSIVIDAD DEL DEPOSITO

#### 3.7.1 Evaluación de la película pasivante por el método de Potencial de circuito abierto

El comportamiento protector, frente a la corrosión, que ejerce el níquel sobre diferentes sustratos no concuerda con los valores teóricos como metal puro de sus potenciales de electrodo. Si tomamos al cobre como sustrato y al níquel como depósito, los valores de sus potenciales son:



De esta manera el potencial de celda indicaría que termodinámicamente el cobre es más estable que el níquel, sin embargo, de hecho, el níquel protege mejor al sustrato que el cobre. La explicación a este fenómeno se atribuye a la formación de una película pasivante de níquel. El diagrama de Pourbaix (Fig. 39) ya predice la existencia de níquel no metálico en la superficie. La película pasivante ha podido ser solubilizada y medida la diferencia de potencial mediante Potencial de circuito abierto vs. Tiempo (Fig. 40) el cual indica que, sometida la película a un ambiente fuertemente agresivo, como una solución de HCl 1M se inicia la disolución de la película pasivante existente en la superficie y transcurrido un tiempo necesario el valor del potencial se estabiliza correspondiendo, este valor, al comportamiento de la estructura del depósito. El valor del potencial, a tiempo cero, indica la mayor estabilidad termodinámica de la película pasivante frente al valor del potencial de la estructura, esto es, existe una diferencia de potencial de ~ 72 mV



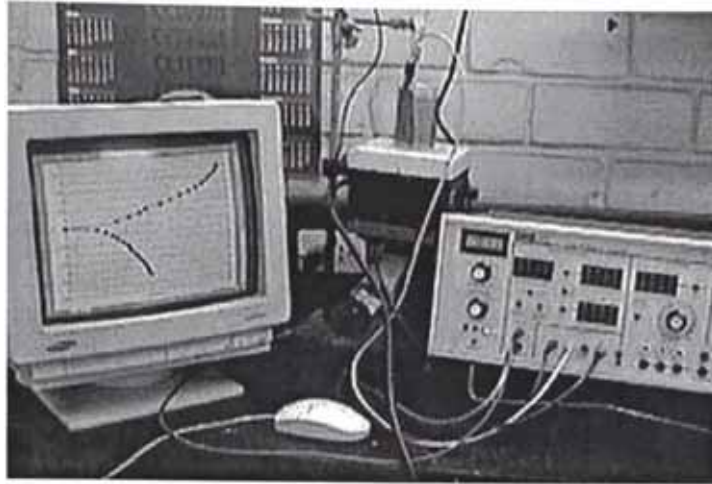


Fig. 37  
Sistema electroquímico para la evaluación de la corrosión y potencial abierto de muestras Ni-P



Fig. 38  
Equipo de Difracción de Rayos X para la determinación de la estructura cristalina del depósito Ni-P

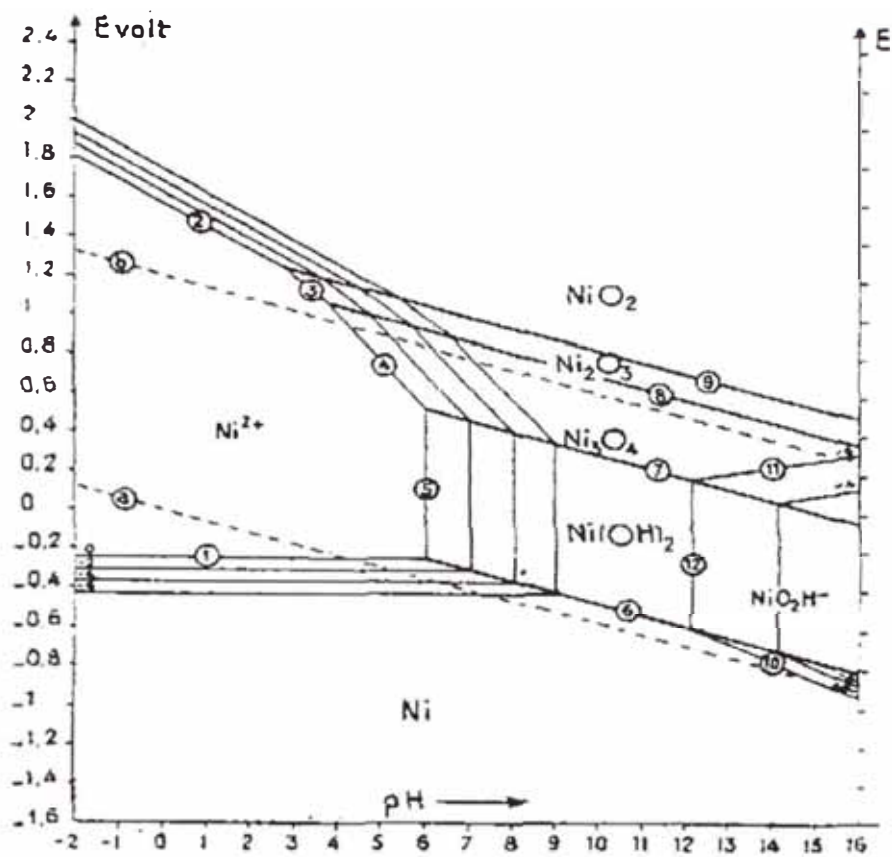


Fig. 39 Diagrama potencial pH níquel (Pourbaix)

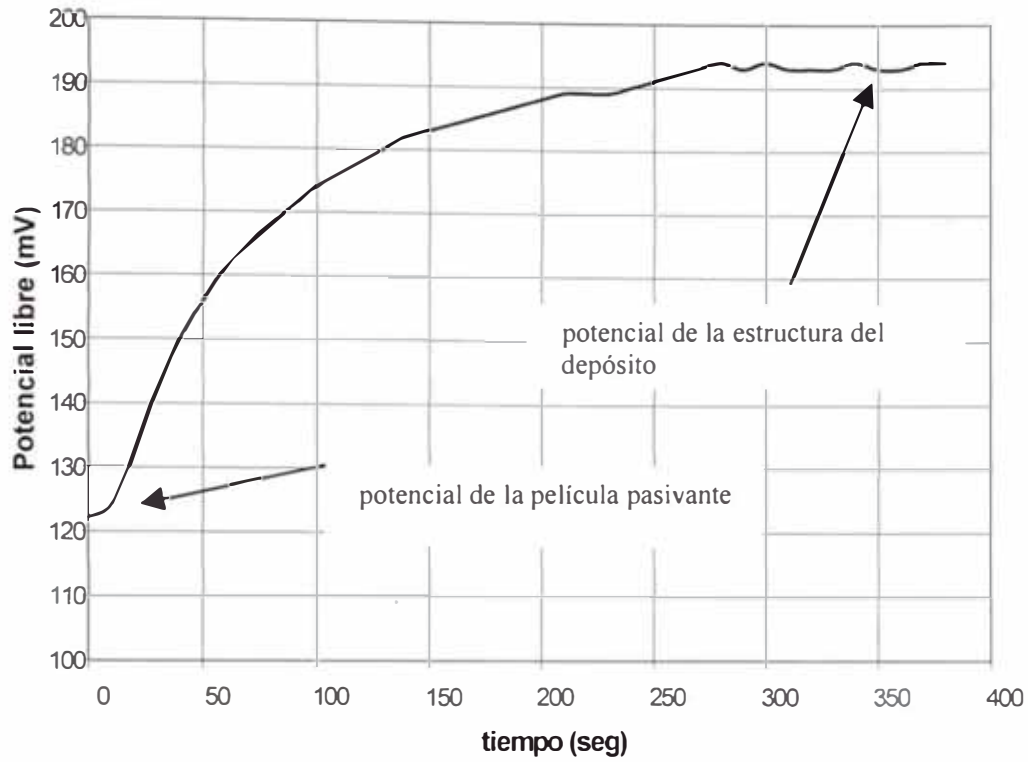


Fig. 40

Gráfico de Potencial de circuito abierto de un sustrato de cobre con recubrimiento de Ni-P inmerso en solución 1M HCl, desaerado con nitrógeno y agitado a 200 r.p.m

### **3.7.2 Evaluación de la película pasivante por análisis XPS**

Se ha sometido a análisis superficial una muestra de depósito Ni-P por el método de X-Ray Photon Spectroscopy (XPS)<sup>7</sup> (ver Anexo H) con el objeto de determinar la naturaleza de la película pasivante cuya existencia fue comprobada por el método de potencial libre. El espectro obtenido fue deconvulsionado para los elementos presentes en la superficie del depósito observándose que el espectro de Ni<sub>2p3/2</sub> indica 3 componentes, donde la de menor energía se genera de níquel metálico. La estructura resultante puede ser asignado a un enlace Ni-P, esta hipótesis es apoyada por la coincidente relación de números atómicos con el componente fósforo de menor energía. Por último, es posible la existencia de hidróxidos de níquel debido a que la intensidad del tercer componente Ni<sub>2p3/2</sub> también debe ser considerado y que en el espectro de Ni metálico se observa solamente una débil intensidad satelital (3%) los componentes de grupos OH<sup>-</sup> y agua quimiadsorbidos se obtiene de los dos componentes del espectro de O1s y tiene que provenir de la capa exterior debido a que los espectros de las diferentes muestras, el contenido Ni y O varía en forma opuesta. En consecuencia la superficie no solamente puede estar conformada por Ni-P sino por compuestos ternarios con inclusión de oxígeno ó hidrógeno y compuestos cuaternarios [11].

La estructura de mayor energía en el espectro de P 2p<sub>3/2</sub> (132,7-132,8) eV puede producirse por incrustaciones de ortofosfito, una pequeña intensidad de Na se detecta en KLL del espectro Auger en el espectro global. Esto último puede considerarse como impureza retenida por los productos de limpieza.

---

<sup>7</sup> Laboratorio de Espectroscopía de la Universidad de Leipzig-Alemania

**S250**

Cl <sub>s</sub>	P2 <sub>p<sub>3/2</sub></sub>	Ni2 <sub>p<sub>3/2</sub></sub>	O1 <sub>s</sub>
285,0 (1,4/0,81)	129,4 (1,0/0,56) <b>12,1</b>	852,7 (1,5/0,36) <b>16,8</b>	531,6 (2,3/0,77) <b>41,5</b>
286,3 (1,7/0,11)	132,7 (1,7/0,11) <b>2,2</b>	855,9 (3,6/0,17) <b>12,2</b>	533,3 (2,5/0,23) <b>12,1</b>
288,5 (2,2/0,08)		860,1 (4,6/0,09) <b>3,1(Sat)</b>	

Fig. 41 Valores de energía de enlace (eV), valores de ancho medio (eV) y contenido relativo de los componentes (paréntesis) , relación de números atómicos en % (negrita)

### Discusión de resultados de análisis de la película pasivante

Los métodos empleados han demostrado la existencia de una película sobre la superficie del depósito, el cual le proporciona protección a la corrosión, deducible por el menor potencial termodinámico el cual indica mayor estabilidad.

Otro aspecto a considerar es la estructura del depósito “bulk”, En cierto modo, la variación de la estructura puede condicionar una mayor capa de pasivación, sin embargo la necesidad de estudiar las propiedades de resistencia a la corrosión de la estructura nos lleva a utilizar electrolitos más agresivos, capaces de disolver la capa de pasivación y actuar sobre el “bulk” , para estos estudios se ha utilizado como electrolito de ataque solución 1M de HCl.

### 3.8 ESTUDIO DE LA INCIDENCIA DEL ION FLUOBORATO EN LAS PROPIEDADES DEL DEPOSITO

Los iones fluoboratos,  $(BF_4)^-$  en unión química con cationes metálicos conforman sales de muy alta solubilidad y bajo punto de fusión, estas propiedades son atribuidos al relativo gran tamaño del ion del fluoborato y su carga monovalente diferenciándose de los halógenos que son más pequeños por lo que tienen interacciones más fuertes con los cationes.

