



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES
AVANZADOS S.C

POSGRADO

PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE RESISTENCIA
A LA CORROSIÓN DEL RECUBRIMIENTO NI-B
ELECTROLESS TRATADO TERMICAMENTE

Tesis que como requisito para obtener el grado de Maestro en
Ciencia de Materiales

PRESENTA:

Ing. Juan Carlos Hernández Hernández

Director de Tesis: Dr. Carlos Domínguez Ríos

Chihuahua, Chih., Agosto del 2012

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad llevar a cabo mis estudios de Maestría en la ciudad de Chihuahua, así como poner en mi camino gente que sin importar el día, las horas y el clima siempre estuvieron dándome su apoyo incondicional.

Un especial agradecimiento al Dr. Carlos Domínguez Ríos por la oportunidad, la confianza y el apoyo que siempre me brindó durante el transcurso de este proyecto.

Gracias al CIMAV por permitirme estar en sus instalaciones, siempre en un ambiente de cordialidad y calidad en el servicio a las personas que estamos en sus instalaciones por algún motivo en especial.

Gracias al personal de CIMAV, el Ing. Roal Torres Sánchez, M.C. Karla Campos Venegas, M.C. Enrique Torres Moye, Dr. Martha Teresita Ochoa Lara, Dr. Roberto Martínez Sánchez, Dr. José Guadalupe Chacón Nava por su tiempo, consejos y amistad.

Un agradecimiento sincero a mis compañeros de laboratorios, que muchos estuvieron una estancia corta, pero siempre conté con su ayuda sincera, especialmente al Ing. Fernando Valenzuela

Mi más sincero agradecimiento a la M.C. Ángela Carpio por tener fe en mi y por brindarme su apoyo rompiendo las distancias.

Gracias a la M.C. Gabriela Pedraza por su paciencia, dedicación y tiempo incondicional

Por último y no menos importantes a mis compañeros de maestría que a pesar de ser muy diferentes logramos hacer una bonita amistad.

“Sólo un exceso es recomendable en el mundo: el exceso de gratitud”

Jean de La Bruyere

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS	vi
GLOSARIO	vii
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUCCIÓN	2
1.2 Recubrimientos electroquímicos (electroless)	2
1.3 Recubrimientos Níquel electroless	4
1.3.1 Estructura de los recubrimientos Níquel-Boro electroless	6
1.4 Dureza del recubrimiento Níquel-Boro electroless	8
1.5 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos electroless	9
1.5.2 Resistencia a la polarización	9
1.5.3 Impedancia electroquímica	11
1.6 Justificación.....	12
1.7 Hipótesis.	13
1.8 Objetivo General.....	13
1.8.2 Objetivos Particulares.....	13
1.9 Plan de Trabajo	13
CAPÍTULO 2	16
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	16
2.1 Recubrimiento.....	16
2.1.2 Preparación mecánica	16
2.1.3 Preparación química Superficial	19
2.1.4 Aplicación del recubrimiento Ni-B electroless.....	19

2.2 Tratamientos térmicos	21
2.3 Medición de microdurezas	22
2.4. Medición del espesor del recubrimiento Níquel- Boro electroless	22
2.5 Análisis morfológico del recubrimiento Níquel-Boro electroless	23
2.6 Pruebas electroquímicas	24
2.6.1 Resistencia a la polarización lineal	25
2.6.2 Impedancia electroquímica	26
CAPÍTULO 3	27
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	27
3.1 Análisis químico	27
3.2 Características morfológicas.....	29
3.2.2 Análisis de espesor.....	29
3.2.3 Morfología.....	31
3.2.4 Análisis por difracción de Rayos X	34
3.3 Microdurezas	40
3.4 Técnicas electroquímicas	47
3.4.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)	48
3.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	57
CONCLUSIONES.....	67
RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	68
Apéndice A1 Micrografías del recubrimientos Ni-B electroless tratado térmicamente	69
Apéndice A2 Morfología del recubrimiento Ni-B electroless después de las técnica electroquímicas	80
Bibliografía	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Baños Níquel electroless alcalinos y ácidos	5
Figura 2 Ecuación para determinar la velocidad de corrosión	10
Figura 3 Geometría de las muestras (T) Sección transversal, (L) Sección Longitudinal.....	17
Figura 4 Proceso de preparación química superficial	18
Figura 5 Proceso de aplicación del recubrimiento Ni-B electroless.....	20
Figura 6 A) Condensador B) Termómetro, C) Base para sujetar muestras, D) Vaso de precipitado 500ml.....	21
Figura 7 Proceso de preparación de muestras para pruebas de corrosión	24
Figura 8. Celda Electroquímica RE (electrodo de referencia), CE (electrodo auxiliar), WE (electrodo de trabajo).....	25
Figura 9. Microfotografía de sección transversal del recubrimiento Ni-B.....	30
Figura 10. Microfotografía de secciones transversales tratadas térmicamente:.....	31
Figura 11. Microfotografía de morfología superficial tipo Coliflor característica del recubrimiento Ni-B	32
Figura 12. Microfotografía del crecimiento columnar del recubrimiento Ni-B.....	33
Figura 13 Comportamiento del recubrimiento Ni-B electroless sin tratamiento térmico	35
Figura 14. Comportamiento del recubrimiento Ni-B TT 0°C a 600°C	36
Figura 15 Fases presentes en muestras TT 300°C a 450°C de 40° a 100° escala 2θ	37
Figura 16. Comportamiento del recubrimiento Ni-B TT 500°C a 600°C.....	38
Figura 17. Diagrama de fases Ni-B de 0°C a 1,600°C.....	40
Figura 18. Sección transversal de recubrimiento Ni-B TT 500°C.....	43
Figura 19. Micro indentación substrato/recubrimiento escala Knoop s.....	44
Figura 20. Micro indentación escala Knoop sobre substrato	45
Figura 21. Valores de durezas Substrato Vs Recubrimiento de 0°C a 600°C	46
Figura 22 Resistencia a la Polarización Lineal del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C	50
Figura 23 Resistencia a la Polarización Lineal del recubrimiento Ni-B de 200°C a 600°C.....	50
Figura 24 Muestreo superficial de 3 zonas aleatorias TT 200°C.....	52
Figura 25 Análisis elemental por EDS TT 200°C.....	52
Figura 26 Muestreo superficial de 3 zonas aleatorias TT 550°C.....	53
Figura 27 Análisis elemental por EDS TT 550°C.....	53
Figura 28 Comportamiento después de RPL del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C.....	55
Figura 29 Comportamiento después de RPL del recubrimiento Ni-B de 300°C a 500°C.....	55
Figura 30 Recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C EIS.....	59
Figura 31 Comportamiento del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C EIS.....	60
Figura 32 Trayectoria de la corriente en un recubrimiento.....	62

<i>Figura 33 Ecuación del número de Wagner</i>	<i>62</i>
<i>Figura 34 Distribución de corriente a través del recubrimiento N-B EIS.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 35 Ecuación para determinar la corriente de corrosión</i>	<i>65</i>
<i>Figura 36 Morfología del recubrimiento Ni-B sin tratamiento térmico</i>	<i>69</i>
<i>Figura 37 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 200°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 38 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 250°C.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 39 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 300°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 40 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 350°C.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 41 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 400°C.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 42 Morfología del recubrimiento Ni-B Tratado Térmicamente a 450°C.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 43 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 500°C.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 44 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 550°C.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 45 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 600°C.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 46 Microfotografía de muestra sin tratamiento térmico</i>	<i>74</i>
<i>Figura 47 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 200°C.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 48 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 250°C.....</i>	<i>75</i>
<i>Figura 49 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 300°C.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 50 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 350°C.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 51 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 400°C.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 52 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 450°C.....</i>	<i>77</i>
<i>Figura 53 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 500°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 54 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 550°C.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 55 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 600°C.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 56 Morfología del recubrimiento Ni-B sin tratamiento termico</i>	<i>80</i>
<i>Figura 57 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 200°C.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 58 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 250°C.....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 59 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 300°C.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 60 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 350°CSEM</i>	<i>82</i>
<i>Figura 61 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 400°C.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 62 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 450°C.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura 63 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 500°C.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 64 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 550°C.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 65 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 600°C.....</i>	<i>85</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Componentes del baño Ni-B electroless.....</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 2. Comparación de % en peso de elementos aleantes.....</i>	<i>27</i>
<i>Tabla 3 Porcentaje en peso de elementos aleantes del recubrimiento Ni-B electroless</i>	<i>28</i>
<i>Tabla 4. Valores de dureza del recubrimiento Ni-B de 0° a 600°C</i>	<i>41</i>
<i>Tabla 5 Parámetros de evaluación de RPL</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 6 Resistencia a la Polarización Lineal en una solución 0.6M durante 30 segundos de permanencia</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 7 Parámetros de evaluación de RPL</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 8 EIS en una solución 0.6M durante 30 segundos de permanencia</i>	<i>58</i>

GLOSARIO

AISI. - American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Hierro y el Acero)

ASTM.- American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Pruebas y Materiales)

B.- Constante de Tafel

C.A.- Corriente Alterna

C.D.- Corriente Directa

Cdl.- Capacitancia

CIMAV.- Centro de Investigación en Materiales Avanzados

EDX.- Espectroscopia de Energía de Dispersión por Rayos X

EIS.- Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

FCC.- Cuerpo de caras centradas

HK.- Dureza Knoop

HRC. - Dureza Rockwell C

Hv.- Dureza Vicker

Icorr.- Intensidad de corrosión

ICP.- Espectroscopia de Plasma Acoplado por Inducción

LV.- Low Vacuum (Vacio bajo)

M.- Molar

Mmpy.- Milímetros por año

MPY.- Milésimas de pulgada por año

NaCl.- Cloruro de Sodio

Ni₃B.- Boruros de Níquel

PVC.- PoliVinil Cloruro

Rct.- Resistencia a la polarización del recubrimiento

RP.- Resistencia a la Polarización

RPL.- Resistencia a la Polarización Lineal

Rsol.- Resistencia a la polarización de la solución

STT.- Sin Tratamiento Térmico

TT.- Tratamiento Térmico

UNC.- Unified Coarse Standard (Roscas estándares unificadas)

VR.- Velocidad de Corrosión

Z.- Impedancia

ω .- Frecuencias

RESUMEN

Los recubrimientos cada vez están ganando mayor terreno en el área de materiales, debido a las buenas propiedades que se obtienen sobre un material base que requiere ser modificado superficialmente para lograr ciertas condiciones establecidas para su uso.

Al recubrir un acero grado herramienta con el recubrimiento Ni-B electroless desarrollado en CIMAV en el laboratorio electroless, se mejoró la propiedad mecánica de dureza comparada con la que ofrece el sustrato por sí mismo en escala Knoop, de igual manera, se aumentó la resistencia al ataque electroquímico en una solución de NaCl al 0.6M.

Muestras recubiertas con Ni-B fueron tratadas térmicamente de 200°C hasta 600°C con incrementos de 50°C en una atmósfera controlada con Argón durante un lapso de 1 hora; promoviendo la formación de fases cristalinas del Níquel, así como los intermetálicos Ni₃B. Esta fase, junto con el níquel, mejoró sus propiedades mecánicas mediante el análisis de dureza en escala Knoop con una carga de 10gF, registrándose el mejor resultado con el tratamiento térmico a 250°C seguido por el tratamiento térmico a 450°C.

Se analizó la resistencia a la corrosión en 250ml de solución; utilizando las técnicas de Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), así como Espectroscopia por Impedancia Electroquímica (EIS) para analizar la velocidad de corrosión del recubrimiento a temperatura ambiente; obteniendo las mejores condiciones a 600°C y a 450°C en ambas técnicas.

El tratamiento térmico a 450°C, obtuvo las mejores condiciones tanto en las pruebas mecánicas como de resistencia a la corrosión comparada con las ofrecidas por el sustrato, cumpliéndose el objetivo principal de cualquier recubrimiento.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La necesidad de obtener una mayor resistencia al desgaste y corrosión, es un viejo y bien reconocido problema que limita la vida útil de componentes de uso industrial. La búsqueda de materiales especiales y componentes con características, están siendo más demandante, siendo una de las causas de los altos costos de manufactura y servicios. Esto afecta casi cualquier aspecto de nuestra vida. Leemos frecuentemente reportes de noticias acerca de algunos incidentes, generalmente trágicos, que son causados por desgaste o corrosión.

Existen, sin embargo, varias maneras para combatir el desgaste y la corrosión. Una de ellas, es la construcción de componentes completamente de materiales especiales para la resistencia al desgaste y a la corrosión, pero esto puede elevar su costo.

Desde que el desgaste y la corrosión son fenómenos superficiales, la cercanía de los recubrimientos puede ser efectiva para minimizar costos y maximizar la vida útil de los componentes. Con las necesidades de desarrollo bajo las condiciones de operación de los componentes utilizados en la industria, actualmente algunas propiedades requeridas están asociadas con altas temperaturas, materiales duros, materiales con propiedades inertes y resistentes al calor por mencionar algunos.

1.2 Recubrimientos electroquímicos (electroless)

Antes que nada, es necesario comenzar definiendo que es un recubrimiento. Burakowski & Wirzchón,1999; menciona que el concepto de recubrimiento fue muy probablemente originado, desde la observación de la anatomía de los seres vivos

donde, se observó la cubierta de los cuerpos de los animales aislando al organismo del medio ambiente y, al mismo tiempo, proveyendo contacto entre el organismo y el medio ambiente; observándose en vertebrados que el recubrimiento está constituido por la piel. También, menciona que fue en 1950 cuando este término comenzó a tener un mayor auge en documentos y escritos. Por otro lado, existen indicios relacionados con la corrosión y protección a la corrosión, donde se asume que el concepto de recubrimiento es por sí mismo evidente y define varios tipos de recubrimientos.

De manera general se podría decir que un recubrimiento es una capa de material, formada natural o sintéticamente en la superficie de un objeto elaborado del mismo material u otro material diferente, con el fin de obtener una propiedad técnica o decorativa requerida.

Los recubrimientos de los metales se aplican para conseguir una propiedad superficial deseada que no posee el metal base; y en general, las propiedades del recubrimiento, vienen determinadas por las del metal protegido y del material protector (Sosa, 1999).

Existen numerosos tipos y métodos de modificaciones superficiales para aplicar un recubrimiento, como aquellos listados y clasificados por Bunshan. Los cuatro métodos son una clasificación de recubrimientos duros aplicados para la protección al desgaste y a la corrosión (Cox, 1994) .

1. Recubrimientos por Atomizado Térmico (Spray Thermal)
2. Deposición mediante Vapores Químicos (CVD)
3. Deposición mediante Vapores Físicos (PVD)
4. Recubrimientos Electroquímico /Electroless (EP/ElSP)

La tecnología de recubrimientos electroless fue descubierta por A. Brenner y G.E. Riddell en el año de 1946, durante un electrorecubrimiento de un tubo con hipofosfito de sodio, agregado a una solución para reducir la oxidación anódica de otro constituyente del baño (Watson, 1994). Por el control de la reacción de reducción química, los recubrimientos químicos electroless han surgido como un área de crecimiento destacado en ingeniería de superficies, acabados metálicos, etc (Agarwala & Afarwala, 2003).

Los recubrimientos electroless o autocatalítico, se diferencian de aquellos recubrimientos electrolíticos convencionales, debido a que no requieren de una corriente eléctrica externa para llevar a cabo el proceso de recubrimiento. El baño electroless provee un recubrimiento que sigue todo el contorno del sustrato exactamente por las orillas o las esquinas, y en borde muy fino, produciendo un espesor del recubrimiento homogéneo, de igual manera sucede en un barreno ciego donde el recubrimiento presenta estas mismas condiciones. El método electrolítico a diferencia, presenta variaciones en el espesor del recubrimiento en los bordes y esquinas del sustrato, dando una apariencia no uniforme si es observado desde un microscopio óptico (Henry, 2004).

Los recubrimientos electroless presenta el mismo principio de operación de los recubrimientos electrolíticos convencionales, pero con la diferencia en el caso del recubrimiento electroless, que el ánodo es una solución iónica de un metal que será depositado en el sustrato, el sustrato por su parte, funge como un cátodo y la corriente eléctrica (transferencia de cargas) está presente dentro de la solución (Schlesinger, 2000).

Los componentes del baño electroless incluyen una solución acuosa de iones metálicos, agente(s) reductor(es), agente(s) acomplejante(s), y estabilizador(es) del baño; operando en una concentración específica de iones metálicos, temperatura y rangos de pH definidos (Henry, 2004).

1.3 Recubrimientos Níquel electroless

Níquel electroless es un recubrimiento utilizado debido a su excelente resistencia a la corrosión y desgaste. Este recubrimiento tiene muchas aplicaciones incluidas aquellas en la industria petroquímica, química, de plásticos, óptica, pinturas, minería, aeroespacial, nuclear, automotriz, electrónica, computacional, textil, papel y maquinaria alimenticia.

Los recubrimientos Níquel electroless son uniformes, duros, lubricantes, presentan soldabilidad y una resistencias a la corrosión (Duncan, 2006).

Principalmente existen dos tipos de baños que han sido utilizados para aleaciones de recubrimientos Níquel electroless; aleaciones de Níquel-Fosforo (Ni-P) y aleaciones de Níquel-Boro (Ni-B). Estos a su vez se clasifican en baños ácidos y alcalinos dependiendo del agente reductor específico utilizado en el proceso de recubrimiento, tal como lo menciona Henry en su clasificación, como se observa en la figura 1 de los recubrimientos Níquel electroless.

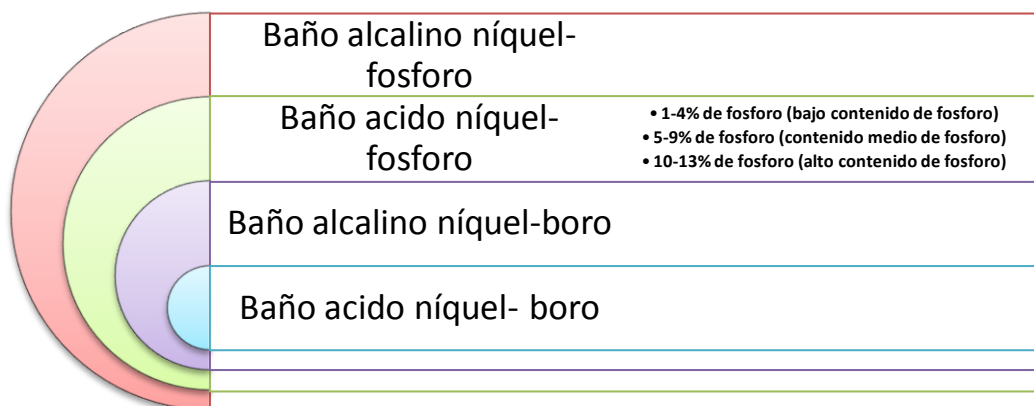


Figura 1. Baños Níquel electroless alcalinos y ácidos

Los recubrimientos electroless desarrollan esfuerzos; y aquellas películas producidas en baños ácidos tienden a mostrar una fuerza ténsil, mientras aquellos baños alcalinos cambian sus fuerza en dirección de compresión (Shlesinger, 2010).

Se han estado utilizando cuatro tipos de agentes reductores para baños de Níquel electroless incluidos Hipofosfito de Sodio, Aminoborano, Borohidruros de Sodio e Hidracina.

El uso de aminoborano en soluciones de recubrimientos níquel electroless ha sido clasificado en dos componentes: N-dimetilaminoborano (DMAB)- $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$, y H-dietilaminoborano (DEAB)- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NHBH}_3$.

DEAB es usado principalmente en establecimientos europeos, mientras DMAB es usado generalmente en USA; DMAB es realmente soluble en solución acuosa mientras

que DEAB debe ser mezclado con una cadena de alcohol alifática como etanol, antes de la mezcla dentro del baño del recubrimiento (Agarwala & Afarwala, 2003).

El dimetilaminoborano es un agente reductor efectivo sobre un amplio rango de pH pero, debido a la evolución de Hidrógeno; el Níquel en el recubrimiento incrementa el pH del baño. Usualmente el baño dimetilaminoborano ha sido utilizado en el rango de pH de 6 a 9, con temperaturas de operación para este baño de 50^o- 80^oC, y puede ser utilizado a temperaturas bajas como 30^oC.

Los baños con dimetilaminoborano son muy útiles para recubrir superficies no-catalíticas como plásticos, los cuales son de primera aplicación. La velocidad de deposición varía con el pH y la temperatura, usualmente es de 7 a 12 $\mu\text{m/h}$ (Agarwala & Afarwala, 2003).

Los baños con agentes reductores de dimetilaminoborano fueron uno de los descubrimientos más recientes en la industria Níquel electroless. Pueden producir recubrimientos conteniendo 2.0 o 3.0% en peso de Boro, pero son normalmente formulados y operados para proveer depósitos conteniendo menos del 0.5% en peso Boro.

El recubrimiento bajo en Boro ofrece una conductividad superior, soldabilidad y adherencia, cuando los comparamos con otros depósitos níquel electroless. En consecuencia, son muy frecuentemente utilizados para aplicaciones electrónicas, especialmente en substratos no metálicos (Duncan, 2006).

1.3.1 Estructura de los recubrimientos Níquel-Boro electroless

Los recubrimientos Níquel electroless, generalmente presentan una estructura amorfa o carente de límites de grano, debido a la reacción que se lleva a cabo en la aplicación del recubrimiento. Es la propiedad de tener una estructura amorfa, lo que le da una buena resistencia a la corrosión como resultado de su falta de cristalinidad. Pero por otro lado, los recubrimientos electroless Níquel también se caracterizan por sus buenas propiedades especialmente mecánicas, mismas que se logran al ser tratadas

térmicamente; como es el caso del recubrimiento Ni-B electroless el cual presenta valores de durezas similares a los que presenta el Cromo duro o mayores.

La razón de que estos recubrimientos de manera natural, sin ser sometidos a algún tratamiento térmico, presenten una estructura amorfa es debido a que en su mayoría el recubrimiento presenta aproximadamente el 95 % en peso de Níquel, y el otro restante depende de las aleaciones que sean agregadas a la solución. Como el Níquel presenta una estructura amorfa, por tal motivo la morfología tal como se obtiene después del recubrimiento es amorfo.