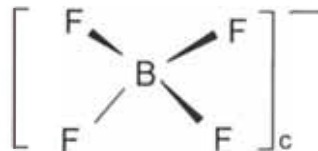


Fig 42 Configuración del ion fluoborato

Se ha utilizado las siguientes sales para el estudio:

- Fluoborato de Níquel
- Fluoborato de Sodio

Las sales de fluoborato fueron sintetizadas según técnicas de preparación [12] y caracterizadas por técnicas de XPS, y DRX respectivamente

(Ver Anexo C)

Se ha diseñado la formulación de la tabla 14, modificando la sal aportante de sulfato de níquel por fluoborato de níquel y adicionado fluoborato de sodio en cantidades controladas para el estudio de sus propiedades

TABLA 14 FORMULACION Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE UNA SOLUCION AUTOCATALITICA DE NIQUEL CON IONES FLUOBORATO (ANF)

<b>COMPONENTES</b>	<b>FORMULA</b>	<b>Molar</b>
Fluoborato de níquel	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0,10
Acido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	0,13
Acido acético	CH <sub>3</sub> COOH	0,40
Hipofosfito de sodio	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0.18
<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN</b>		
T	95 °C	
pH	5,0	

TABLA 15 MUESTRAS DE DEPOSITOS VARIANDO CONTENIDO DE FLUOBORATO DE SODIO (NaBF<sub>4</sub>)

<b>MUESTRAS</b>	<b>CODIGO</b>
Solución base sin aditivo	M1
Solución base + 0.25 M NaBF <sub>4</sub>	M2
Solución base + 0.30 M NaBF <sub>4</sub>	M3
Solución base + 0.40 M NaBF <sub>4</sub>	M4
Solución base + 0.60 M NaBF <sub>4</sub>	M6

Se ha realizado depósitos midiendo las siguientes propiedades:

- Velocidad de depósito
- Dureza
- Velocidad de corrosión
- Reflectancia

Las siguientes micrografías corresponden a depósitos obtenidos a partir de soluciones de la tabla 15

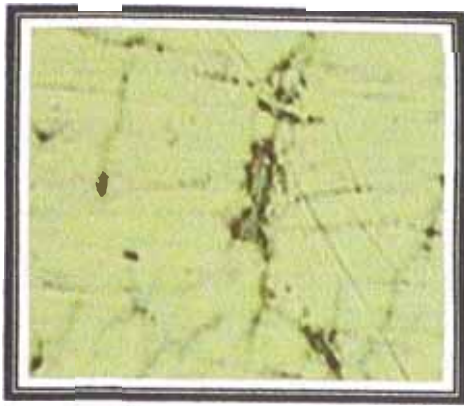


Fig. 43 Micrografia 400X , depósito Ni-P, M1

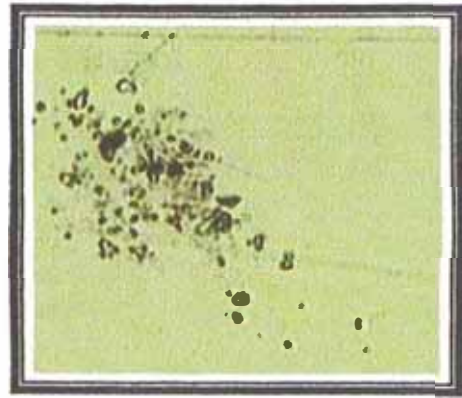


Fig. 44 Micrografia 400X , depósito Ni-P, M2

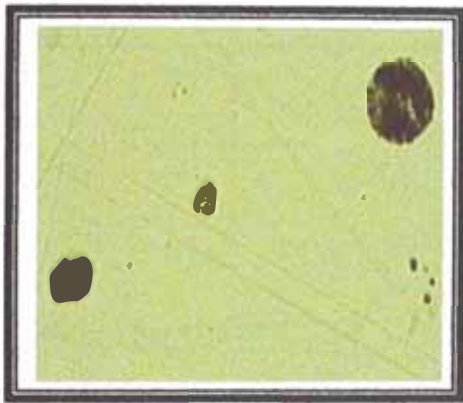


Fig. 45 Micrografia 400X , depósito Ni-P, M3



Fig. 46 Micrografia 400X , depósito Ni-P, M4



Fig. 47 Micrografia 400X , depósito Ni-P, M6



### 3.8.1 Evaluación de la resistencia a la corrosión de la estructura del depósito Ni-P en solución 1M HCl

Determinación de la constante de Stern-Geary ( $B$ ) de depósitos de Ni-P en solución de 1M HCl por el método de las pendientes de Tafel

METODO EMPLEADO: Intersección de las curvas de Tafel

MUESTRA: Depósito Ni-P de solución con 0,4 M NaBF<sub>4</sub>

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 1,0 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,5 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO =  $E_{corr}$  = 143 mV

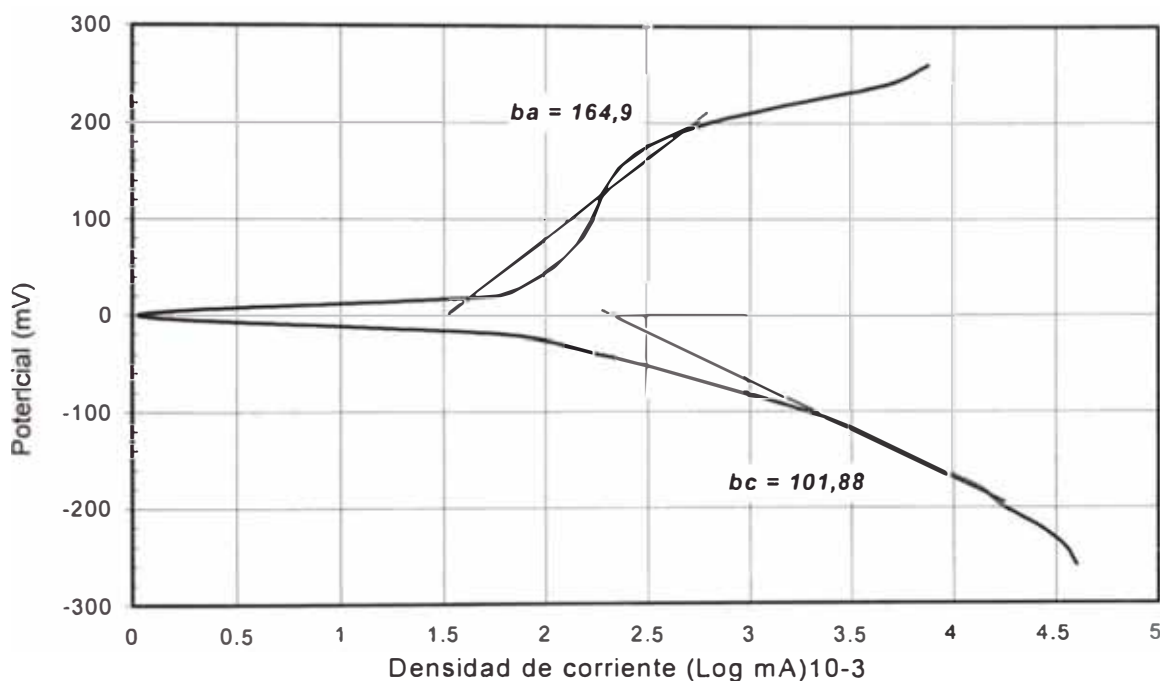


Fig.48 Diagrama para la determinación de las pendientes de Tafel para depósitos de Ni-P en electrolito 1M HCl para el cálculo de la constante B

De acuerdo al gráfico de la Fig. 48, la reacción anódica es controlada por difusión, en consecuencia:

$$B = \frac{bc}{2.3} = \frac{101,88}{2,3} = 44,23 \text{ mV} \quad [\text{Ec. 43}]$$

$$B = 44,23 \text{ mV} \quad [\text{Ec. 44}]$$

## Determinación de la velocidad de corrosión del sustrato de cobre

### MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Intersección de las curvas de Tafel

MUESTRA: Cobre

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 1,0 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,5 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO =  $E_{corr}$  = 183 mV

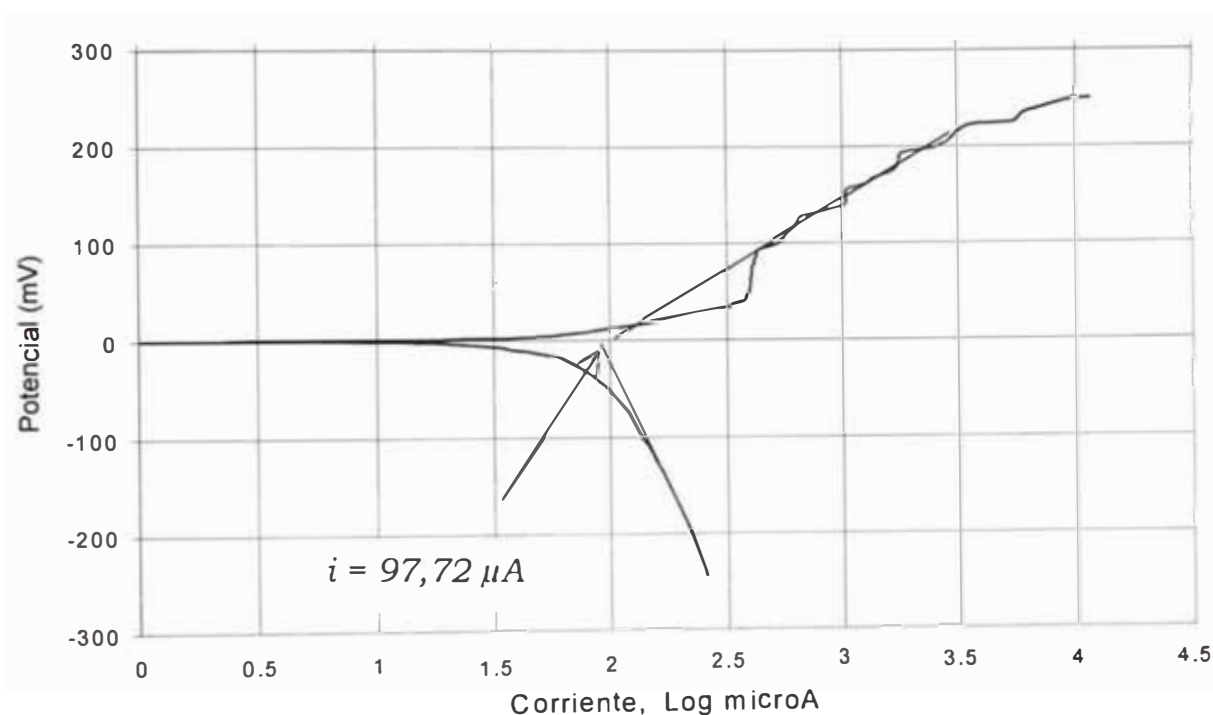


Fig. 49 Diagrama de Tafel para la determinación de la velocidad de corrosión del sustrato de cobre en electrolito 1M HCl, Corriente = 97,72  $\mu A$ , Densidad de corriente=346,52  $\mu A/cm^2$

Determinación de valores  $R_p$  de depósitos Ni-P obtenidos de soluciones autocatalíticas aditivadas con Fluoborato de sodio (ANF)

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización ( $R_p$ )

MUESTRA: M1

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO =  $E_{corr}$  = 341 mV

E (mV)	E - $E_{corr}$ (mV)	I (mV)	I ( $\mu$ A)	$i$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
351	10	59,3	5,930	21,028
349	8	45,3	4,530	16,064
347	6	36,7	3,670	13,014
345	4	2,5	2,250	7,979
343	2	10,2	1,020	3,617
341	0	0	0,000	0,000
339	-2	-5,2	-0,520	-1,844
337	-4	-14	-1,400	-4,965
335	-6	-2,2	-2,20	-7,872
333	-8	-31	-3,100	-10,993
331	-10	-39,5	-3,950	-14,007

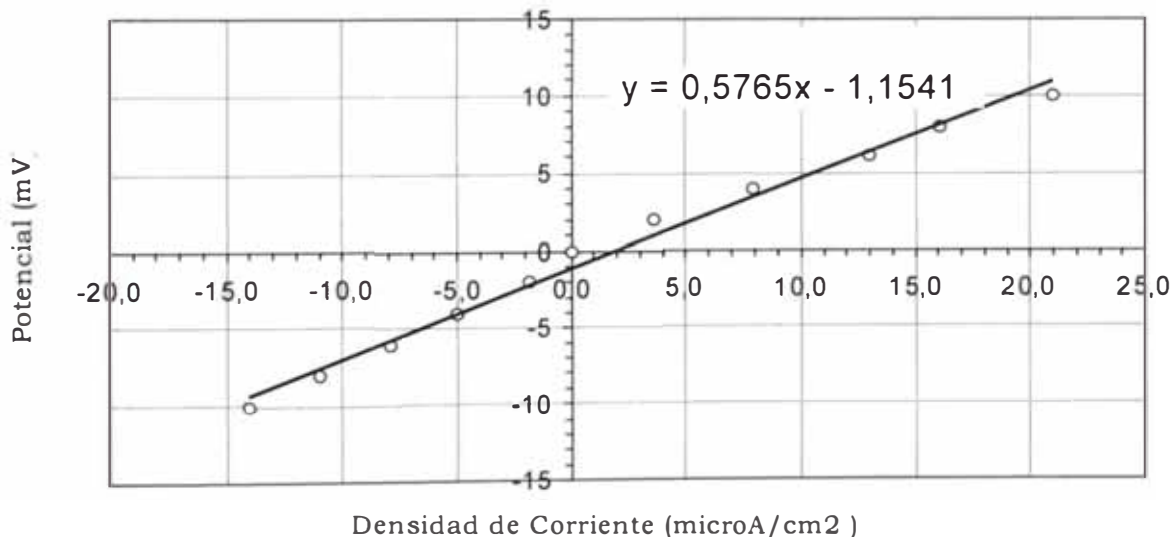


Fig 50 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de  $R_p$ . depósito de Ni-P obtenido de solución ANF sin NaBF<sub>4</sub>, pH 5,0 ; Temp 95 °C

### MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: M2

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 323 mV

E (mV)	E - E <sub>corr</sub> (mV)	I (mV)	I (μA)	i (μA/cm <sup>2</sup> )
333	10	34,5	3,450	12,234
331	8	28,3	2,830	10,035
329	6	20,1	2,010	7,128
327	4	12,9	1,290	4,574
325	2	7	0,700	2,482
323	0	0	0,000	0,000
321	-2	-6	-0,600	-2,128
319	-4	-11,8	-1,180	-4,184
317	-6	-18	-1,800	-6,383
315	-8	-2	-2,200	-7,801
313	-10	-26,8	-2,680	-9,504