Los recubrimientos Ni-B, son duros debido a una serie de reacciones de descomposición cuando estos son tratados térmicamente. Aquellos recubrimientos que contienen menos del 2.0% en peso de Boro contiene una microcristalinidad.

El contenido de boro puede variar de 0.2 a 4% en peso dependiendo de la formulación del baño y operación. Ni-B contiene Níquel cristalino mixto con precipitados cristalinos de Ni_2B (ASM International Handbook, 2001).

Recubrimientos que contienen menos del 6.0% en peso de Boro, donde el Níquel comienza a precipitarse a temperaturas alrededor de 200°C, comenzando el proceso de endurecimiento. Después a 300°C, boruros de Níquel (Ni_3B) se forma, aumentando la dureza del recubrimiento.

La estructura del recubrimiento que contiene entre 2.0 y 6.0% en peso de Boro, es una mezcla de fase microcristalina y amorfa; pero cada vez mas va ganando terreno las estructuras cristalinas.

Recubrimientos conteniendo más del 4.0% en peso de Boro, precipitan Ni_2B a cerca de 400°C. Esta reacción puede producir valores de dureza muy altos, incluso más que aquellos de aleaciones Ni-P electroless y que aquellos recubrimientos de cromo duro (Shlesinger, 2010). Recubrimientos que contienen más del 6.0% en peso de Boro son amorfos (Duncan, 2006).

Tratamientos térmicos cerca de 250°C producen un recubrimiento extra duro, disminuye la resistencia a la corrosión del Níquel electroless. Esto es quizá debido a

microgrietas. Por otro lado, la aplicación de tratamientos térmicos arriba de 650°C mejora la resistencia a la corrosión.

Shreir, *et al.*, 1994; mencionan que los tratamientos térmicos, como por ejemplo 2 horas a 600°C, mejora la resistencia a la corrosión de depósitos Ni-B y Ni-P, especialmente para medios ácidos. Estos resultados presumiblemente por formación de capas de aleaciones Níquel-Hierro.

1.4 Dureza del recubrimiento Níquel-Boro electroless

Las durezas de aleaciones Ni-B son muy altas, haciendo que estas aleaciones puedan ser tratadas térmicamente para nivelar, igual o aumentar la dureza que produce el Cromo; siendo esta la principal ventaja del Ni-B, así como la superior resistencia al desgaste.

En condiciones de recubrimiento, la máxima dureza ocurre alrededor de 2.0% Boro. El cuál es la concentración a la cual mezcla de fases amorfas y cristalina comienzan a aparecer. Después del tratamiento térmico, la dureza aumenta continuamente con el contenido de Boro.

Sin embargo, para recubrimientos sin tratamiento térmico y mayores al 2% Boro presentan una dureza relativamente baja. La dureza de recubrimiento electroless se aumenta después de calentamientos a temperaturas intermedias, el valor final dependerá sobre todo de la temperatura y tiempo de exposición. Recubrimientos Ni-B pueden ser tratados térmicamente para obtener valores de dureza por encima de 1,200 Hv (Shreir, *et al.*, 1994).

Tratamientos a 250°C por 30 o 40 semanas pueden producir valores de dureza de 1,700 a 2,000 HV₁₀₀. Esta pequeña temperatura de tratamiento aparentemente causa una fina dispersión de Boruros de Níquel, y permite la formación de Boruros de Hierro como Fe₂B y Fe₂C_{0.2}B_{0.8} del substrato difundido hacia el recubrimiento.

Por otro lado los tratamientos térmicos no solo incrementan la dureza del recubrimientos Níquel electroless, también reducen su ductilidad (Duncan, 2006).

1.5 Resistencia a la corrosión de los recubrimientos electroless

Los recubrimientos Níquel electroless producen protección anticorrosiva debido a la formación de una barrera entre el ambiente corrosivo y el substrato. Este no tiene sacrificio alguno como los depósitos de Cadmio o Zinc. Sin embargo, debido a que son completa o parcialmente amorfos, libres de límites de granos y porosidades, la protección a la corrosión provista por el recubrimiento Níquel electroless es excelente y en muchos ambientes superior a otros recubrimientos (Duncan, 2006).

En general, la resistencia a la corrosión del recubrimiento Ni-B es menor que las aleaciones de alto contenido de Fosforo. En ambientes que causan bajo impacto de corrosión en recubrimientos Ni-P, como alcalina y solventes, Ni-B es también altamente resistente. Sin embargo, en ambientes que provocan un ataque moderado al recubrimiento Ni-P como soluciones acidas y amonio, los recubrimientos Ni-B pueden ser severamente corroídos (ASM International Handbook, 2001). Pero, en medios fuertemente oxidantes, ninguno de los dos recubrimientos presenta un comportamiento satisfactorio.

La diferencia en la resistencia a la corrosión entre recubrimientos Ni-B y Ni-P electroless es debido a la diferencia en su estructura. Recubrimientos con bajo contenido de Boro son cristalinos. Depósitos con alto contenido de Boro son solo parcialmente amorfos; ambos son típicamente porosos. Debido a este factor, la película de pasivación que se forma no es cristalina o protectora como aquellas que forman los recubrimientos de alto contenido de fosforo. Áreas con diferente potencial de corrosión que sean producidas, llevan a la formación de pequeñas celdas de corrosión activas/pasivas acelerando el ataque (Duncan, 2006).

1.5.2 Resistencia a la polarización

La Resistencia a la polarización lineal es un método efectivo de medición de la corrosión; el cual monitorea la relación entre un potencial electroquímico y una corriente generada entre las cargas eléctricas de los electrodos en un proceso de corriente el cual permite el cálculo de la velocidad de corrosión.

La resistencia a la polarización lineal (por sus siglas en inglés LPR) es efectiva en una solución acuosa, y ha venido siendo una técnica de rápida respuesta. Estas mediciones del índice de corrosión actual, permiten casi instantáneamente una retroalimentación al operador. El monitoreo de RPL ha tenido un amplio uso industrial por cerca de 50 años (Caproco- international Corrosion Monitorrin Specialist, n.d.).

La técnica de resistencia a la polarización lineal, se deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, que es una nueva aproximación experimental al estudio de la electroquímica de los metales corroyéndose (Rodríguez Gómez, 2002).

En este método, un pequeño barrido de potencial, ΔE (t), definido con respecto al potencial de corrosión ($\Delta E = E - E_{corr}$), se aplica a muestras metálicas registrando la corriente resultante.

La resistencia a la polarización, R_p , de un electrodo de corrosión es definido por la ecuación donde la pendiente graficada es el potencial contra la densidad de corriente en $i=0$.

La densidad de corriente está dada por i . La densidad de corriente de corrosión, i_{corr} está relacionada con la resistencia a la polarización por el coeficiente Tafel B . Las dimensiones de R_p son ohms-cm^2 , i_{corr} es $\mu\text{A/cm}^2$, y B esta en Volts.

La velocidad de corrosión puede determinarse con la ecuación1 donde EW es el peso equivalente de las especies en corrosión en gramos y ρ es la densidad del material en corrosión en g/cm^3 . La unidad de la pendiente de Tafel es Volts, la velocidad de corrosión, VR , en mm por año (ASTM, G59, 1997).

$$VR = 3.27 \times 10^{-3} \frac{I_{cor} * EW}{\rho}$$

Figura 2 Ecuación para determinar la velocidad de corrosión

1.5.3 Impedancia electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica ofrece un método avanzado de evaluación del desempeño de bases metálicas recubiertas y recubrimientos orgánicos (Baboian, 2005). Los ensayos de EIS (espectroscopia por impedancia electroquímica) al no ser destructiva se convierte en una vía alterna en la predicción aproximada del comportamiento de un sistema de protección.

EIS es uno de los métodos más efectivos y rentables para extraer información acerca de características electroquímicas de un sistema electroquímico, incluyendo capacitancias de doble capa, impedancia de difusión, determinación de la velocidad de transferencia de carga, el proceso de transporte de carga y resistencia de la solución. Los parámetros son medidos como una función de la frecuencia de una perturbación aplicada. Algunas áreas importantes de su aplicación son corrosión, cinética de electrodos, membranas, semiconductores, superficies tratadas, baterías, celdas de combustible, interfases, etc (Murat, 2011).

Esta técnica electroquímica, tiene la capacidad de separar las diferentes contribuciones a las respuestas electroquímicas de interfaces. Esta técnica funciona cuando una pequeña amplitud de señal de C.A. es enviada a través de la conexión con la muestra de estudio, la cual produce una perturbación de potencial C.D. aplicado a una celda electroquímica, y la respuesta de la corriente de C.A. está relacionada con la perturbación del potencial de C.A (Rueda Rueda & Prieto Dapena, 2012).

El análisis de los datos de impedancia como función de la frecuencia de C.A., de acuerdo con el modelo sugerido, puede proveer parámetros cuantitativos del proceso del electrodo. El comportamiento de estos parámetros con el potencial de C.D. puede ser utilizado para encontrar una amplia caracterización del proceso del electrodo.

Siendo la corrosión un fenómeno de superficie y dada su naturaleza electroquímica a temperatura ambiente, la impedancia (Z) de la interfase metal/electrolito puede representarse como una combinación de resistencias y capacitores o bobinas. Los cambios relativos en los valores de estos componentes eléctricos, durante el tiempo de inmersión de la muestra de ensayo involucrada en el proceso de corrosión, sirven como

medio comparativo del comportamiento de diferentes sistemas protectores de la corrosión (Flores Merino & Paucar Cuba, 2003).

1.6 Justificación

En los últimos años, los recubrimientos electroless han ido adquiriendo una mayor importancia a nivel industrial debido a las excelentes propiedades mecánicas y anticorrosivas que presentan. Sin embargo, algunos elementos que componen el baño autocatalítico en el cual, son sumergidas las piezas para ser recubiertas, contiene sustancias que recientemente han sido prohibidas por regulaciones ambientales RoHS (Restriction of Hazardous Substances), ELV (End of Life Vehicles) y WEE (Waste of Electrical and Electronic Equipments), que protegen al consumidor de sustancias dañinas que producen cáncer; como son el Plomo, Cadmio, Cromo hexavalente y Mercurio. Algunos elementos como el Plomo y el Talio generalmente se encuentran como agentes estabilizadores del recubrimientos Níquel electroless, y el cadmio como agente abrillantador en algunas aplicaciones industriales.

Es por ellos que, dentro del CIMAV se desarrolló un baño Ni-B electroless que a diferencia de los baños existentes hasta el momento, elimina el uso de estas sustancias de carácter toxico para los consumidores directos e indirectos de los productos que están recubiertos con Ni-B electroless. Los recubrimientos con el baño propuesto, tienen que ofrecer al menos las mismas propiedades de los recubrimientos Ni-B electroless, tales como espesor uniforme del depósito, altas resistencia al desgaste, altos valores de dureza y una buena resistencia a la corrosión.

Para lograr obtener estas propiedades de dureza y resistencia al desgaste, es necesario aplicar un tratamiento térmico que nos proporciones estas propiedades mecánicas sin sacrificar en gran medida la resistencia a la corrosión que presentan los recubrimientos Ni-B electroless sin ser tratados térmicamente.

Por lo cual en este proyecto se busca estudiar el efecto que tiene el tratamiento térmico sobre la resistencia a la corrosión del recubrimiento Ni-B electroless obtenido con el baño desarrollado en el CIMAV. Una premisa importante es lograr un equilibrio con las

propiedades de dureza y resistencia al desgaste más óptimas para este recubrimiento; y así poder darle un valor agregado a los recubrimientos Ni-B electroless que están siendo considerados como una alternativa de reemplazo del cromo duro.

1.7 Hipótesis.

Mediante la aplicación de tratamientos térmicos sobre un recubrimiento Ni-B electroless mejoraran las propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión.

1.8 Objetivo General

Obtener un tratamiento térmico después del recubrimiento, que proporcione la mejor combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión

1.8.2 Objetivos Particulares

- Analizar el comportamiento del agente reductor sobre el baño Ni-B electroless a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos.
- Determinar la influencia de los tratamientos térmicos sobre la dureza del recubrimiento
- Analizar el comportamiento del recubrimiento Ni-B electroless en un medio de corrosivo Cloruro de Sodio.
- Determinar la velocidad de corrosión del recubrimiento en condiciones diversas.

1.9 Plan de Trabajo

Para lograr los objetivos planteados previamente, fue necesario seguir un plan de trabajo con las actividades que se mencionan en este apartado.

Utilizando como sustrato un material AISI S7 de la familia de los aceros grado herramienta, se deposita una película Ni-B electroless; Con el conocimiento previo de llevar a cabo pruebas de corrosión, en base en la norma ASTM G31-72, y a la metodología propuesta por los autores Chamberlain & Trethewey, 1995 para electrodos

de trabajo se utilizó una geometría cilíndrica como probetas de estudio del recubrimiento Ni-B electroless.

Una vez que las muestras se fueron maquinadas a las dimensiones deseadas, se llevó a cabo una preparación mecánica superficial con ayuda de una pulidora de platos giratorios marca Buehler modelo ECOMET 6, así como con un rotor marca Caframo modelo BDC1850 para la sección lateral pasando por diferentes tamaños de granos hasta el número 600. Una vez que se ha dado el acabado mecánico, se pasó a una limpieza química con ayuda de una fuente de poder marca Agilent modelo 6683A.

El siguiente paso después de la preparación superficial, fueron recubiertas mediante una solución Ni-B electroless, y posteriormente se llevaron a cabo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas en una mufla.

Para evaluar el desempeño electroquímico del recubrimiento Ni-B electroless se utilizó la prueba de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (por sus siglas en inglés EIS), así como la técnica de curvas de polarización mediante un potenciostato /galvanostato marca Solartron Analytical modelo 1287A-1260A. Para llevar a cabo estas pruebas se utilizó una celda electroquímica compuesta de un electrodo de referencia de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl) en una solución de Cloruro de Potasio (KCl) 4M, un electrodo auxiliar de platino y como electrodo de trabajo, el sustrato recubierto con Ni-B electroless.

Se analizó el comportamiento morfológico del recubrimiento bajo los distintos tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras, y de igual manera, se observó la morfología del recubrimiento después de los ataques electroquímicos propuestos utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante el microscopio electrónico marca JEOL modelo 5800 LV; de igual manera se utilizó el microscopio óptico marca Olympus modelo PMG3 para determinar la morfología y el espesor del recubrimiento.

Por último, y con el fin de analizar la influencia de los tratamientos térmicos sobre el recubrimiento electroless Ni-B, se registraron y compararon las microdurezas a las

diferentes temperaturas de tratamiento con ayuda del microdurómetro marca Matsuzawa modelo MMT-X7.

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Recubrimiento

Los recubrimientos Níquel electroless se llevan a cabo mediante un procesos práctica de fabricación, el cual consta de un pre-tratamiento superficial del substrato a recubrir, con la finalidad de que tenga una superficie catalítica al momento de llevar a cabo el recubrimiento.

Para el desarrollo de este proyecto, se tomo la decisión de utilizar como material base (substrato) un acero grado herramienta AISI S7; el cual antes de realizar cualquier recubrimiento, fue necesario manufacturar el material en bruto como se recibe del proveedor para obtener muestras de tamaño adecuado y con ciertas características, como sugieren los autores Chamberlain & Trethewey, 1995; mencionan el uso de muestras de forma cilíndrica con dimensiones de 10 mm de diámetro por 10 mm de largo aproximadamente, para llevar a cabo pruebas electroquímicas y así llevar a cabo el análisis del recubrimientos, de igual manera para su fácil manipulación en el recubrimiento diseñado para tales fines.

Antes de comenzar con cualquier recubrimiento de muestras, el primer paso fue analizar el material recibido por el fabricante mediante análisis químico por ICP (Espectroscopia de Plasma Acoplado por Inducción) para determinar si el material recibido era el que realmente se solicitó; esto primordialmente con el fin de validar el material con el cual se está realizando este trabajo de investigación.

2.1.2 Preparación mecánica

La preparación mecánica de las muestras se divide en dos secciones la manufactura de las muestras y el desbaste mecánico.

La manufactura comienza con el corte de secciones de material circular de 9 mm de diámetro por 12 mm de longitud aproximadamente, se desbastaron las caras transversales de las piezas como se observa en la Figura 2 con ayuda de un torno horizontal. Una vez montada la pieza en el torno, se realizó un barrenado en una de las caras para machuelear una rosca americana estándar 6-32 UNC; es necesario recalcar que debido a que se va a analizar un recubrimiento, no se recomienda re-babeear los filos de las caras transversales porque modifica la geometría de las muestras. Una vez que se llegó a este proceso, se continuó con el desbaste mecánico mediante una pulidora circular semi-automática, así como de la ayuda de un rotor giratorio; utilizando el rotor para desbastar la cara lateral y la pulidora semi-automática para las secciones transversales.

El desbaste mecánico se realizó utilizando papel lijas de carburos de silicio (SiC) de agua pasando por tamaños de grano 80, 120, 320, 600; mismos que la mayoría de los artículos que abordan los recubrimientos electroless sugieren, esto con el fin de tener una superficie en un rango de texturizado medio, ni muy áspero ni muy suave para obtener la mejor adherencia del recubrimiento sobre el sustrato. Cabe aclarar que se desbastaron tanto las caras transversales así como la cara lateral (Figura 3); fue necesario secarlas perfectamente para inhibir la oxidación del sustrato.

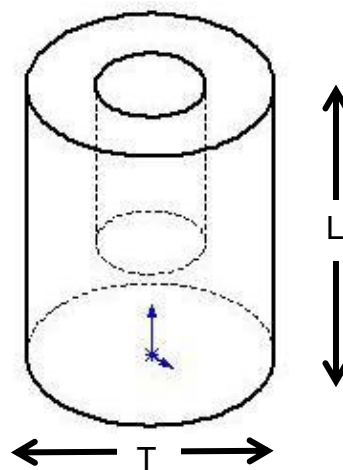


Figura 3 Geometría de las muestras (T) Sección transversal, (L) Sección Longitudinal

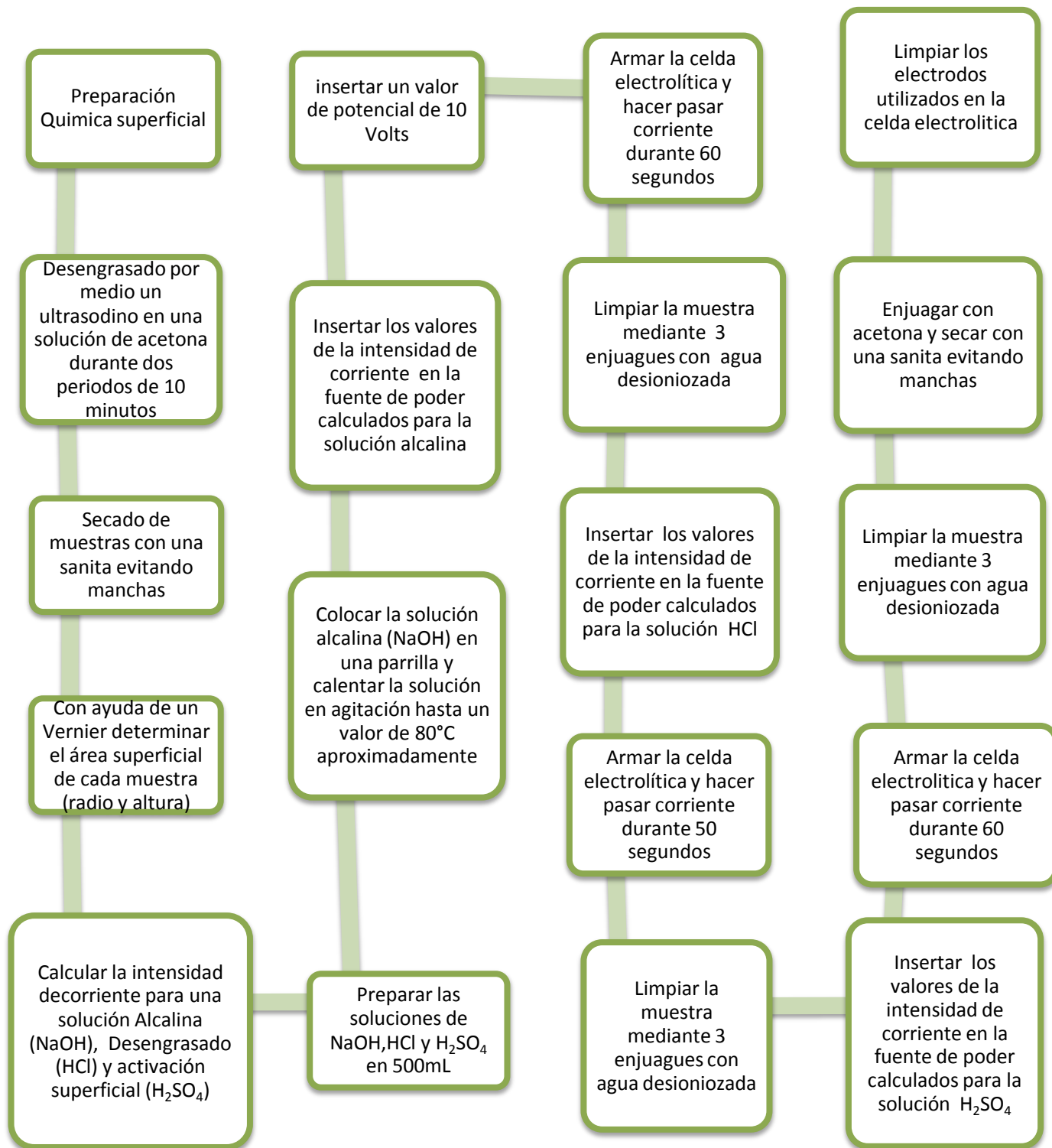


Figura 4 Proceso de preparación química superficial

2.1.3 Preparación química Superficial

Una vez que las muestras fueron sometidas a la preparación mecánica, se llevó a cabo la preparación superficial de la muestra para que el recubrimiento sea el esperado.