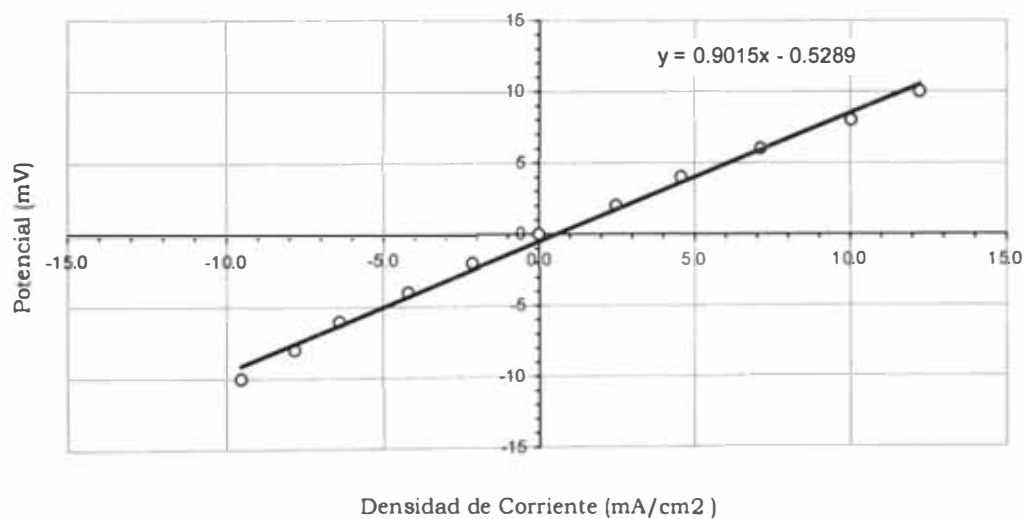


Fig 51 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de Rp, depósito de Ni-P obtenido de solución ANF + 0,25 M NaBF<sub>4</sub>, pH 5,0 ; Temp 95 °C

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION  
 METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización ( $R_p$ )  
 MUESTRA: M3  
 AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>  
 ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno  
 VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s  
 FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V  
 POTENCIAL DE REPOSO =  $E_{corr}$  = 317 mV

E (mV)	E - $E_{corr}$ (mV)	I (mV)	I ( $\mu$ A)	i ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
327	10	18	1,800	6,383
325	8	14,3	1,430	5,071
323	6	10,8	1,080	3,830
321	4	7,5	0,750	2,660
319	2	3,9	0,390	1,383
317	0	0	0,000	0,000
315	-2	-2,4	-0,240	-0,851
313	-4	-5	-0,500	-1,773
311	-6	-7,5	-0,750	-2,660
309	-8	-10,9	-1,090	-3,865
307	-10	-13	-1,300	-4,610

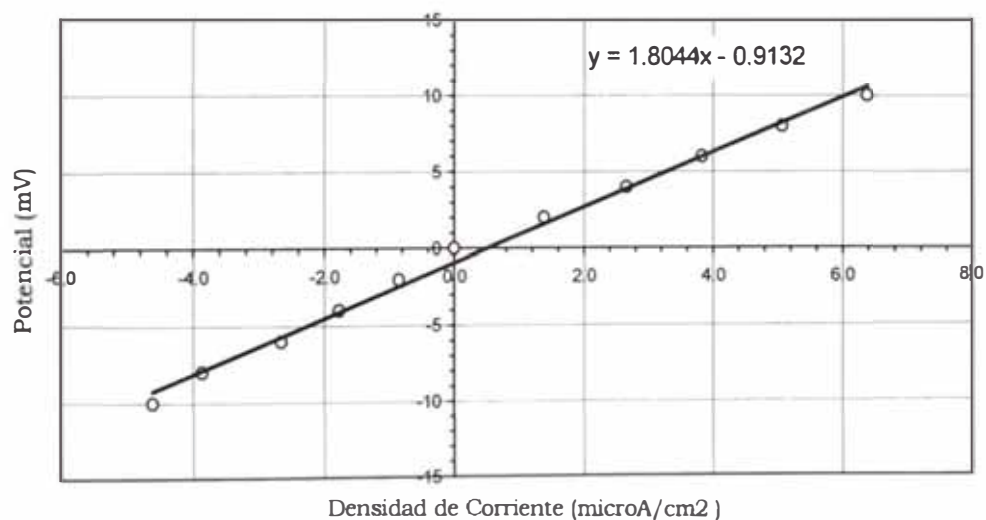
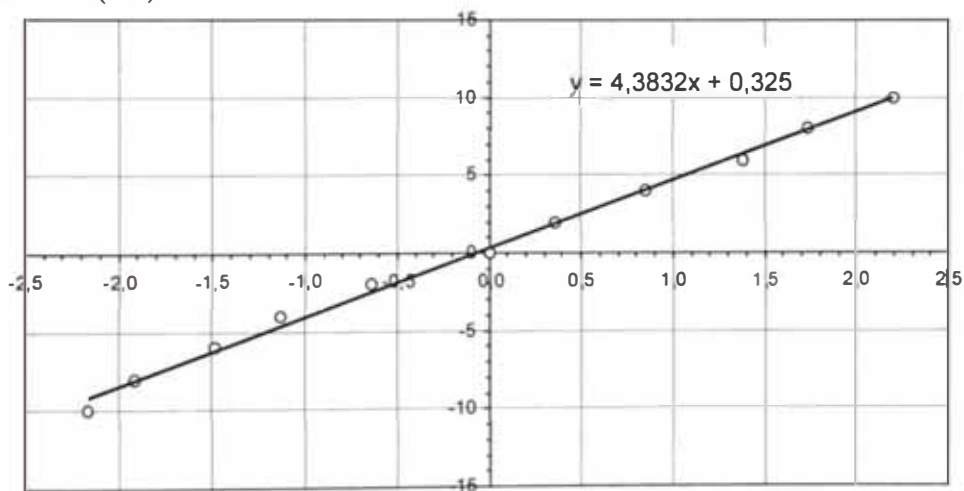


Fig 52 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de  $R_p$ , Depósito de Ni-P obtenido de solución ANF + 0.3M NaBF<sub>4</sub>, pH 5,0 ; Temp 95 °C

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION  
 METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)  
 MUESTRA: M4  
 AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>  
 ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno  
 VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s  
 FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V  
 POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 138 mV

E (mV)	E - E <sub>corr</sub> (mV)	I (mV)	I (μA)	i (μA/cm <sup>2</sup> )
148	10	6,2	0,620	2,199
146	8	4,9	0,490	1,738
144	6	3,9	0,390	1,383
142	4	2,4	0,240	0,851
140	2	1	0,100	0,355
138	0	0	0,000	0,000
136	-2	-1,8	-0,180	-0,638
134	-4	-3,2	-0,320	-1,135
132	-6	-4,2	-0,420	-1,489
130	-8	-5,4	-0,540	-1,915
128	-10	-6,1	-0,610	-2,163

Potencial (mV)



Densidad de Corriente (microA/cm<sup>2</sup>)

Fig 53 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de Rp, Depósito de Ni-P obtenido de solución ANF + 0.4 M NaBF<sub>4</sub>, pH 5,0 ; Temp 95 °C

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: M6

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 144 mV

E (mV)	E - E <sub>corr</sub> (mV)	I (mV)	I(μA)	i(μA/cm <sup>2</sup> )
154	10	7	0,700	2,482
152	8	5,9	0,590	2,092
150	6	4,7	0,470	1,667
148	4	3,4	0,340	1,206
146	2	2	0,200	0,709
144	0	0	0,000	0,000
142	-2	-1,8	-0,180	-0,638
140	-4	-3,3	-0,330	-1,170
138	-6	-4,6	-0,460	-1,631
136	-8	-5,9	-0,590	-2,092
134	-10	-8,5	-0,850	-3,014

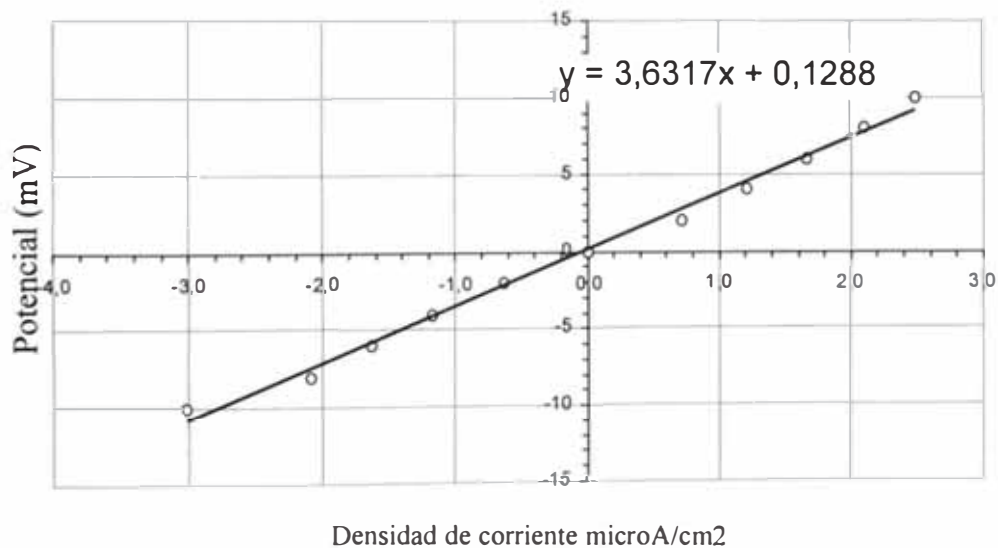


Fig 54 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de Rp, Depósito de Ni-P obtenido de solución ANF + 0.6 M NaBF<sub>4</sub>, pH 5,0 ; Temp 95 °C

### MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización ( $R_p$ )

MUESTRA: Depósito de Ni-P, pH 5,0 ; Temp 95 °C

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 20  $\mu$ A / V

POTENCIAL DE REPOSO =  $E_{corr}$  = 120 mV

E (mV)	E - $E_{corr}$ (mV)	I (mV)	I ( $\mu$ A)	i ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )
130	10	23,65	0,473	1,68
128	8	17,45	0,349	1,24
126	6	14,20	0,284	1,01
124	4	8,85	0,177	0,63
122	2	5,90	0,118	0,42
120	0	0	0,000	0,000
118	-2	-1,80	-0,036	-0,13
116	-4	-5,90	-0,118	-0,42
114	-6	-11,70	-0,234	-0,83
112	-8	-14,21	-0,284	-1,01
110	-10	-17,08	-0,344	-1,22

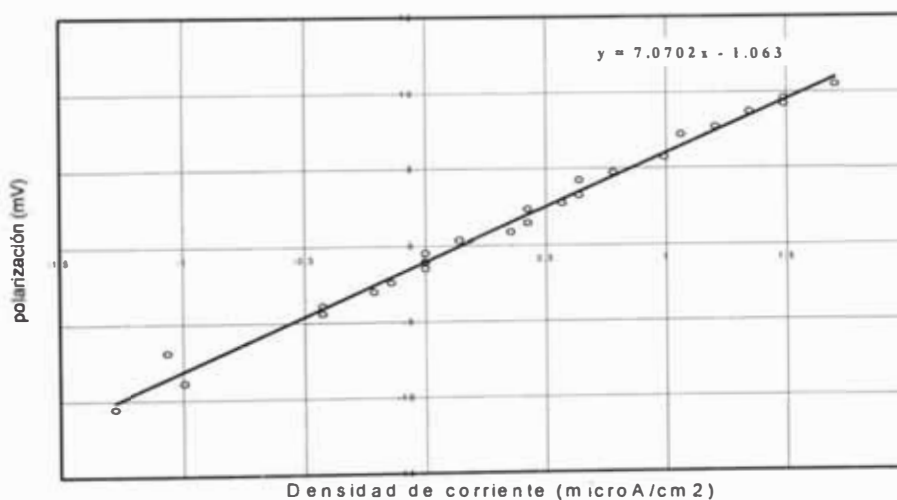


Fig 55 Diagrama Potencial vs densidad de corriente, para la determinación de  $R_p$ , Depósito de Ni-P obtenido de solución ANS a pH 5,0 ; Temp 95 °C



TABLA 16 CUADRO RESUMEN DE LA VELOCIDAD DE CORROSION DE LAS MUESTRAS

Muestras/corrosión Area=0,282 cm <sup>2</sup>	R <sub>p</sub> mV.cm <sup>2</sup> /μA	i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
Cobre	-----	346,52
M1	0,57	76,78
M2	0,90	49,15
M3	1,80	24,57
M4	4,38	10,09
M6	3,63	12,18

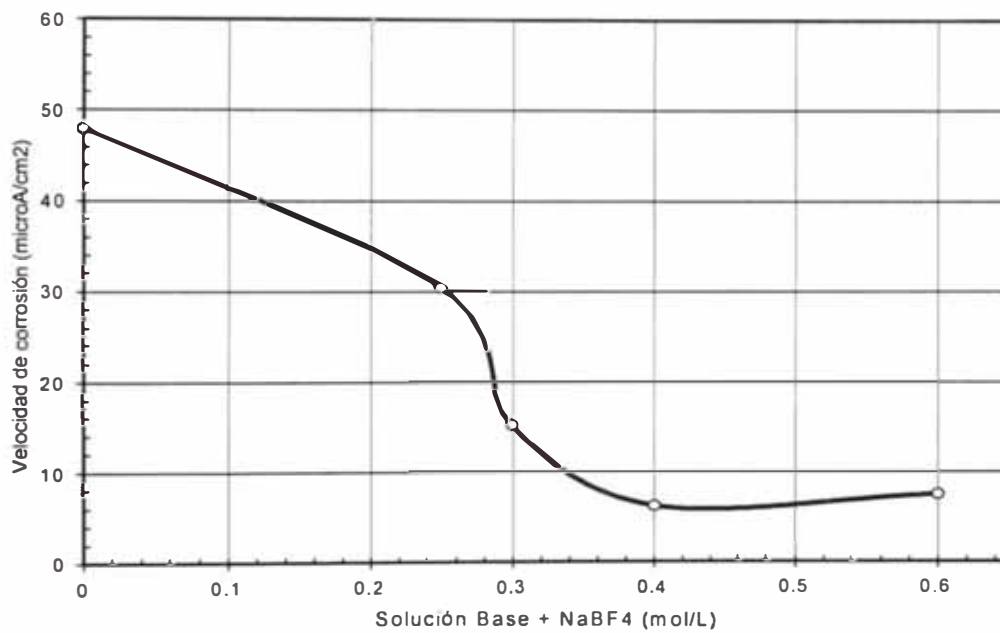


Fig. 56 Gráfico velocidad de corrosión vs incremento de NaBF<sub>4</sub> en la solución