Para lograrlo, antes que nada fue necesario remover todos aquellos residuos que haya adquirido las muestras en la preparación mecánica, por lo cual se pasó por una serie de sustancias químicas. Como se observa en la Figura 4, comenzando con una limpieza por ultrasonido y con acetona durante 10 minutos; después, con ayuda de una celda electrolítica se removieron residuos con una solución de 500 ml de Hidróxido de Sodio así como Ácido Clorhídrico, por último se activo la superficie con Ácido Sulfúrico. Para llevar a cabo este proceso, fue necesario determinar la corriente con la cual se limpiaron y activaron las superficies con un voltaje de 10V; para calcular la corriente es necesario conocer el área superficial de cada una de las muestra para así obtener la corriente de limpieza de cada muestra en particular.

Una vez que las muestras pasaron por la preparación superficial, dicha zona está en condiciones optimas para poder realizar el recubrimiento en una la solución Níquel-Boro electroless.

2.1.4 Aplicación del recubrimiento Ni-B electroless

Una vez que la superficie fue previamente preparada, se comenzó a llevar a cabo la deposición del recubrimiento Ni-B electroless. Para ello, fue necesario crear una solución, la cual consta de los componentes mostrada en la Tabla 1.

Elementos del baño
Sales Portadoras
Agente Acomplejante
Agente Estabilizador
Agente Reductor

Tabla 1. Componentes del baño Ni-B electroless

Fue necesario antes de llevar a cabo la deposición sobre el sustrato, armar una celda donde se iba a depositar las muestras para ser recubiertas como se observa en la Figura 6. Una vez que las muestras fueron recubiertas así como identificadas, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

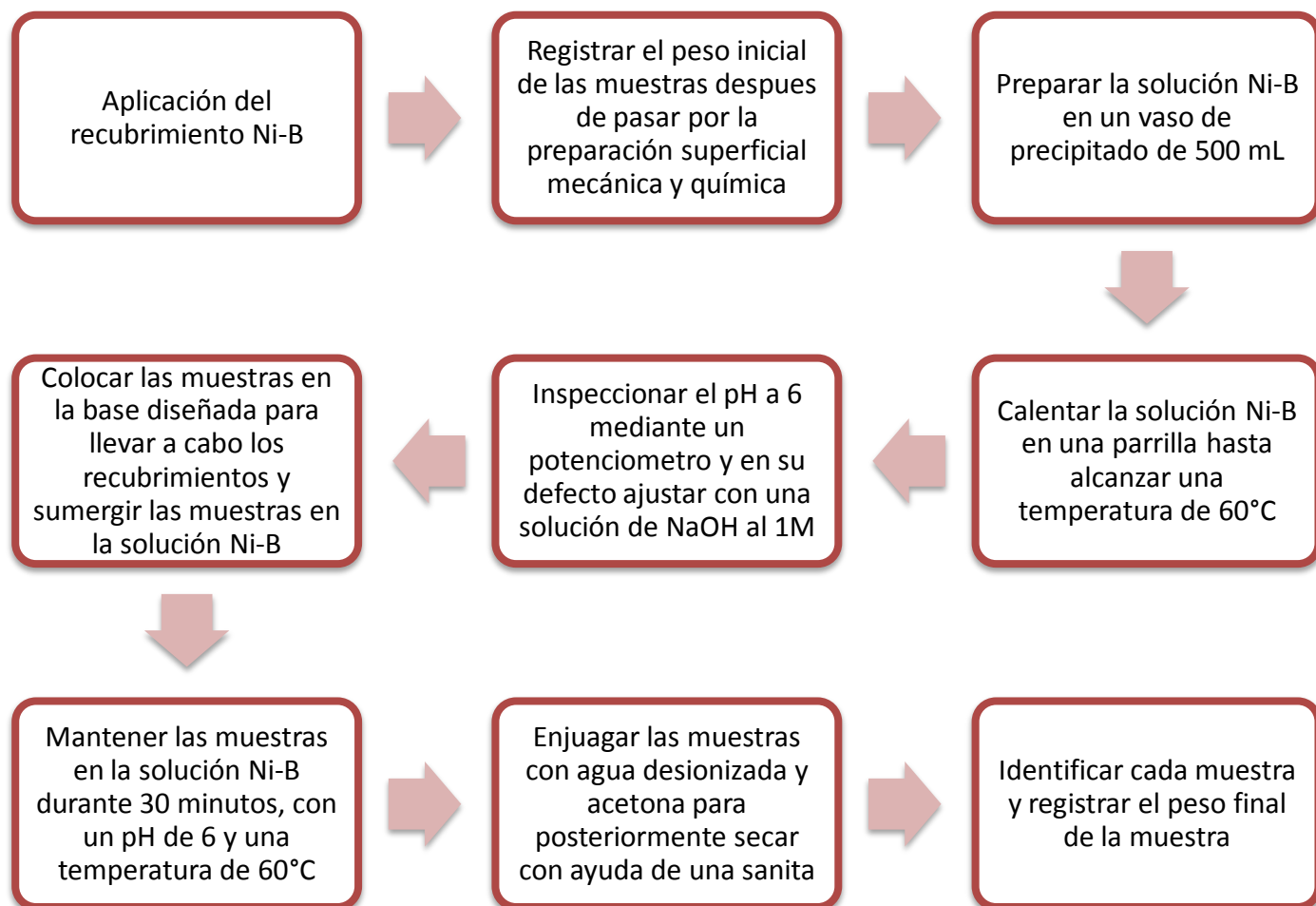


Figura 5 Proceso de aplicación del recubrimiento Ni-B electroless

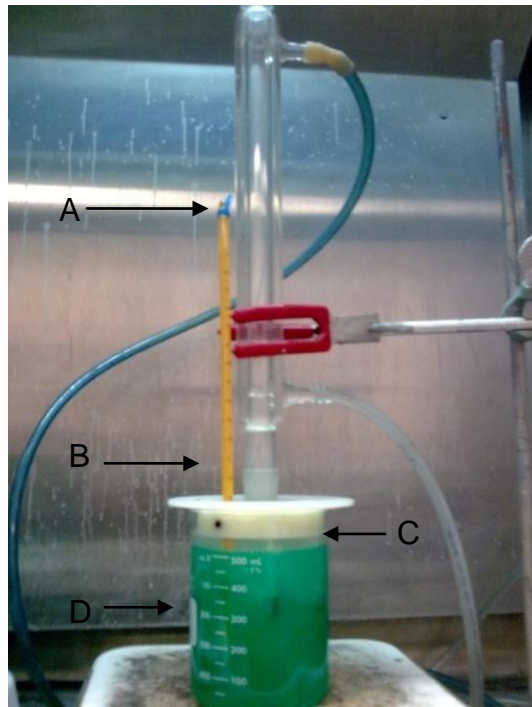


Figura 6 A) Condensador B) Termómetro, C) Base para sujetar muestras, D) Vaso de precipitado 500ml

Para llevar cabo el depósito Ni-B electroless se siguieron los pasos que se muestran en la Figura 5.

2.2 Tratamientos térmicos

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos, se utilizó un horno de tubo de cuarzo pasando por diferentes temperaturas desde los 200°C hasta 600°C, con incrementos de 50°C entre cada temperatura por un periodo de 1 hora.

Las muestras fueron tratadas térmicamente en un horno con atmosfera controlada de Argón, con la finalidad de evitar que las muestras se oxidaran y se formaran precipitados de algún oxido en el recubrimiento.

Una vez que las muestras fueron tratadas térmicamente, se dejaron enfriar al aire libre hasta alcanzar la temperatura ambiente para su posterior manipulación.

2.3 Medición de microdurezas

Los ensayos de dureza se llevaron a cabo sobre los diferentes tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras, utilizando una escala de dureza Knoop. Esta escala se utilizó con el fin de no dañar el recubrimiento al momento de realizar las mediciones, lo cual nos puede arrojar una lectura errónea de la dureza del recubrimiento; así como garantizar una mayor área de contacto del penetrador sobre la superficie de medición.

Para llevar a cabo estos ensayos, se siguió las recomendaciones de la norma ASTM B578-87 para ensayos de microdurezas, realizándose un corte seccional y transversal de la geometría original de la muestra recubierta con Ni-B electroless, la cual posteriormente fue embriquetada en baquelita (Dialiflitalato reforzado con vidrio), desbastada y pulida con alúmina de $1\mu\text{m}$ de diámetro; obteniendo una superficie con acabado espejo.

Una vez que las muestras fueron pulidas se realizó un ataque químico con una solución de alcohol y ácido nítrico al 2% (nital) para poder revelar la microestructura del sustrato para facilitar la distinción del recubrimiento y el sustrato.

Se realizaron 10 mediciones de microdurezas con una carga de 10gf ($9.81 \times 10^{-2}\text{N}$) para cada muestra sometida a los diferentes tratamientos térmicos, se determinó la microdureza promedio de cada muestra como su desviación estándar. Se analizó el material sin tratamiento térmico alguno, así como a los diferentes tratamientos térmicos desde 200°C hasta 600°C en intervalos de 50°C .

2.4. Medición del espesor del recubrimiento Níquel- Boro electroless

Las muestras, previo a la medición del espesor fueron embriquetadas y preparadas mecánicamente siguiendo la norma ASTM B487-85, puliendo las muestras con alúmina de diámetro de $1\mu\text{m}$.

Utilizando la norma ASTM E3 407 las muestras fueron sometidas a un ataque químico con una solución de cianuro de sodio y tiosulfato de amonio para diferenciar el sustrato del recubrimiento.

Para determinar el espesor del recubrimiento fue necesario apoyarse de un microscopio óptico de platina invertida, así como del analizador de imágenes ImagePro para poder llevar a cabo las mediciones en las diferentes muestras tratadas térmicamente.

Se realizaron 10 lecturas de espesores por cada muestra desde la muestra recubierta con Ni-B electroless hasta las muestras tratadas térmicamente a 200°C hasta 600°C con intervalos de 50°C por un lapso de 1 hora en atmósfera controlada.

2.5 Análisis morfológico del recubrimiento Níquel-Boro electroless

El análisis morfológico se llevó a cabo, utilizando el análisis de Rayos X mediante la técnica de ángulo rasante, con la finalidad de detectar las fases y elementos presentes en el recubrimiento, pero sin llegar al sustrato que nos puede dar indicios de elementos que no son de interés de este proyecto.

Las condiciones con las cuales se utilizó este equipo fueron, un ángulo inicial de 20° hasta un ángulo final de 120° en la escala 2θ , con una máscara de apertura número 15, un slit $\frac{1}{4}$ con un paso de avance de 0.05 grados por segundo, utilizando un voltaje de 40 kV y una intensidad de 35 μA .

Bajo estas condiciones se realizó el análisis de las muestras tratadas térmicamente y previamente cubiertas con Ni-B electroless con un incremento de 50° pasando de 200 °C hasta 600°C por un lapso de una hora.

Utilizando un microscopio electrónico de barrido se observó la morfología a diferentes magnificaciones presente en cada muestra tratada térmicamente desde 200°C hasta 600°C por un lapso de 1 hora.

2.6 Pruebas electroquímicas

Las muestras recubiertas con Ni-B y tratadas térmicamente, fueron sometidas a pruebas de corrosión para determinar la velocidad de corrosión de este recubrimiento en una solución acida de 0.6M de NaCl. Para esto, fue necesario llevar a cabo cierto proceso de preparación (Figura 7) para poder realizar las pruebas electroquímicas posteriores, siempre utilizando guantes para evitar contaminar las muestras con sustancias que pudieran afectar las mediciones de la velocidad de corrosión.