La velocidad de corrosión del cobre, acero y muestra M4 en valores μm/año es calculado en el anexo F

### 3.8.2 Medición de dureza de los depósitos Ni-P

La Tabla 17 resume los valores de dureza en grados Vicker de las diferentes muestras obtenidas añadiendo fluoborato de sodio, las cuales fueron medidas en un microdurómetro. [Ver micrografías Anexo D]

TABLA 17 VALORES DE DUREZA DE LAS MUESTRAS (VICKERS) SIN TRATAMIENTO TERMICO

Depósitos	Parciales de diagonales de indentación con 10g de carga ( $\mu\text{m}$ )		Promedio de diagonales ( $\mu\text{m}$ )	Dureza Vickers (HV)
	D1	D2	Dp	
Cobre	11,2	11,5	11,35	143,91
M1	5,50	5,40	5,45	624,20
M2	5,15	5,25	5,20	685,60
M3	5,13	5,20	5,16	696,30
M4	5,10	5,0	5,05	726,98
M6	4,65	4,75	4,70	839,30

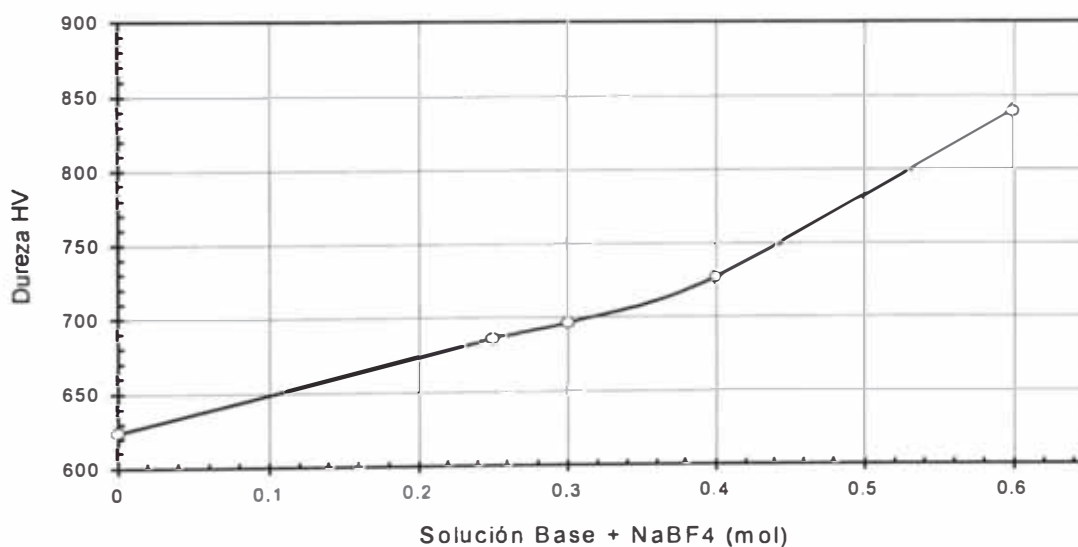


Fig. 57 Gráfico dureza de depósitos Ni-P vs incremento de NaBF<sub>4</sub> en la solución

### 3.8.3 Determinación de las velocidades de deposición de las soluciones en función al contenido de iones fluoborato

La tabla 18, resume las velocidades de deposición asociada al incremento del contenido de fluoborato de sodio. Las mediciones fueron efectuadas por diferencia de peso del depósito, el método es respaldado por el estudio cinético realizado en el Cap. 3.4

TABLA 18 , VELOCIDAD DE DEPOSICION DE LAS DIFERENTES MUESTRAS

Muestras Area 2,839 cm <sup>2</sup>	Wi (g)	Wf (g)	Wi-Wf (mg)	Tiempo (min)	Velocidad (mg/min.cm <sup>2</sup> )
M1	13,456	13,505	49	40	0,431
M2	14,034	14,078	44	40	0,387
M3	14,524	14,567	43	40	0,378
M4	14,635	14,594	41	40	0,361
M6	13,967	14,002	35	40	0,308

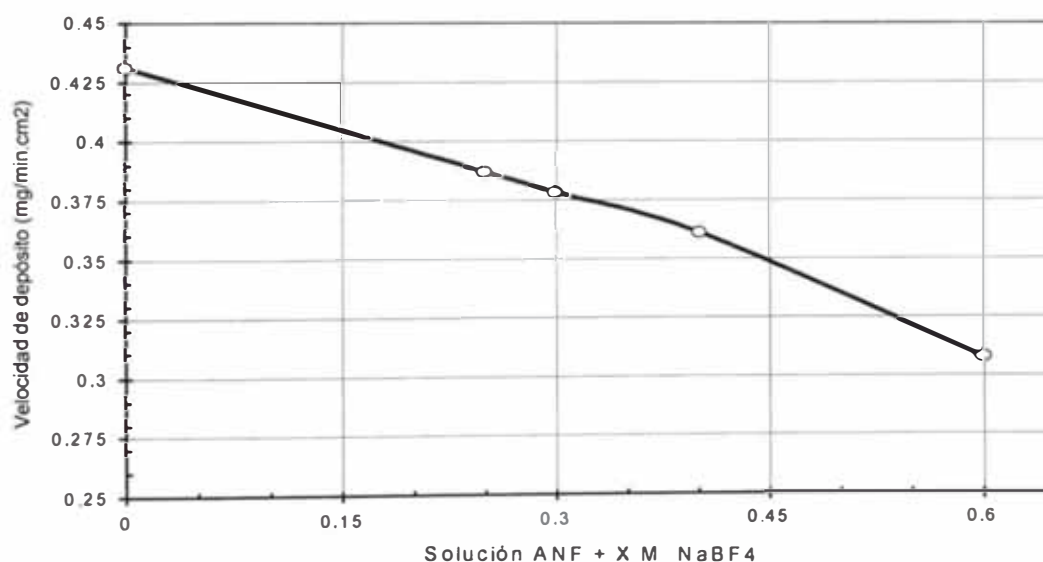


Fig. 58 Gráfico Velocidad de depósito vs incremento de NaBF<sub>4</sub> en la solución

### 3.8.4 Evaluación de la propiedad de Reflectancia de la superficie de los depósitos Ni-P

Un recubrimiento brillante se caracteriza por el hecho de que al incidir un haz de rayos luminosos estos no son difundidos uniformemente en todas direcciones (como ocurre en una superficie mate) sino que estos rayos son fuertemente reflejados en una dirección, comportándose el recubrimiento como un espejo.

De acuerdo a las leyes ópticas de la reflexión la superficie es tanto más brillante cuanto menos difunda la luz y más la refleje.

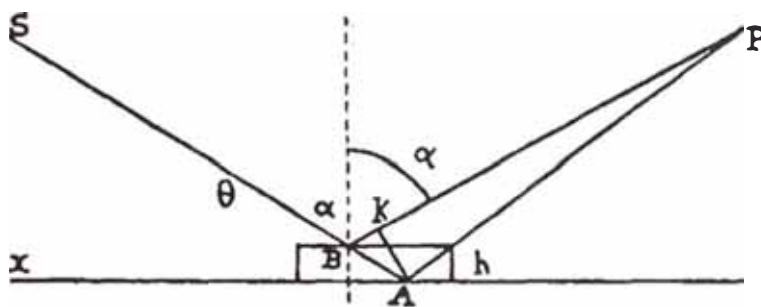


Fig. 59 Esquema geométrico de la reflexión de la luz sobre una superficie rugosa (E. Julve)

La figura 59, muestra que la diferencia de marcha entre los rayos SAP y SBP está ligada a la altura de la rugosidad de la superficie. por la relación siguiente

$$SAP - SBP = 2h \cos \Theta \quad [\text{Ec. 46}]$$

donde:

$h$  = Altura de la rugosidad

$\Theta$  = Ángulo de incidencia

la reflexión luminosa debe satisfacer la siguiente relación:

$$\lambda \rho = 2h \cos \Theta \quad [\text{Ec. 47}]$$

$\lambda$  = longitud de onda de la luz

$\rho$  = fracción muy pequeña

para la luz visible puede considerarse la longitud de onda de  
500 nm = 0,5  $\mu$

si suponemos que  $\rho=0,1$  y  $\Theta=0$ , la relación última nos  
proporciona el siguiente valor de  $h$

$$h = 0,025 \mu$$

De ello se deduce que para obtener un brillo especular es preciso  
que la altura de la película sea 20 veces más pequeña que la  
longitud de onda media de la luz visible, siempre que la incidencia  
sea normal

Las muestras han sido evaluadas por reflectancia y  
cuantificado comparativamente la incidencia de adición de aniones  
fluoborato en la solución y el brillo obtenido en el depósito. Según la  
Fig 60, se deduce que en el rango de longitud media,  
aproximadamente a 500 nm el depósito obtenido añadiendo a la  
solución 0,4M de Fluoborato de sodio es el más reflectante.

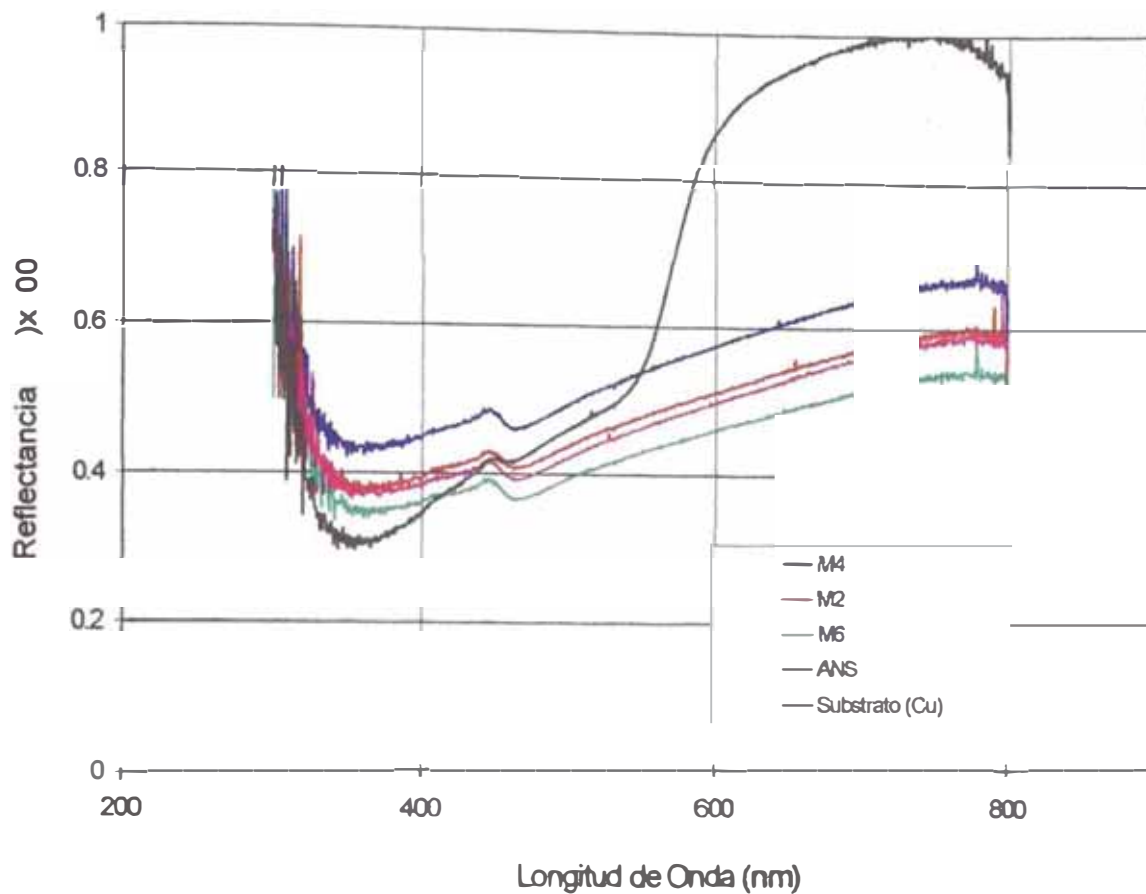


Fig 60 Modificación de la reflectancia de muestras de depósitos Ni-P de acuerdo al agregado de fluoborato de sodio en la solución

### **3.8.5 Análisis de la composición del depósito Ni-P en función a la concentración de fluoborato de sodio en la solución**

Es conocido que gran parte de las propiedades de los depósitos Ni-P es atribuido al contenido porcentual de fósforo en la aleación [13-14]. La composición química del depósito fue determinada por dos métodos diferentes de acuerdo al componente a analizar. El fósforo fue determinado por espectrofotometría visible y el contenido de níquel por absorción atómica.

Se preparó muestras de depósitos correspondientes a cada una de las soluciones M1, M2, M3, M4, M5, M6

#### Preparación del substrato

Se utilizó una lámina 2x2 cm de oro 99,95% como substrato.

- La superficie fue limpiada por medio de desengrase electrolítico según la fórmula de la tabla 04
- Se realizó ataque químico con ácido nítrico concentrado en caliente para eliminar cualquier impureza inorgánica de la muestra

#### Obtención de las muestras

- El depósito se realizó a las mismas condiciones señaladas para todas las muestras.
- El depósito fue removido por ataque con 3 mL de ácido nítrico en caliente, posteriormente fue diluido y transvasado a una fiola de 100 mL

Para el análisis del contenido de fósforo fue utilizada la técnica fotométrica por molibdato-vanadato según la ASTM E-156.

Para el análisis del contenido de níquel se utilizó el método de absorción atómica (Atomic Absorption Spectra (AAS)). El resultado del análisis se muestra en la Tabla 18.

TABLA 18, RESULTADOS DE ANALISIS DEL CONTENIDO DE Ni-P

<b>Muestra</b>	<b>Ni (mg)</b>	<b>P (mg)</b>	<b>Wt (mg)</b>	<b>%P</b>
M1	7.075	0.739	7.814	9.47
M2	7.430	0.781	8,211	9.52
M3	7.208	0.804	8.012	10.04
M4	7.410	0.899	8,310	10.83
M6	7.222	0,898	8,120	11.06

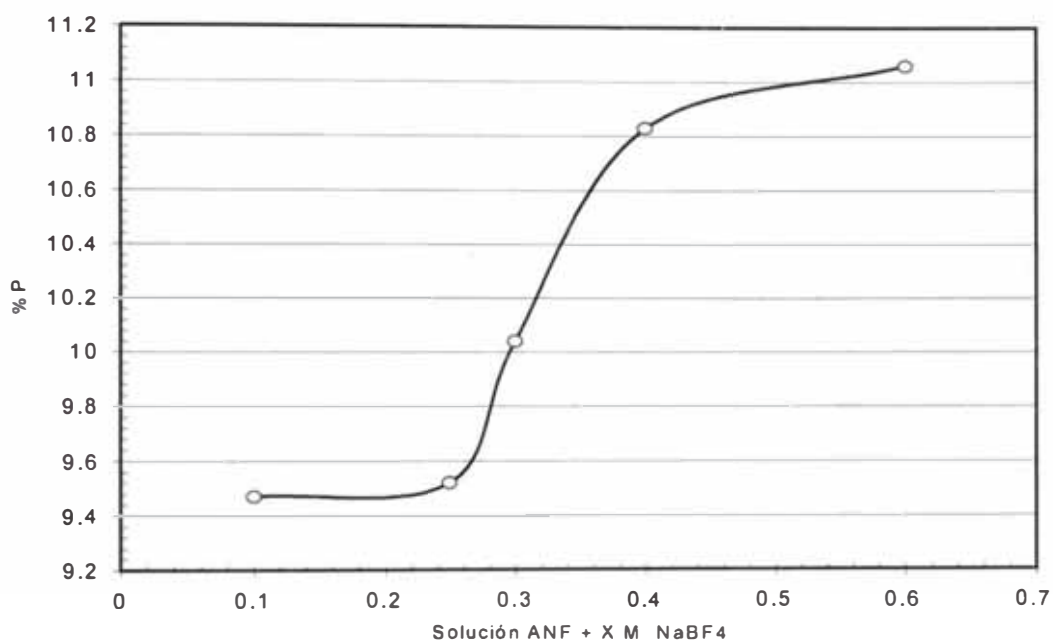


Fig 61 Modificación del contenido de fósforo en las muestras de depósitos Ni-P de acuerdo al agregado de fluoroborato de sodio en la solución



### 3.8.6 Resultados de la incidencia del ion Fluoborato con relación a las propiedades del depósito

TABLA 19. CUADRO RESUMEN DE LAS PROPIEDADES DE LOS DEPOSITOS Ni-P OBTENIDOS DE LA SOLUCION AUTOCATALITICA DE NIQUEL ADITIVADAS CON IONES FLUOBORATO (ANF)

Muestra	Dureza HV	Velocidad de corrosión ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Velocidad de depósito ( $\text{mg}/\text{min}\cdot\text{cm}^2$ )	Reflectancia (600 nm)	%P	Estabilidad
M1	624,2	76,78	0,431	50	9,47	Si
M2	685,6	49,15	0,387	52	9,52	Si
M3	696,3	24,57	0,378	---	10,04	Si
M4	726,98	10,09	0,361	58	10,83	Si
M5	839,30	12,18	0,308	46	11,06	No

CONCLUSIONES: De acuerdo a las propiedades de los depósitos de Ni-P mostrados en la Tabla 19, se puede concluir que la muestra codificada como M4 (solución aditivada con 0,4M de Fluoborato de sodio) produce la mejor calidad de depósito en brillo, dureza y estabilidad. Las micrografías de las figuras 43 a 47 muestran la influencia de ion fluoborato en el depósito, disminuyendo las incrustaciones de especies oxidadas del hipofosfito contribuyendo de esta manera a obtener superficies lisas y homogéneas.

### 3.8.7 Resultados comparativos del depósito Ni-P obtenidos de la solución ANS y solución aditivada con iones fluoborato (ANF)

Medición de la corrosividad del depósito Ni-P obtenido de la solución ANS

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION  
METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)  
MUESTRA: ANS  
AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>  
ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno  
VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s  
FACTOR DE CONVERSION = 20 μA / V  
POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 99 mV

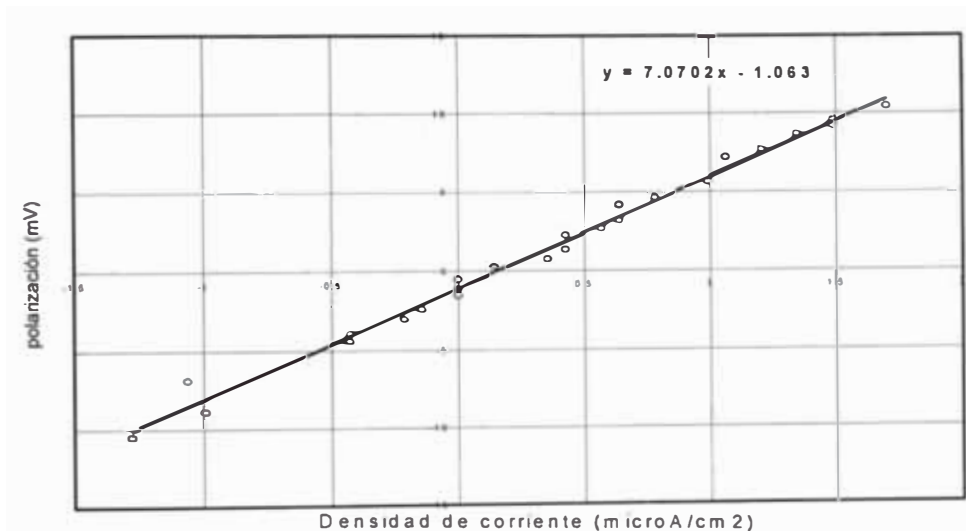


Fig. 62 Gráfico Rp , depósito de Ni-P obtenido de solución ANS

$$i_{corr} = \frac{44,23}{7,07} = 6,25 \mu A / cm^2 \quad [Ec. 48]$$

Medición de la corrosividad en electrolito 5% NaCl del depósito Ni-P obtenido de la solución ANS

MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

MUESTRA: ANS

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,3 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 5 μA / V

POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 278 mV

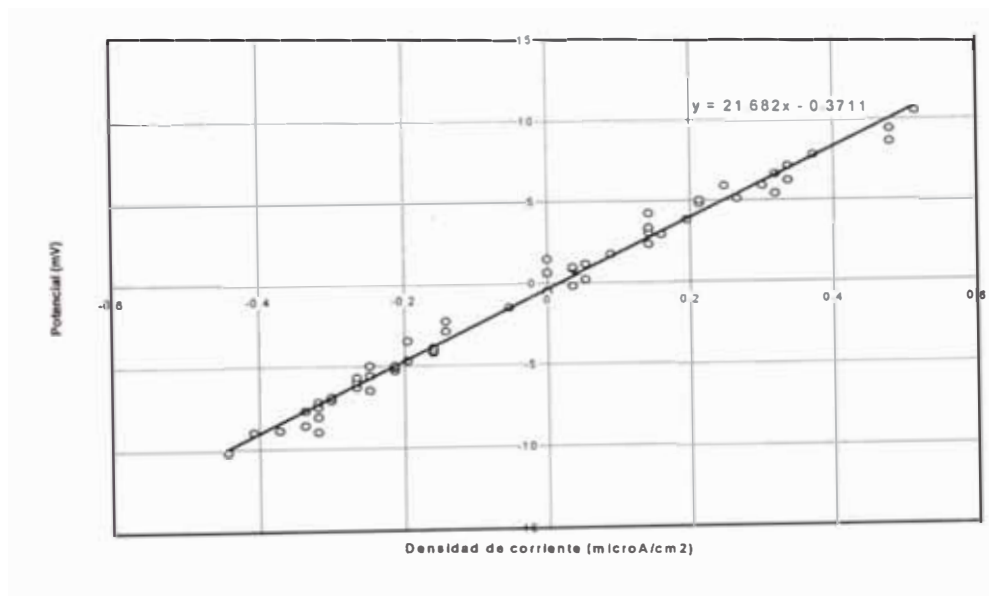


Fig 63 Gráfica Rp depósito Ni-P en electrolito 5% NaCl , obtenido de solución autocatalítica ENS

$$i_{corr} = \frac{49,79}{21,68} = 2,29 \mu A / cm^2$$

Ec. 49

Medición de la corrosividad en electrolito 5% NaCl, del depósito Ni-P en solución ANF (muestra M4)  
 MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION  
 METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)  
 MUESTRA: M4, ANF  
 AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>  
 ELECTROLITO: 5% NaCl, desaereado con nitrógeno  
 VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,3 mV/s  
 FACTOR DE CONVERSION = 5 μA / V  
 POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 276 mV

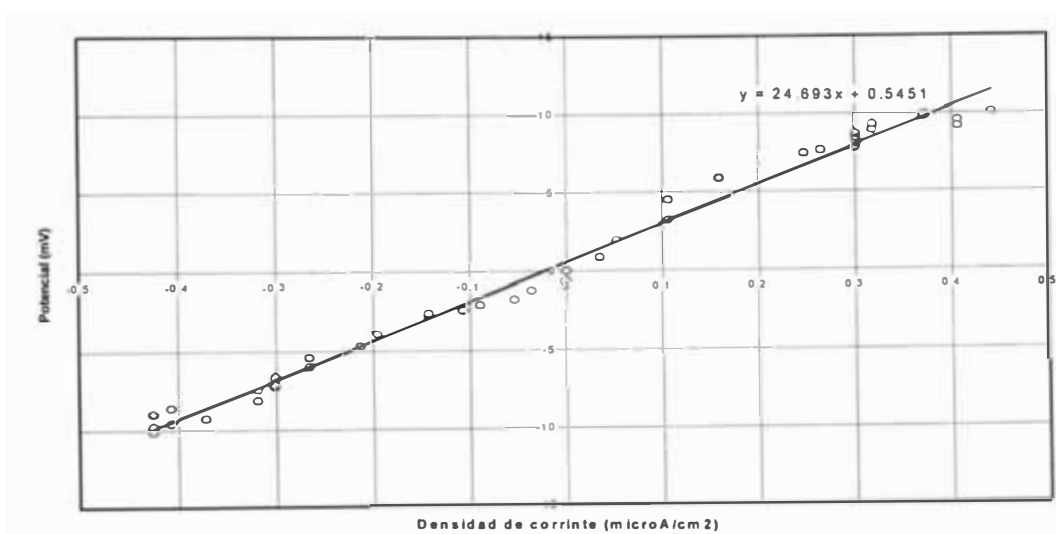


Fig 64 Gráfica Rp depósito Ni-P muestra M4 en electrolito 5% NaCl, obtenido de solución autocatalítica ENF

$$i_{corr} = \frac{49,79}{24,69} = 2,01 \mu A/cm^2$$

Ec. 50

TABLA 20. CUADRO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES DE DEPOSITOS Ni-P OBTENIDOS DE SOLUCION AUTOCATALITICA DE NIQUEL ANS Y ANF

Mues- tra	Dureza HV ST(*)	Dureza HV TT(**)	Velocidad de corrosión 1M HCl ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Velocidad de corrosión 5% NaCl ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Reflec- tancia (600 nm)	%P	Estabi- lidad
ANS	713,00	1076.5	6,25	2,29	49	9,36	Media
ANF	726,98	1283.9	10,09	2,01	58	10,83	Alta

(\*) Dureza HV ST: Dureza del depósito Ni-P sin tratamiento térmico

(\*\*) Dureza HV TT: Dureza del depósito Ni-P con tratamiento térmico

### 3.8.8 Evaluación del tipo de corrosión del depósito Ni-P

Se ha realizado una curva cíclica de polarización anódica para la evaluación de la susceptibilidad de la corrosión por picaduras [15] para un depósito de Ni-P a partir de una solución de tipo M4 (tabla 15). Se utilizó como electrolito solución 1M HCl a una velocidad de barrido de 2 mV/S. Los resultados se observan en la Figura 65

Se obtuvo los siguientes valores para los potenciales críticos:

$E_{np}$  = potencial de nucleación de picaduras = 615 mV

$E_{corr}$  = potencial de corrosión = 140 mV

$E_{pr}$  = potencial de repasivación o protección

El valor  $E_{\text{corr}} = E_{\text{pr}}$  indica que el depósito es susceptible a corrosión por picadura en electrolito de HCl 1M en todo el rango de la

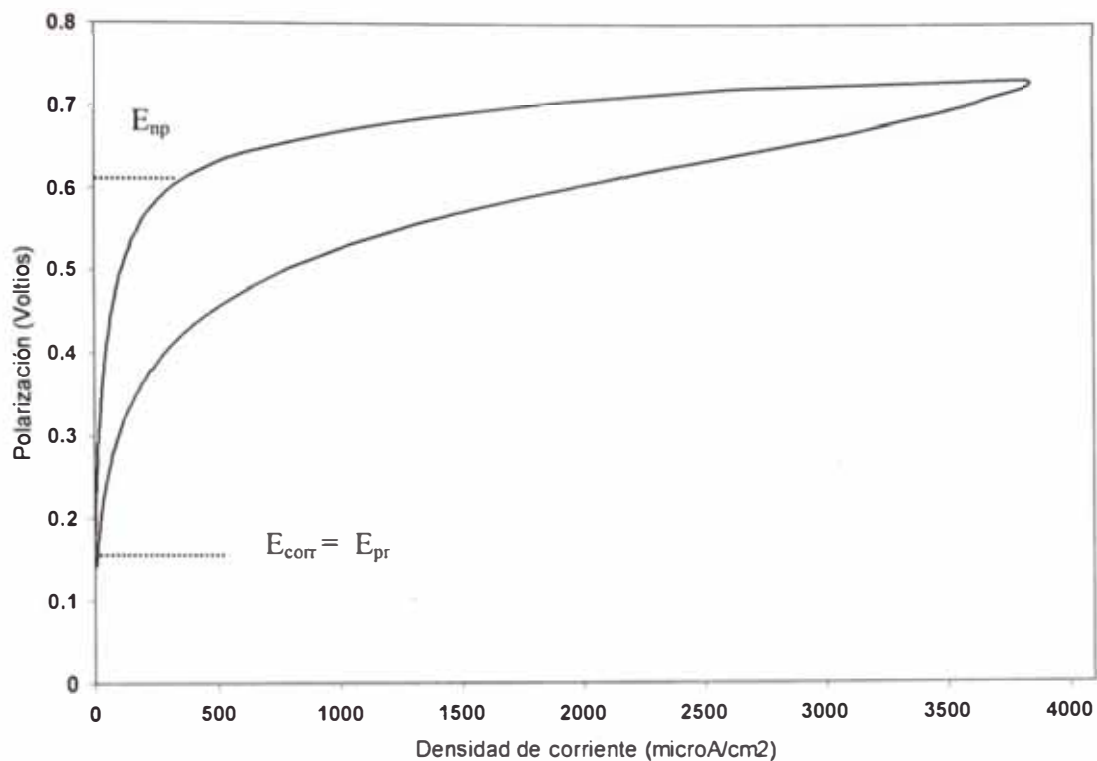


Fig. 65 Curva cíclica de polarización anódica para la evaluación de la susceptibilidad de corrosión por picaduras

corriente anódica por sobre el valor del potencial de corrosión. Las micrografías de la Fig 66 confirma las conclusiones de las mediciones potenciodinámicas

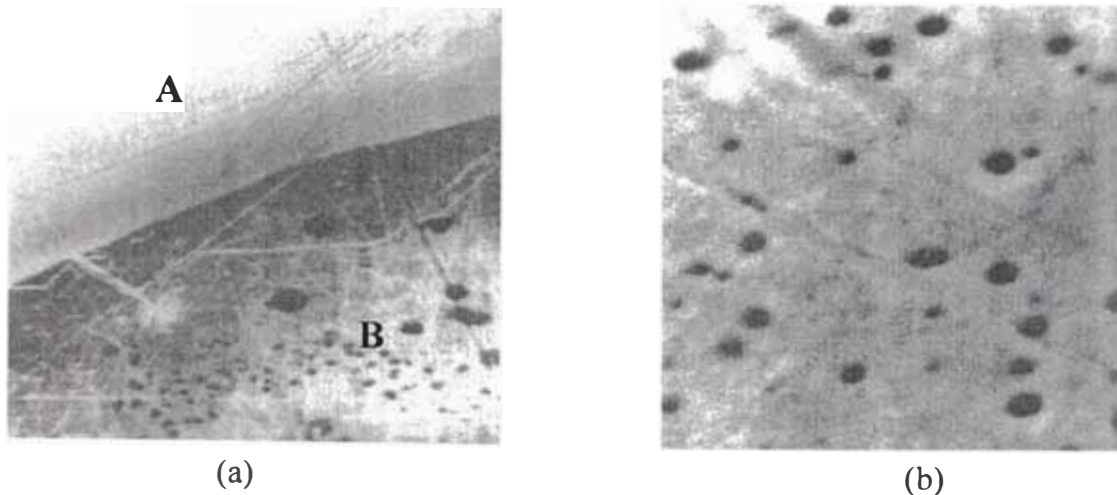


Fig. 66 Micrografías de depósito Ni-P a) Micrografía 1000X, Sector A: area no atacada por HCl, zona libre de poros, Sector B: area atacada por HCl 1M, altamente porosa b) Micrografía 10000X del sector B, mostrando picaduras producidas por corrosión con HCl 1M, tamaño promedio de la picadura 0,125  $\mu\text{m}$

### 3.8.9 Caracterización del depósito y evaluación de los cambios estructurales por tratamiento térmico

La microestructura del depósito de Ni-P es dependiente del contenido de fósforo en la aleación, para valores bajos de fósforo (aprox. < 7%) la naturaleza de la aleación es del tipo nanocristalina, consistiendo de muchos pequeños granos, aproximadamente de 2-6 nm de radio, a medida que el contenido de fósforo se incrementa pasa de microcristalina a una mezcla de amorfo-microcristalino y finalmente totalmente amorfo para un alto contenido de fósforo (aprox. > 10%) [16]. La estructura del depósito en estas condiciones es de naturaleza metaestable, es decir es modificable con el tiempo y relacionado a ello las propiedades mecánicas y físicas.

Es de entender que el tratamiento térmico acelerará el proceso el que se fundamenta en el cambio drástico de la estructura

del depósito cambiando de amorfo a cristalino [17]. En el difractograma de rayos X (Fig.67 ) se puede observar el progreso del cambio estructural en dependencia de la temperatura utilizada [18].

En la Fig 68 se visualiza el DRX de la muestra M4, seleccionada como la que reúne las mejores propiedades mostrando con claridad los componentes cristalinos formados por tratamiento térmico de la muestra Ni-P a 400 °C durante una hora. En el anexo E se puede ver el difractograma para depósito de Ni-P tal como se obtuvo (sin tratamiento térmico)



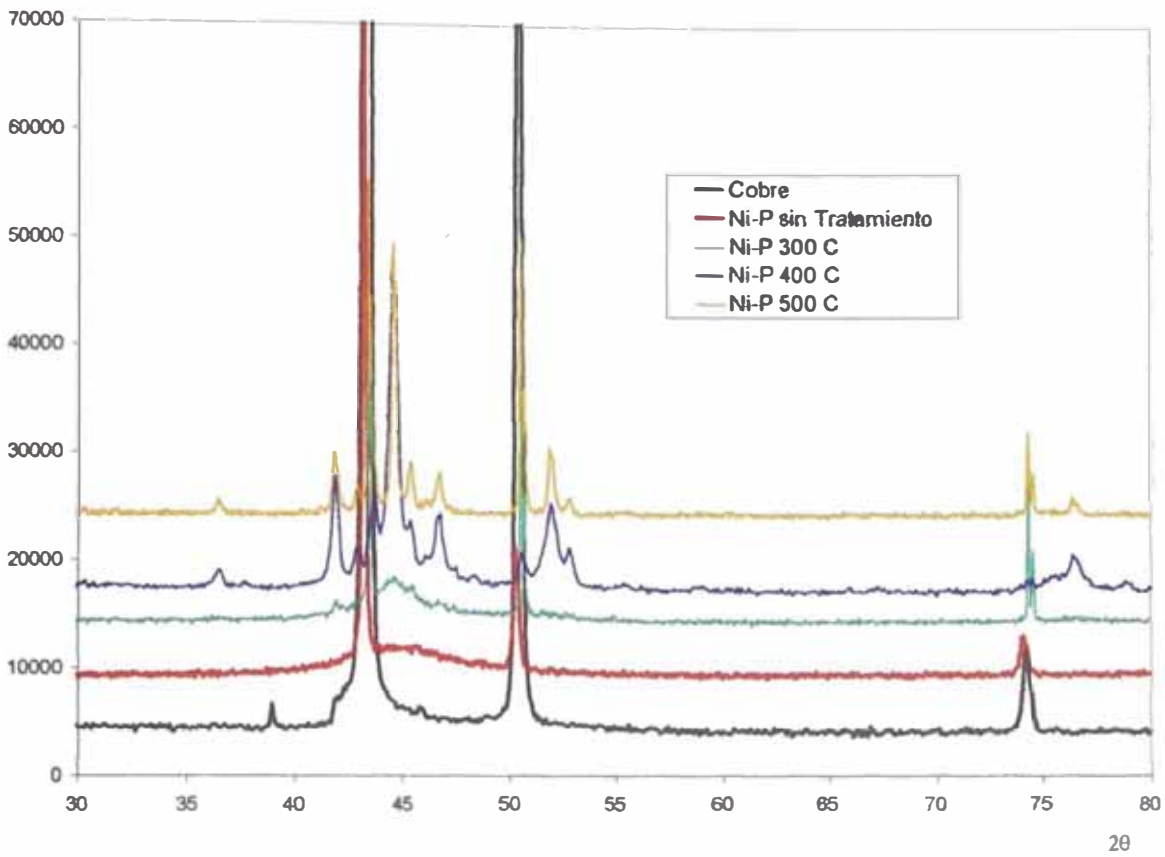


Fig. 67 Difractograma comparado del sustrato de cobre, depósito de Ni-P y depósito de Ni-P tratado térmicamente a 400 °C por una hora.

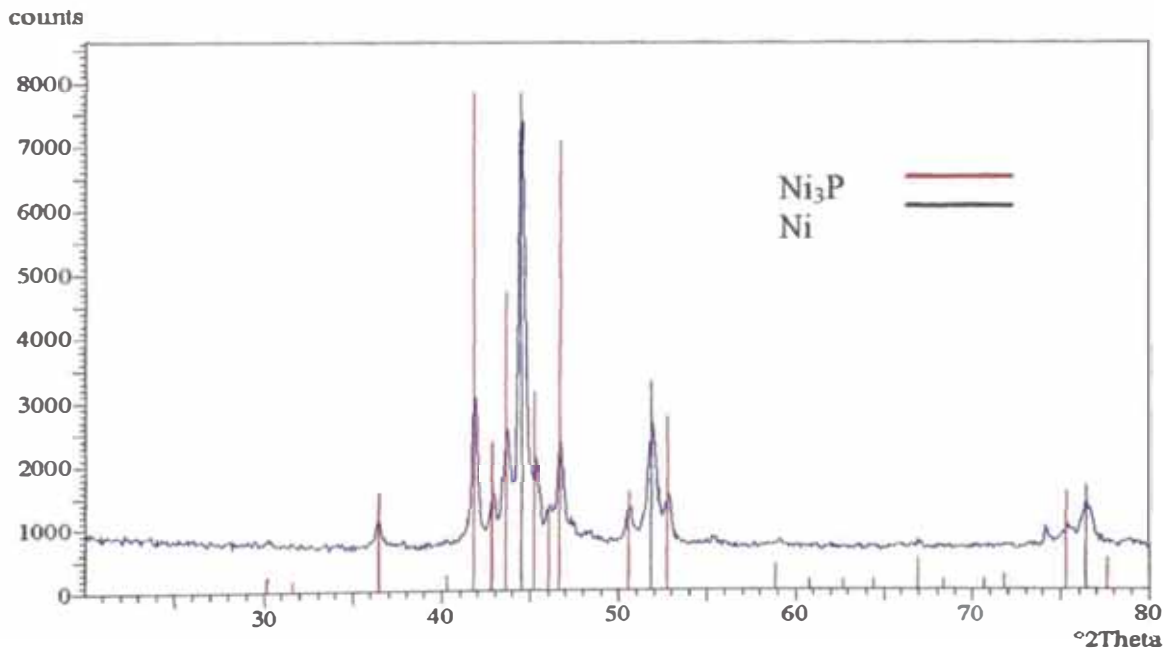


Fig. 68 Difractograma indexado de recubrimiento Ni-P, obtenido de la solución ANF + 0.40 M NaBF<sub>4</sub> (M3) con 1 hora de tratamiento térmico a 400 °C .