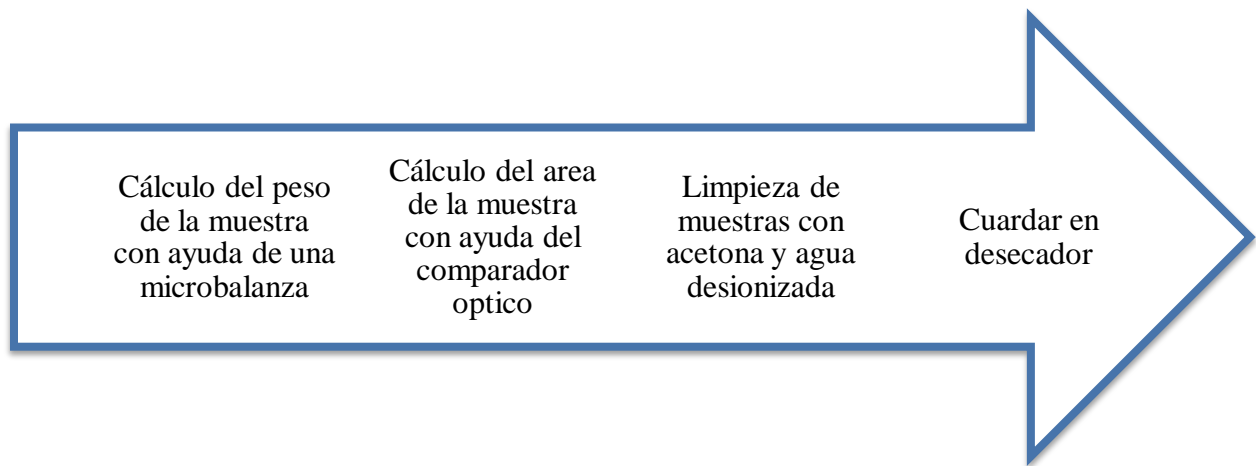


Figura 7 Proceso de preparación de muestras para pruebas de corrosión

Una vez que se determinó el peso y el área superficial de cada muestra se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas. Para el desarrollo las pruebas electroquímicas sobre el recubrimiento Ni-B, se diseñó y manufacturo una celda electroquímica siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G5-94 y considerando las diferentes pruebas electroquímicas a las cuales fueron sometidas las muestras de estudio. En la Figura 8 se muestra la celda electroquímica utilizada para dichos fines, la cual consta de dos bases de acrílico, varillas roscadas de $\frac{1}{2}$ -13, tapones de caucho para eliminar vibraciones de la mesa de trabaja hacia las mediciones así como de 3 electrodos para llevar a cabo las mediciones electroquímicas (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliara)

Se utilizó como contra electrodo un electrodo de platino marca Basi modelo MW1033, un electrodo de referencia de Ag/AgCl en una solución saturada de KCl marca Cole Parmer ORP electrode modelo 05994-21.

2.6.1 Resistencia a la polarización lineal

Esta técnica se llevo a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato así, como con el apoyo de la celda electroquímica antes mencionada (Figura 8).

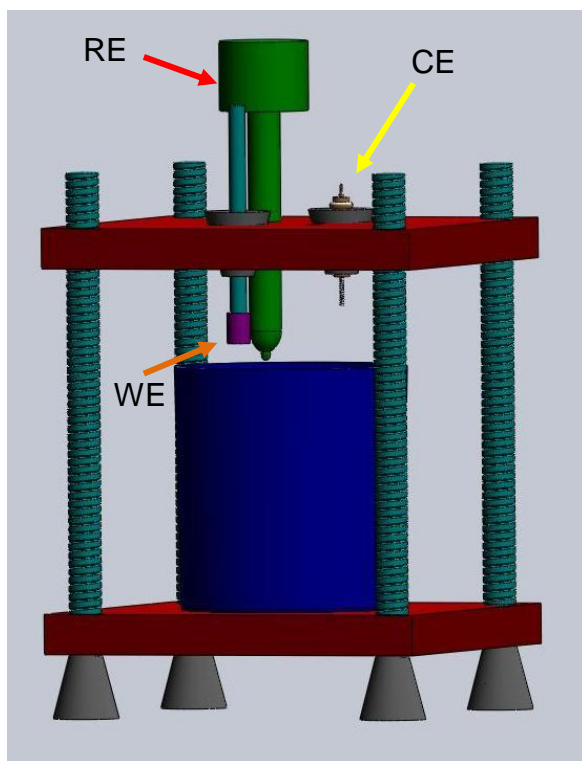


Figura 8. Celda Electroquímica RE (electrodo de referencia), CE (electrodo auxiliar), WE (electrodo de trabajo)

Esta prueba se realizó en 250 ml de una solución 0.6M de NaCl, la cual fungió como electrolito de la celda electroquímica. Siguiendo la norma ASTM G59-091 se utilizó un

rango de potencial de barrido de -20 a 20 Volts con relación al potencial registrado a circuito abierto durante un periodo de 30 minutos, una velocidad barrido de 0.6 V/h del potencial de corrosión, a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ con un pH de 5.8

Antes y después de cada prueba se enjuago el electrodo de trabajo con agua desionizada y alcohol así como secadas con aires caliente, los electrodos auxiliar y referencia se limpiaron con agua desionizada, y secados con una sanita antes y después de cada medición.

Una vez que las muestras fueron sometidas a esta técnica electroquímica, y se enjuagaron para su posterior análisis, se depositaron en un desecador para prevenir que la solución de NaCl, continúe atacando el material de evaluación y nos dé información posterior diferente a la realidad.

2.6.2 Impedancia electroquímica

La técnica de impedancia electroquímica se llevo a cabo utilizando la celda de corrosión antes mencionada (Figura 8) con el mismo arreglo electroquímico que se establece en la misma.

Las pruebas se realizaron en 250 ml de una solución 0.6M de NaCl, la cual fungió como electrolito de la celda electroquímica. De acuerdo con la literatura referente a recubrimientos Ni-B electroless, se tomo la decisión de utilizar un rango de frecuencia de 100,000 Hz a 0.01 Hz para el barrido del potencial, una amplitud de 10 mV con relación al potencial registrado a circuito abierto durante un periodo de 30 minutos, y una velocidad barrido de potencial de 10 paso por década, a una temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ con un pH de 5.8

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Análisis químico

Como se mencionó al inicio del capítulo anterior, se realizó un análisis químico por plasma acoplado con inducción, para determinar la composición del sustrato, el cual se decidió fuera un acero grado herramienta AISI S-7, observándose como se logra apreciar en la Tabla 2 los porcentajes de elementos aleantes más influyentes en dicho material.

	Cr%	Si%	Mn%	Mo%	C%
CIMAV ICP	3.239	0.277	0.740	1.377	0.51
Carpenter	3.25	0.30	0.70	1.40	0.50
ASTM	3-3.5	0.2-1.0	0.2-0.9	1.3-1.8	0.45-0.55

Tabla 2. Comparación de % en peso de elementos aleantes

Se estableció una comparativa entre los porcentajes esperados de acuerdo con lo establecido por la ASTM, el proveedor internacional Carpenter y los valores obtenidos por análisis químico mediante la técnica de ICP en el laboratorio de análisis químico en CIMAV. Con relación al porcentaje de elementos presentes en la aleación AISI S7, se observa que los valores están dentro de lo esperado así como la nula existencia de elementos como Níquel, Boro, Titanio, Wolframio, Plomo, Cadmio.

Analizando el recubrimiento aplicado de Ni-B para determinar el porcentaje de Boro y Níquel que presenta el recubrimiento, se establece el nuestro recubrimiento presenta 1.44% en peso de Boro, como se observa en la Tabla 3.

Ni %	B%
Restante	1.44

Tabla 3 Porcentaje en peso de elementos aleantes del recubrimiento Ni-B electroless

Con esta información se comienza a establecer las características y propiedades de dureza y resistencia a la corrosión, que presenta el recubrimiento electroless como se ha reportado en otros trabajos. Los cuales menciona que la adición de Boro como elemento aleante produce buenas propiedades mecánicas como dureza, resistencia al desgaste y lubricidad

Por su parte, el Níquel que se encuentra en su mayoría disperso a través del recubrimiento Ni-B, se ha reportado que debido a su morfología natural amorfo, presenta buenas propiedades ante la corrosión.

Con el análisis elemental del substrato así como del recubrimiento, podemos observar que este la película cumple con las condiciones establecidas por las normas RoHS, ELV y WEE, que permiten solo cierta cantidad de elementos presentes en partes por millón en productos que contienen algunos recubrimientos electroless.

RoHS complaint permite una cantidad de plomo del 0.1% en peso. Henry, 2004; habla sobre una clase de baño para recubrir con Ni-B, el cual cuenta con la mayoría de los elementos utilizados en este proyecto para recubrir el substrato, pero utiliza acetato de plomo elemento que no presenta el recubrimiento Ni-B, y que pudiera entrar en conflicto con la norma antes mencionada por la cantidad de plomo que se encuentre en dicho material.

Como mencionan Barnstead, *et al.*, 2009; recubrimientos Ni-B son utilizados con mayor frecuencia que los convencionales Ni-P, debido a los requerimientos RoHS compliance y a que los sistemas Ni-B tienen mayor reducción de energía que los sistemas que usan hipofosfitos para crear recubrimientos Ni-P. Esta alta reducción de energía permite recubrir sobre superficies cerámicas no conductoras que no son alcanzadas con química convencional de Ni-P.

Como se aprecia en este análisis el recubrimiento Ni-B no presenta Cadmio, Plomo, Mercurio e incluso Cromo hexavalente; sabiendo que el acero utilizado como sustrato presenta Cromo, no se transforma durante el procesos de recubrimiento electroless haciendo este recubrimiento Ni-B electroless libre de Cromo.

Por lo tanto el recubrimiento Ni-B propuesto por CIMAV elaborado en el laboratorio electroless, el cual es utilizado en este trabajo es un excelente candidato para utilizarse en la industria, sabiendo que cumple con las normas más estrictas de la industria electrónica.

3.2 Características morfológicas

Un análisis de la morfología nos ayuda a entender mejor el comportamiento de algún material, bajo ciertas condiciones de fabricación o bajo condiciones de uso en las cuales el material ha sido ideado.

Dentro de este apartado se analizaran el espesor alcanzado por el recubrimiento Ni-B, la morfología del recubrimiento Ni-B, y el análisis por difracción de Rayos X para comprender las propiedades que presenta dicho material.

3.2.2 Análisis de espesor

El recubrimiento Ni-B se deposito sobre la superficie de un sustrato que en este caso de estudio en particular fue un acero grado herramienta AISI S-7, se obtuvo un espesor del recubrimiento promedio de 6.12 μm .

Este tipo de recubrimientos, llega a presentar recubrimiento promedio de 7 a 12 μm o una velocidad recubrimiento de 12.7 a 25.4 $\mu\text{m/hr}$ aproximadamente. Si comparamos el valor obtenido con los valores reportados, en cierta medida el valor obtenido de 6.12 μm se encuentra dentro de estos parámetros, pero también es necesario aclarar que la velocidad del recubrimiento varía dependiendo de la temperatura y del pH de operación del recubrimiento así, como del agente reductor utilizado. El recubrimiento Ni-B se llevó

a cabo en un tiempo de 30 minutos, con un valor promedio de pH de 5.8; ya que bajo estas condiciones se logra obtener un recubrimiento con buenas propiedades.