La formación cristalina produce cambios drásticos en las propiedades físicas del recubrimiento. Se ha medido la dureza del recubrimiento Ni-P obtenido a partir de soluciones ANS y ANF tratados térmicamente

Medición de dureza de depósitos tratados térmicamente

Muestras: Depósitos Ni-P de ANS y ANF tratados a 400 °C y 1 hora

Unidad de medida de dureza: HV

Carga: 10 gramos

TABLA. 19 DUREZA DEL DEPOSITO Ni-P CON TRATAMIENTO TERMICO

Depósitos	Parciales de diagonales de indentación con 10g de carga (μm)		Promedio de diagonales (μm)	Dureza Vickers (HV)
	d1	d2	Dp	
ANS	4,30	4,10	4,15	1076,49
ANF	3,85	3,80	3,80	1283,93

Medición de la corrosividad de depósito Ni-P de solución ANF (muestra M4) con tratamiento térmico a 400 °C y 1 hora

**MEDICION DE LA VELOCIDAD DE CORROSION**

METODO EMPLEADO: Resistencia de Polarización (Rp)

**MUESTRA: Depósito de muestra M3 con Tratamiento térmico 400 C (1 hora)**

AREA EFECTIVA: 0,282 cm<sup>2</sup>

ELECTROLITO: 1M HCl, desaereado con nitrógeno

VELOCIDAD DE BARRIDO = 0,5 mV/s

FACTOR DE CONVERSION = 0,1 mA / V

POTENCIAL DE REPOSO = E<sub>corr</sub> = 12 mV

E (mV)	E - E <sub>corr</sub> (mV)	I (mV)	I(μA)	i(μA/cm <sup>2</sup> )
148	10	11,9	1,190	4,20
146	8	9	0,900	3,191
144	6	4,8	0,480	1,702
142	4	2,5	0,250	0,887
140	2	0,6	0,060	0,213
138	0	0	0,000	0,000
136	-2	-7,7	-0,770	-2,730
134	-4	-10,7	-1,070	-3,794
132	-6	-13,7	-1,370	-4,858
130	-8	-16,8	-1,680	-5,957
128	-10	-21	-2,100	-7,447

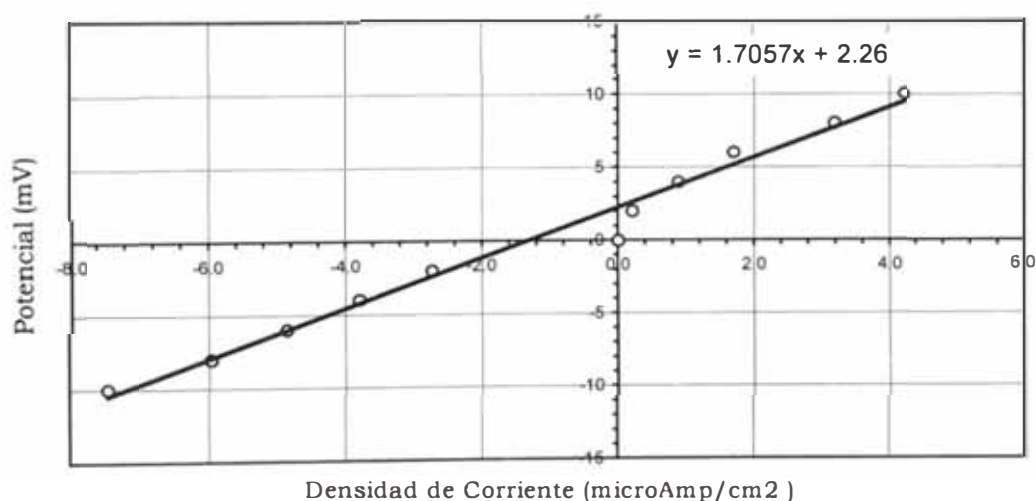


Fig. 69 Gráfico velocidad de corrosión de muestra M4 con tratamiento térmico a 400 °C durante 1 hora

Velocidad de corrosión;  $i_{corr} = B/R_p = 16,05 \mu A/cm^2$

Ec. 51

### **3.8.10 Fundamentos de la influencia de los iones fluoborato en la deposición de Ni-P**

Según las mediciones realizadas de las propiedades de dureza, corrosión, velocidad de depósito y reflectancia se puede deducir que la presencia de iones fluoborato en la solución autocatalítica de níquel afectan marcadamente las características del depósito obtenido

La modificación de la velocidad de deposición en relación inversa al incremento de iones fluoborato en la solución es un indicio que su efecto se localiza en la doble capa influyendo en el establecimiento de su potencial, de acuerdo a la teoría de la doble capa este potencial ejerce una función controlante de la velocidad del proceso. Para minimizar los efectos de concentración de especies iónicas en la interfase se mantiene convenientemente agitada la solución.

Para probar la hipótesis se ha realizado un estudio de la doble capa en la región no faradayca por el método de voltamperometría utilizando las soluciones referidas en la tabla 20 a pH 5,0 ajustado por agregado de amoníaco, temperatura ambiente y utilizando sustrato de cobre

En el gráfico de la Fig. 70 se puede visualizar que para las curvas de las soluciones ANS-BF<sub>4</sub> y ANS-CIO<sub>4</sub> (tabla 20) los potenciales de polarización son aproximadamente del mismo valor, este comportamiento era de esperarse debido a la similitud en tamaño, carga iónica y estructura de los aniones fluoboratos y percloratos [19], además se puede notar la diferencia de potencial entre las curvas de las soluciones anteriores y el comportamiento de la solución ANS, la diferencia en los potenciales de polarización,

tomando como referencia el potencial de descomposición es de aproximadamente 120 mV, esta diferencia de potencial es atribuido a la adsorción de los aniones de fluoborato en la superficie del electrodo el cual al desplazar parcialmente la posición de los iones hipofosfito reduce la velocidad de deposición, como efectivamente se ha registrado, la polarización reduce la velocidad de deposición de tal manera que esta desciende significativamente, afectando el tamaño de grano y en forma general el proceso de formación cristalina cambiando, en consecuencia, las propiedades físicas del depósito.

TABLA 20, COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES PARA LAS MEDICIONES VOLTAMPEROMETRICAS

<b>COMPONENTES (molar)</b>	<b>SOLUCIONES</b>		
	<b>ANS</b>	<b>ANS-BF4</b>	<b>ANS-CIO4</b>
Sulfato de Niquel	0,10	X	0,10
Fluoborato de Niquel	X	0,10	X
Acido Perclórico	X	X	0,40
Hipofosfito de sodio	0,18	0,18	0,18
Acido acético	0,40	0,40	0,40
Acido cítrico	0,13	0,13	0.13

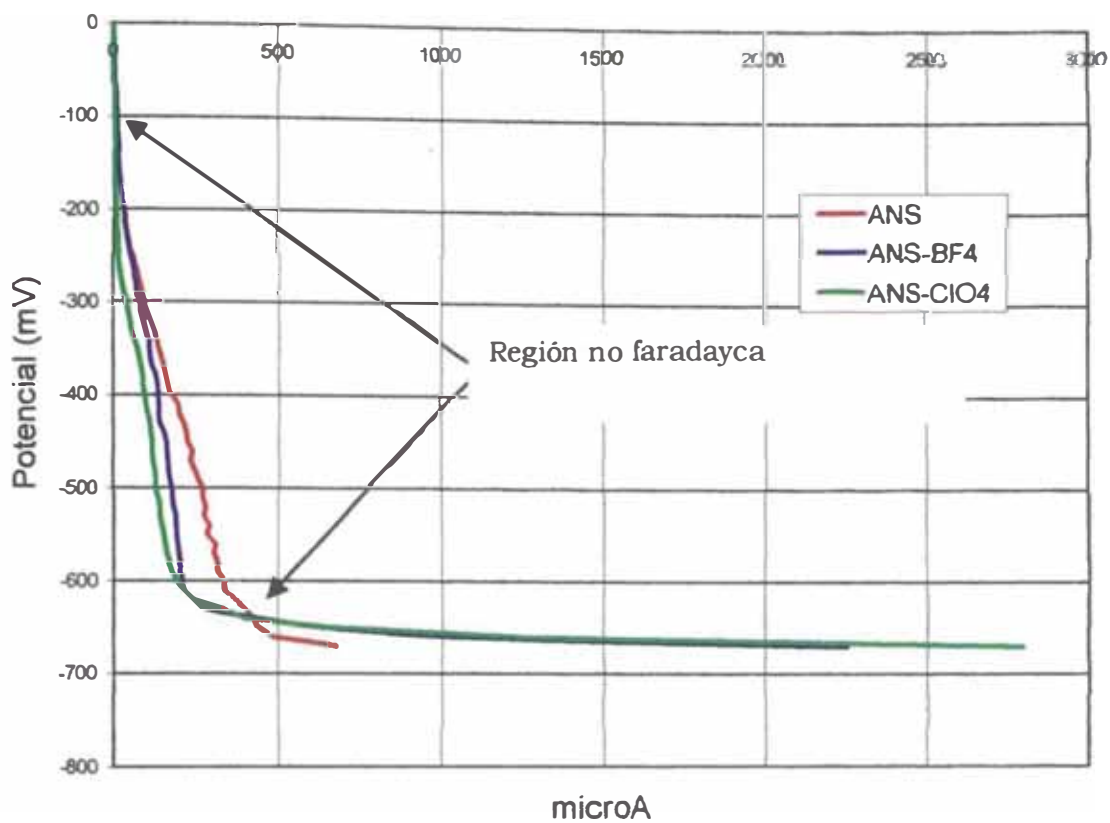


Fig. 70 Voltamperometría de soluciones autocatalíticas de Ni-P, identificándose la región no faradayca en el cual ocurre la adsorción de aniones de fluoboratos y percloratos

## CAPITULO IV

### DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

#### 4.1 DISCUSION DE RESULTADOS

Sobre la activación del substrato de cobre.

Los dos sistemas de activación estudiados: a) Impulso galvánico (Fig. 23) y b) Aplicación de un potencial externo (voltamperometría) (Fig. 24), proporcionan valores similares de potencial entre los electrodos Cu-SCE ( $\sim 720$  mV) demostrando que la activación está relacionada al potencial que toma el substrato frente a la solución, independientemente de cómo se llegue a ello. Esta teoría es explicable por la función que cumple el anión hipofosfito en el proceso autocatalítico, entendiéndose que solo se adsorbe en la superficie del substrato a cierto valor de potencial, a partir del cual se inicia el proceso en sus etapas siguientes según las ecuaciones 10 al 15. Las curvas comparativas de la Fig. 24 nos indican que en ausencia de cationes de níquel (Sol. A) ó de aniones hipofosfito (Sol. B) la descomposición no ocurre, esto es explicable, en el primer caso, por la ausencia de la sustancia electroactiva que debe electronizarse y en el segundo caso por la falta de especies que deben actuar como reductoras, esto es, generar átomos de hidrógeno que provienen de la adsorción de hipofosfito.

Sobre la activación del substrato de acero.

El hierro, principal constituyente del acero es considerado autocatalítico por el alto valor galvánico que forma con la solución, el valor requerido es logrado por aumento de la temperatura con el cual el valor de potencial asciende hasta llegar al valor termodinámicamente necesario, en la Fig. 25 se muestra las curvas comparativas del aumento de potencial vs. temperatura de una probeta de acero en solución autocatalítica de níquel con y sin hipofosfito. El progreso del potencial para la probeta en solución con hipofosfito toma una pendiente más alta a partir de 50 °C, aprox. a 671 mV. identificándose este valor como el inicio de la reacción catalítica y corroborada por la simultanea aparición de burbujas de hidrógeno a la vez que depósito de Ni-P, el valor de potencial de 720 mV corresponde a la reacción autocatalítica sobre la capa recién formada de Ni-P.

Sobre la cinética de la reacción autocatalítica:

El estudio experimental ha determinado que la reacción autocatalítica para la deposición de Ni-P, responde al modelo cinético de orden cero, tal como se puede observar en la Fig. 26. El resultado es coherente con la cinética química de los sistemas catalíticos de lecho fijo, en consecuencia la velocidad de aumento de espesor se encuentra en relación directa al tiempo de inmersión. Se ha realizado medición de espesor por SEM para una muestra de cobre a pH 5,0 y 95 °C y tiempo de inmersión de 36 minutos obteniéndose un depósito con espesor de 11,1  $\mu\text{m}$  (Fig. 71)





Fig. 71 Micrografía, magnificación 10,000 X, medición del espesor de depósito

Según los cálculos teóricos el espesor correspondería a 11,4  $\mu\text{m}$  .

#### Evaluación de la película pasivante

Según los estudios de análisis XPS (Fig. 39), se ha determinado la alta concentración de oxígeno ligado en las capas superficiales, este hecho indica la existencia de una capa pasivante conformada de níquel no elemental, fósforo, oxígeno y probablemente hidrógeno (este último elemento es difícil de detectar por XPS) conformando compuestos ternarios y/o cuaternarios. El estudio de potencial de circuito abierto para la muestra en solución de HCl (Fig. 37), corrobora su existencia. Como se ha podido observar, la curva describe el progreso de la disolución de la capa pasivante dependiente del tiempo hasta llegar a un potencial constante, el cual indica que el depósito a perdido su capa externa y el potencial corresponde a la estructura del depósito. Este hecho justifica el uso de HCl en las mediciones de corrosividad por que las mediciones comparativas busca evaluar si han ocurrido cambios estructurales con la incorporación de iones  $\text{BF}_4^-$ .

### Sobre La Incidencia del $\text{BF}_4^-$ en las propiedades del depósito

El estudio ha determinado que el ion  $\text{BF}_4^-$  no actúa como especie electroactiva puesto que no se incorpora en el depósito, tal como se puede deducir del análisis XPS. Su actividad se limita a modificar el potencial de la interfase adsorbiéndose en la superficie del sustrato, el análisis de la zona no-faradayca de la Fig. 70 permite deducir este comportamiento, la similitud de comportamiento de los aniones  $\text{BF}_4^-$  y  $\text{ClO}_4^-$  en la interfase demuestra que la propiedad de adsorción del  $\text{BF}_4^-$  está relacionada a la carga y tamaño iónico.