En la Figura 9 podemos observar una microfotografía de microscopía óptica del recubrimiento Ni-B sobre el sustrato, en una sección transversal de una muestra donde se aprecia la buena adhesión del recubrimiento sobre el sustrato, además se logra apreciar la uniformidad del recubrimiento que sigue todo el contorno de la muestra, característica principal de este tipo de recubrimiento que los diferencia de los electrolítico.

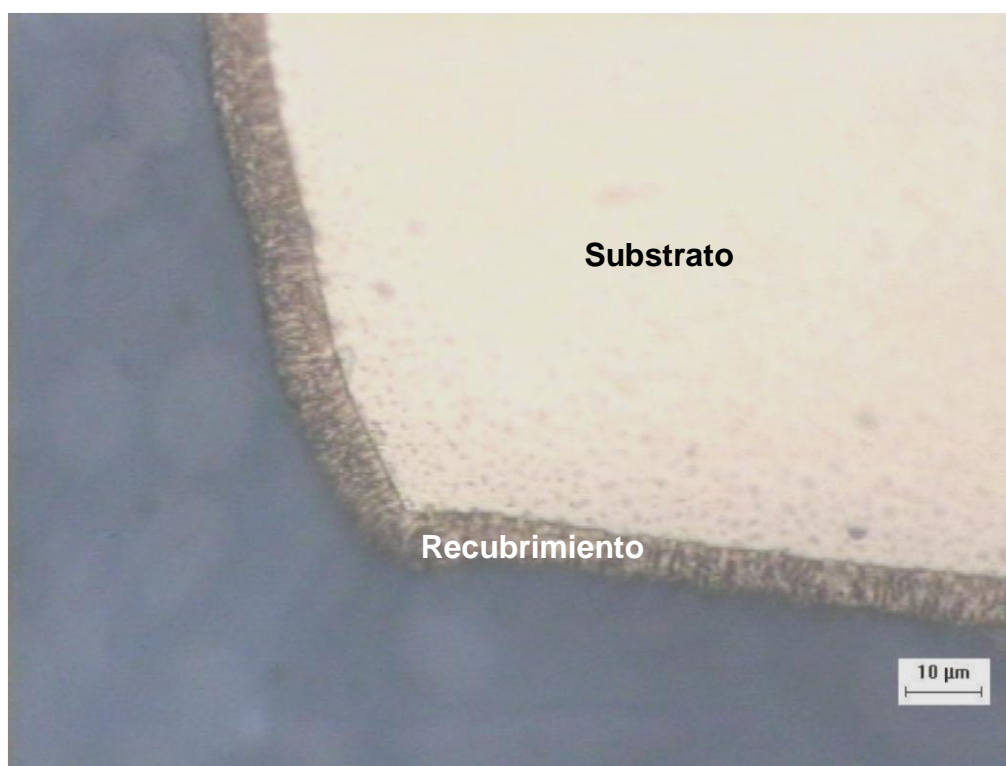


Figura 9. Microfotografía de sección transversal del recubrimiento Ni-B

La uniformidad del recubrimiento se mantuvo a través de los diferentes tratamientos térmicos sin sufrir alguna modificación debido a la temperatura a la cual fueron sometidas las muestras. Por otro lado se observa que no se dio alguna modificación morfológica al menos en la sección transversal, se mantuvo el espesor y la uniformidad.

3.2.3 Morfología

Con la finalidad de verificar que la morfología juega un papel importante en las propiedades de los recubrimientos Ni-B, se tomaron unas microfotografías para analizar el comportamiento del material bajo los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras de estudio. En la Figura 10 se muestra como el recubrimiento a través de los diferentes tratamientos térmicos no pierde su uniformidad por toda la geometría de la muestra.

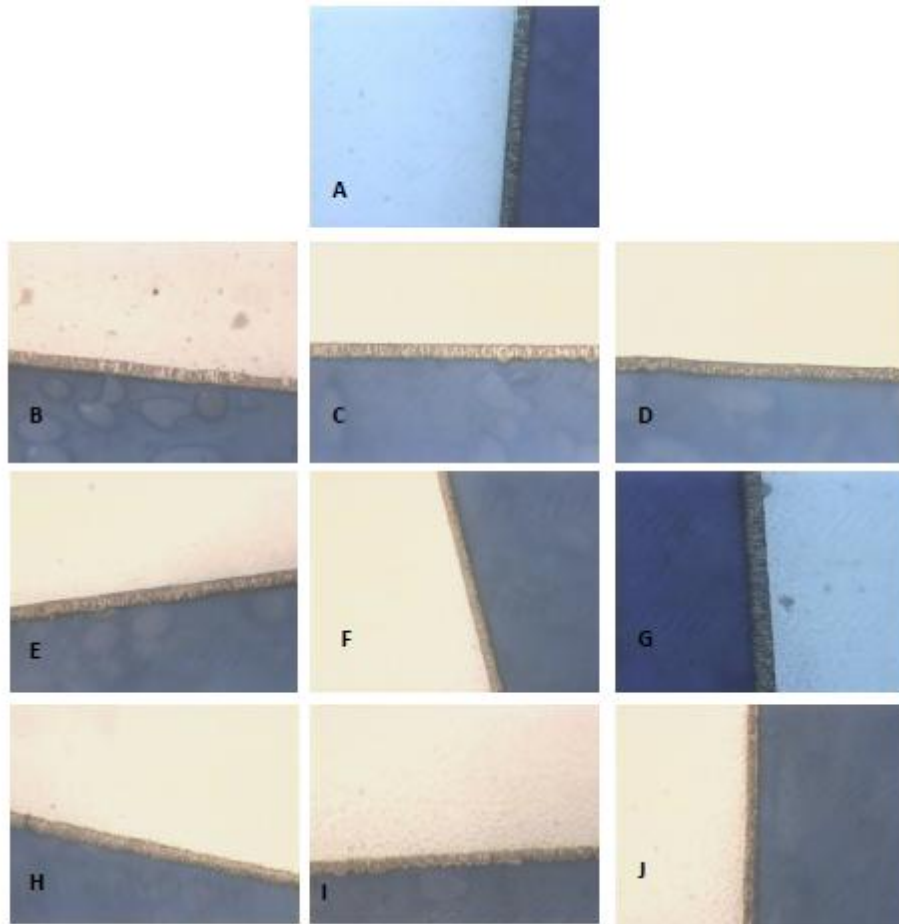


Figura 10. Microfotografía de secciones transversales tratadas térmicamente:

A) S/T, B) 200°C, C) 250°C, D) 300°C, E) 350C, F) 400°C, G) 450°C, H) 500°C, I) 550°C, J) 600°C

En la Figura 11 se observa la morfología característica de los recubrimientos Ni-B, denominada “Coliflor (en inglés Cauliflower)” reportada en otros trabajos, morfología

que le da una buena lubricidad frente a las pruebas de desgaste (Krishnaveni, et al., 2004).

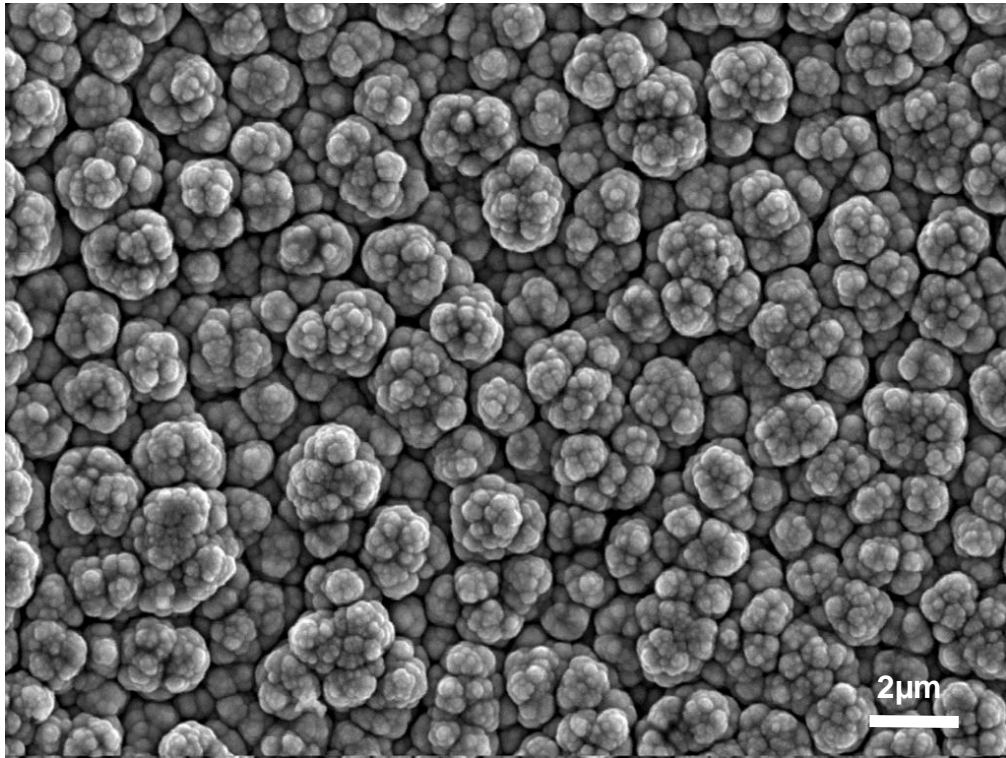


Figura 11. Microfotografía de morfología superficial tipo Coliflor característica del recubrimiento Ni-B

Al girar un poco la muestra, se aprecia cómo se produce el crecimiento del recubrimiento Ni-B Figura 12, obteniendo una forma columnar pero manteniendo la forma de coliflor típica de estos recubrimientos.

Se observa que los granos crecen muy estrechamente entre grano y grano, lo cual le proporciona al recubrimiento Ni-B buenas propiedades mecánicas de desgaste y dureza.

Esta morfología se logró obtener, en todas las muestras tratadas térmicamente recubiertas con Ni-B; como se observa en el Anexo A1.

A través de los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras, se observó, como el tamaño de grano estuvo presentando algunas

variaciones debido al reacomodo que sufrieron los granos producto de la cristalización del recubrimiento.