Para el estudio fueron fijados los parámetros de pH, temperatura, velocidad de agitación y concentración de los componentes manteniendo variable únicamente la concentración de iones  $\text{BF}_4^-$ .

*Modificación de la velocidad de depósito.-* Las mediciones realizadas indican que el incremento de los aniones  $\text{BF}_4^-$  afecta en forma inversa a la velocidad de depósito descendiendo linealmente, este comportamiento está relacionado a la propiedad de adsorción de los aniones  $\text{BF}_4^-$  sobre la superficie del sustrato. Los aniones  $\text{BF}_4^-$  compite con los aniones hipofosfito por lugares preferenciales de la superficie, de esta manera, a medida que se aumenta la presencia de iones  $\text{BF}_4^-$  disminuye la de iones hipofosfito, en consecuencia la velocidad de depósito desciende, sin embargo para valores de concentración mayores de 0,4 M existe un cambio del valor de la pendiente, es decir la velocidad de depósito se hace más lenta. Esto puede reflejar la modificación del comportamiento de los aniones en la interfase debido a factores químicos en la solución, como por ejemplo límites de solubilidad de las sales.

*Influencia en la velocidad de corrosión.*- La velocidad de corrosión depende de varios factores, los cuales se resumen en tabla 21

TABLA 21, FACTORES QUE INCIDEN EN LA VELOCIDAD DE CORROSION

<b>Factores</b>	<b>Efecto</b>
Rugosidad superficial	Aumenta la corrosión
Porosidad del sustrato	Aumenta la corrosión
Uso de ácidos fuertes antes del depósito	Aumenta la corrosión
Uso de estabilizadores sulfurados	Aumenta la corrosión
Tratamiento térmico	Aumenta la corrosión
Alto contenido de fósforo en la aleación	Disminuye la corrosión
Cristalinidad	Aumenta la corrosión

El uso del fluoborato contribuye a obtener depósitos lisos con menor cantidad de incrustaciones de ortofosfito ( $\text{NiHPO}_3$ ), las micrografías de las figuras 43-47 muestra la modificación en la morfología de la superficie de los depósitos de acuerdo al incremento de aniones fluoborato. El mecanismo por el cual el fluoborato logra este efecto se puede explicar por la mayor solubilidad del fluoborato de níquel explicado por el alto valor de radio iónico de los aniones  $\text{BF}_4^-$ , de esta manera se evita la precipitación de partículas de ortofosfito. Es conocida la poca solubilidad de las moléculas de fosfito de níquel, la tabla 22 resume algunos valores de solubilidad de sales de ortofosfito

TABLA 22 SOLUBILIDAD DE SALES FOSFITO EN AGUA

Sales de fosfito	Solubilidad 0°C g/L	Solubilidad g/L
Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	800	1000
K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	----	2200
NiHPO <sub>3</sub>	7	3 <sup>100</sup> °c

Fuente: CRC Press, 1989 New York

El valor muy bajo de solubilidad se vuelve crítico en la interfase provocando la precipitación de partículas de NiHPO<sub>3</sub> en la matriz de Ni-P conformando impurezas constituyéndose como aportantes de oxígeno e hidrógeno los cuales fueron detectados en el análisis XPS (Fig. 39), como resultado se obtienen depósitos rugosos y porosos con el consecuente decrecimiento del valor de protección a la corrosión. Por otro lado, la modificación del contenido de fósforo en la aleación Ni-P aporta a una mayor resistencia a la corrosión como se observa en la Tabla 19. De la medición de reflectancia de la Fig. 60 se puede deducir que los depósitos logrados con las soluciones ANS y ANF se diferencian por el brillo en el rango visible favoreciéndose a medida que se incorpora mayor cantidad de fluoborato, hasta cierto límite.

Se ha determinado que el tipo de corrosión que ocurre en los depósitos Ni-P en soluciones de HCl 1M es por picaduras, la curva de polarización cíclica de la rama anódica de la Fig. 65 y las micrografías de la Fig. 66 demuestran esta característica.

Por otro lado, el efecto del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión tiene una relación directa tal como se puede observar en la Tabla 18, el incremento de aniones BF<sub>4</sub><sup>-</sup> eleva el contenido de fósforo, este comportamiento puede explicarse por la tendencia del fluoborato a actuar como ligando respecto a iones

metálicos en solución acuosa, en este caso la concentración de los iones  $\text{Ni}^{2+}$  en la interfase se verán disminuidas descendiendo su concentración en el depósito, este comportamiento es coherente con los datos de descenso de la velocidad de depósito, comportamiento característico de los sistemas electroquímicos cuando se utiliza complejantes.

*Influencia sobre la dureza del depósito y su relación con el tratamiento térmico.*

Los depósitos de Ni-P, sin tratamiento térmico muestra un incremento de dureza del 16% entre el depósito M1 y M4 (Tabla 17), sin embargo la dureza del depósito de la muestra M4 después del tratamiento térmico a 400 °C por una hora, muestra un valor significativamente mayor (Tabla 19). Este comportamiento se puede atribuir a formación cristalina de fosfuro de níquel ( $\text{Ni}_3\text{P}$ ) y su relación porcentual en la aleación  $\text{Ni}_3\text{P}$ -Ni (la dureza del níquel electrolítico es de solo 250 HV [17] en promedio). En consecuencia, es posible deducir que la dureza del depósito está relacionada directamente al contenido de fósforo en la aleación Ni-P y mejora con la formación cristalina de  $\text{Ni}_3\text{P}$ , el cual ocurre con relación al tiempo de exposición a un determinado valor de temperatura. El análisis químico revela que con el incremento de iones  $\text{BF}_4^-$  aumenta el porcentaje de fósforo, estableciéndose una relación directa de la influencia de iones  $\text{BF}_4^-$  en la dureza del depósito Ni-P (Tabla 19)

La dureza del depósito Ni-P tratado térmicamente a 400 °C llega a valores comparativamente mayores que los recubrimientos de cromo duro cuyo valor se encuentra entre 950-1150 HV [20]

El depósito de Ni-P, tal como se obtiene, tiene característica básicamente amorfa y solo se cristaliza después del tratamiento

térmico, tal como se deduce de los difractogramas de rayos X de la Fig. 67, la característica amorfa es de esperar para depósitos Ni-P de concentración mayor 6,4% P. el tratamiento térmico alrededor a 300 °C produce la cristalización del níquel en el sistema cúbico centrado en las caras (ccc) en una matriz de Ni-P amorfo y alrededor a 400 °C el producto de la cristalización es Ni<sub>3</sub>P en sistema tetragonal en una matriz de Ni (Fig. 68). A temperaturas mayores no existen mejoras en la calidad del depósito, por el contrario, se perfila mas nítidamente los picos de Ni disminuyendo las de Ni<sub>3</sub>P, este comportamiento puede atribuirse a la segregación de P en capas internas, un análisis por EDAX<sup>8</sup> para una muestra M4 tratado térmicamente a 600 °C reporta un contenido 6,69% de fósforo (Ver Fig. 72)

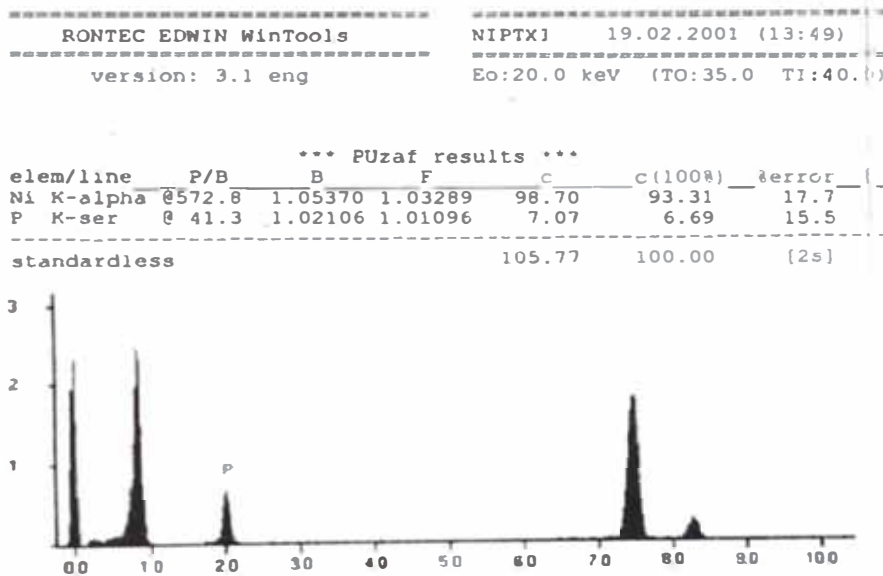


Fig.72 Microanálisis EDAX de muestra M4 tratada térmicamente a 600 °C

Se concluye que la mejor condición de tratamiento térmico es 400 °C durante 01 hora

<sup>8</sup> Equipo SEM con analizador EDAX Hitachi S-3000N Laboratorio Electrocatalisis Universidad de Alicante- España

## 4.2 CONCLUSIONES

El método de inducción galvánica para la activación de sustratos de cobre para la obtención de depósitos de Ni-P, en el cual se utilizó aluminio, como inductor, ha proporcionado un método adecuado para la obtención de recubrimientos de Ni-P sobre materiales de cobre posible de ser aplicados sobre circuitos impresos y otros. El fundamento de la función del hipofosfito ha sido debidamente sustentado en los valores de potencial y la necesidad de su adsorción en la interfase como condición para el inicio del proceso de reducción.

La incorporación de aniones de fluoborato en la solución autocatalítica de níquel ha conducido a la obtención de depósitos con mayor dureza y brillo superficial comparados con las obtenidas en soluciones basadas en sulfatos, el mecanismo mediante el cual los iones fluoborato intervienen en el proceso ha sido relacionado a su capacidad de penetrar en la estructura de la doble capa electroquímica adsorbiéndose en la superficie modificando el valor de potencial en la interfase.

La variación de las condiciones de temperatura, pH, componentes químicos, agitación, etc. proporciona variantes en las propiedades químicas y físicas del depósito Ni-P de tal manera que es posible la obtención de depósitos con propiedades específicas según el uso para el que se destine.

Los resultados obtenidos consolidan una etapa de investigación que sienta las bases de una posterior estructuración de un plan de trabajo en el campo de la ingeniería para la implementación de una planta piloto de obtención de recubrimientos Ni-P en piezas de cobre y acero donde el método se justifique técnica y económicamente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Flis and D.J. Duquette, Journal of the Electrochemical Society Vol 131: 34 Jan-1984
- [2] L.M. Abrantes and. J.P. Correia, Journal of the Electrochemical Society Vol 141: 9 September -1994
- [3] J. Flis and D.J. Duquette, Journal of the Electrochemical Society Vol 131: 254 February-1984
- [4] Sergio E. Droguett, Elementos de Catálisis Heterogénea, Secretaria de la Organización de los Estados Americanos, Washington, D.C 1983
- [5] L.M. Abrantes and. J.P. Correia, Journal of the Electrochemical Society Vol 141: 9 September -1994
- [6] J.O'M. Bockris A.K.N. Reddy, Electroquímica moderna Vol.2 -783 Edit. Reverté 1980 N.Y
- [7] B.E Conway and J.O'M. Bockris an introduction to fundamental research on the Mechanism of the Electrodeposition of Metals . AES Research Project No. 16 Univ. Of Pennsylvania
- [8] José M. Costa, Fundamentos de Electróica Edit. Alhambra 1981, Madrid.
- [9] José A. Gonzales, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas Edit. Reverté 1991, Print Spain
- [10] L.Das, D.T. Chin, Plating and Surface Finishing 56, Oct. 1995
- [11] Kazuyuki Sugita and Nobuo Ueno, Journal of the Electrochemical Society Vol 131: 111 January- 1984
- [12] Georg Brauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Vol 1 – Second Edition , Academic Press, New York London, pag. 222
- [13] Metals Handbook (ninth edition) Vol.5 Surface Cleaning, Finishing and Coating ASM, Ohio pag. 228.
- [14] Richard Bellemare and Peter Vignati, PFOonline , Newark, New jersey Nov. 1999
- [15] José A. Gonzales, Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas Edit. Reverté 1991, Print Spain



- [16] Richard Bellemare and Peter Vignati, PFOonline , Newark, New Jersey  
Nov. 1999
- [17] Metals Handbook (ninth edition) Vol.5 Surface Cleaning, Finishing  
and Coating ASM, Ohio pag. 228.
- [18] Standard Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-  
Phosphorus Coatings on Metal. Annual Book of ASTM Standards Vol  
02.05. 1999
- [19] F.A Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Básica Edit. Limusa  
1986 - Mexico , pag. 269
- [20] V. Massuet, "Cromo Duro" pag. 10, Edit. Monteso 1957 , Barcelona  
España

## ABREVIATURAS

ANF	Solución autocatalítica de níquel basada en fluoborato
ANS	Solución autocatalítica de níquel basada en sulfato
ASTM	American Standard Test Material
B	Constante de Stern-Geary
ba	Pendiente anódica
bc	Pendiente catódica
DRX	X ray difraction
$E_{corr}$	Potencial de corrosión
EN	Electroless Ni-P
HV	High Vickers, escala de dureza
$i_{corr}$	Corriente de corrosión
IHP	Inner Helmholtz plane (Plano interno de Helmholtz)
Ni-P	Aleación Níquel fósforo
OHP	Outer Helmholtz plane (Plano interno de Helmholtz)
Q.P	Químicamente puro
$R_p$	Resistencia de polarización
SCE	Standard Calomel Electrode
XPS	X photon spectroscopy
XRD	X ray difraction (DRX)
SEM	Scannig Electron Microscopy