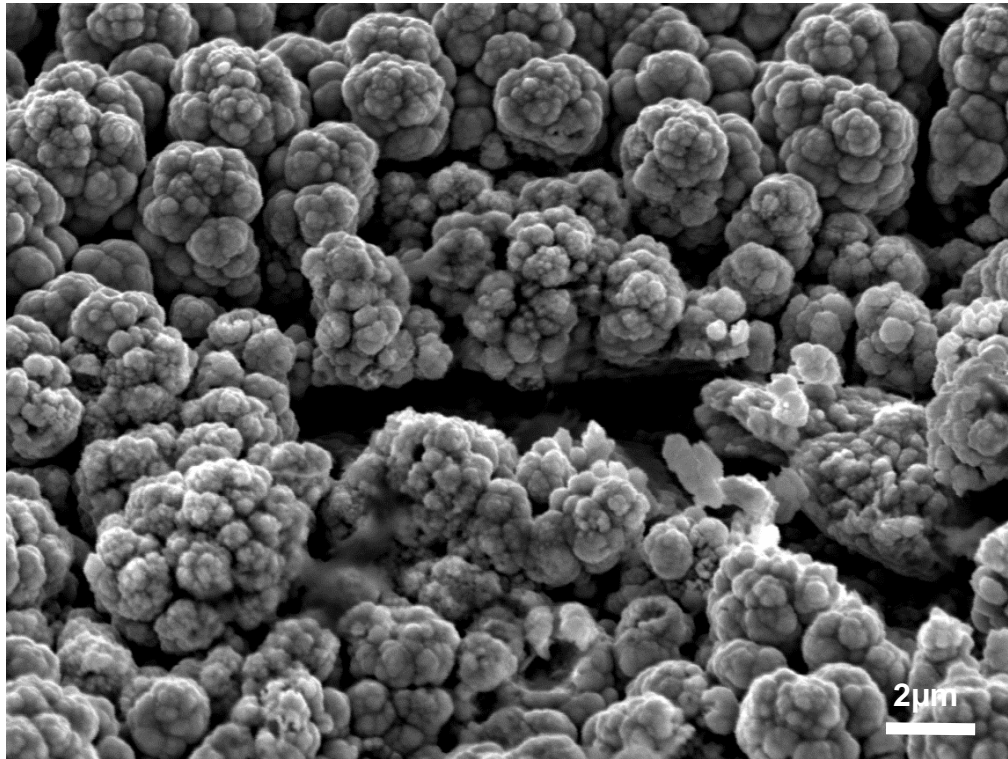


Figura 12. Microfotografía del crecimiento columnar del recubrimiento Ni-B

El recubrimiento sin tratamiento térmico muestra un grano poco definido y de tamaño pequeño, y con forme va pasando por los diferentes tratamientos térmicos desde 200°C hasta 550°C, se obtuvieron cada vez más una forma definida del grano aumentando el tamaño del grano, hasta llegar a 600°C donde el grano toma una forma muy distinta a los tratamientos anteriores, donde se observa como el tamaño del grano va creciendo debido al crecimiento de grano provocado por la temperatura de tratamiento térmico produciendo una distancia entre granos cada vez menor, como se demuestra en las imágenes del Anexo A1.

En el Anexo A1, también se logra ver a detalle que, con forme se va aumentado la temperatura de los tratamientos térmicos, se comienza a definir una especie de grietas

o surcos formados por la preparación mecánica superficial de las muestras antes de llevar a cabo el recubrimiento Ni-B, pero debido a la cristalización progresiva del grano se comienzan a definir con mayor claridad, esto en las muestras tratadas térmicamente de 250°C a 600°C. Lo cual nos corrobora que el recubrimiento Ni-B propuesto en CIMAV por el laboratorio electroless cumple la propiedad de uniformidad de la superficie que se desea recubrir sin restricción alguna de geometrías.

3.2.4 Análisis por difracción de Rayos X

La información que este análisis proporciona, es de suma importancia dentro del estudio de los materiales, ya que dependiendo de la estructura característica que presente, le puede dar ese valor agregado que lo diferencia de otros materiales, incluso por muy similares que puedan llegar a ser.

Como se mencionó en el Capítulo 2, las muestras recubiertas con Ni-B fueron sometidas a tratamientos térmicos (TT) para analizar su comportamiento.

En la Figura 14 se observan los datos obtenidos de las pruebas de Rayos X bajo los tratamientos térmicos en un rango de 200°C a 600°C con incrementos de 50°C. En la Figura 13 se aprecia como el recubrimiento Ni-B comienza de una manera microcristalino obteniéndose unos pequeños picos de difracción característicos del níquel microcristalino, ya que como se menciona anteriormente en el análisis químico, el Níquel es el elemento mayoritario del recubrimiento Ni-B.

A través de los diferentes tratamientos térmicos, se observa cómo se van definiendo cada vez más los picos característicos del Níquel, así como los picos característicos de una fase Níquel-Boro, hasta llegar a un punto donde son más definidos, siendo esto a 300°C.

En el intervalo de 300°C a 500°C, se obtuvieron unos ligeros picos de difracción, los cuales dan indicios de alguna fase presente en esos valores de temperatura (Figura 14). Haciendo un análisis más detallado, en la Figura 15 podemos apreciar mejor

como se forman unos picos de difracción en el intervalo de 35° a 48° en la escala de 2θ producto de fases que se formaron con esas condiciones de tratamiento térmico.

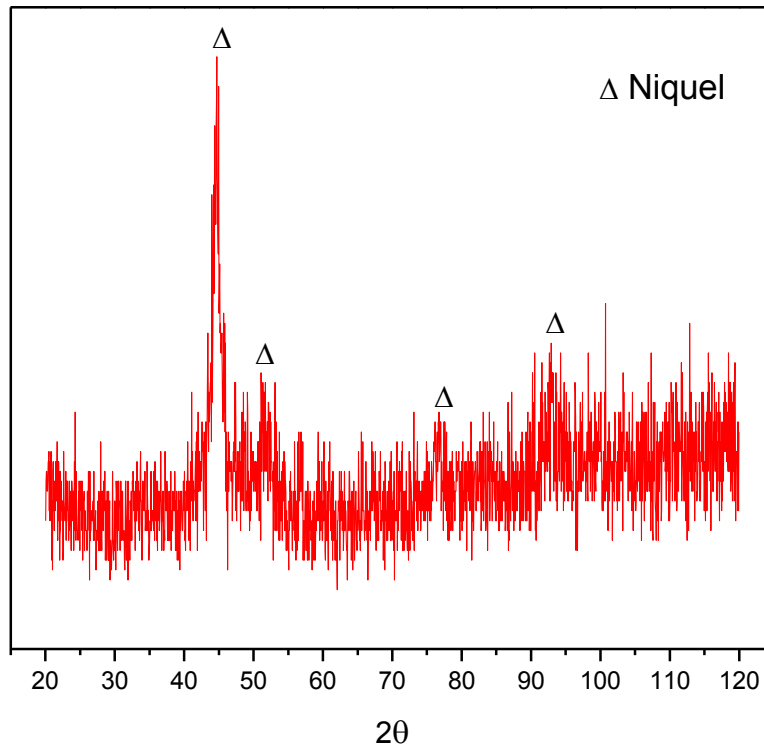


Figura 13 Comportamiento del recubrimiento Ni-B electroless sin tratamiento térmico

Estos picos son característicos de las fases Ni_3B , así como de la fase Ni según la ubicación dentro de la escala de barrido de difracción de los Rayos X, considerando un rango de 0° a 120° en la escala 2θ , así como del porcentaje de Boro presente en el recubrimiento Ni-B.

En la Figura 17 se observa un diagrama de fases Ni-B presentado por Qiang, *et al.*, 2001; mismo que coincide con el presentado por Duncan, 2006; donde se logran identificar las fases presentes con forme al porcentaje en peso de Boro; en este caso de estudio, se trabajo con 1.4% de Boro, por lo cual se trazó una línea en este valor hasta los 600°C para ayudarnos en la identificas de fases, por lo tanto de acuerdo con este grafico podemos decir que las fases presentes son Ni+ Ni_3B .

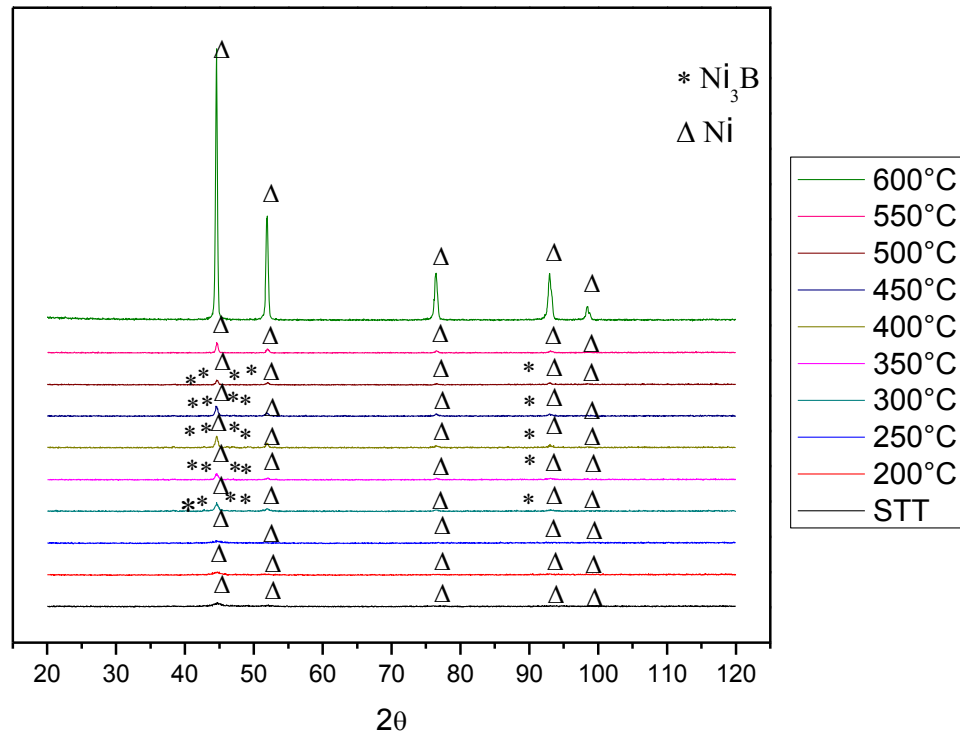


Figura 14. Comportamiento del recubrimiento Ni-B TT 0°C a 600°C

F. & P., 2002; mencionan que por encima de 370°C y 380°C, el recubrimiento presenta un comportamiento completamente cristalino. La estructura final del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente, está hecha de compuestos intermetálicos de Ni-B (principalmente Ni₃B y metaestable Ni₂B) y Ni fcc (cubica de caras centradas).

El recubrimiento Ni-B después de los 300°C hasta los 500°C presenta un comportamiento cristalino, mediante la presencia de las dos fase cristalinas Ni y Ni₃B como establece Narayanan & Seshadri, 2004.

Tratamientos térmico a 400°C por 1 hr produce cristalización del recubrimiento Ni-B, y aparecen fases Ni₃B (Kanta, et al., 2010).

Duncan, 2006; menciona que aquellos recubrimientos que contienen menos del 2.0% Boro presentan una microcristalinidad con soluciones solidas de Boro en Níquel; lo cual

se ajusta al recubrimiento presentado en este trabajo, debido al contenido de Boro de 1.4%, dándonos una microcristalinidad que se refleja en los gráficos de las difracciones de la Figura 14, los picos de difracción a temperaturas por debajo de los 250°C apenas y se logran apreciar con el ruido generado por el método de medición con ángulo rasante. Esto se complementa con lo que explica Anik, *et al.*, 2008; sobre el efecto del tratamiento térmico en la estructura del recubrimiento, observando una variación dependiendo del contenido de Boro en el recubrimiento a través de los tratamientos térmicos hasta llegar a los 600°C donde el Boro ha desaparecido completamente.

Schlesinger, 2000; por su parte explica que los tratamientos térmicos alrededor de 330°C muestran un resultado semi-cristalino, con una estructura cubica de caras centradas (siglas en ingles fcc) del Níquel interceptada con intermetálicos como el Ni₃B.

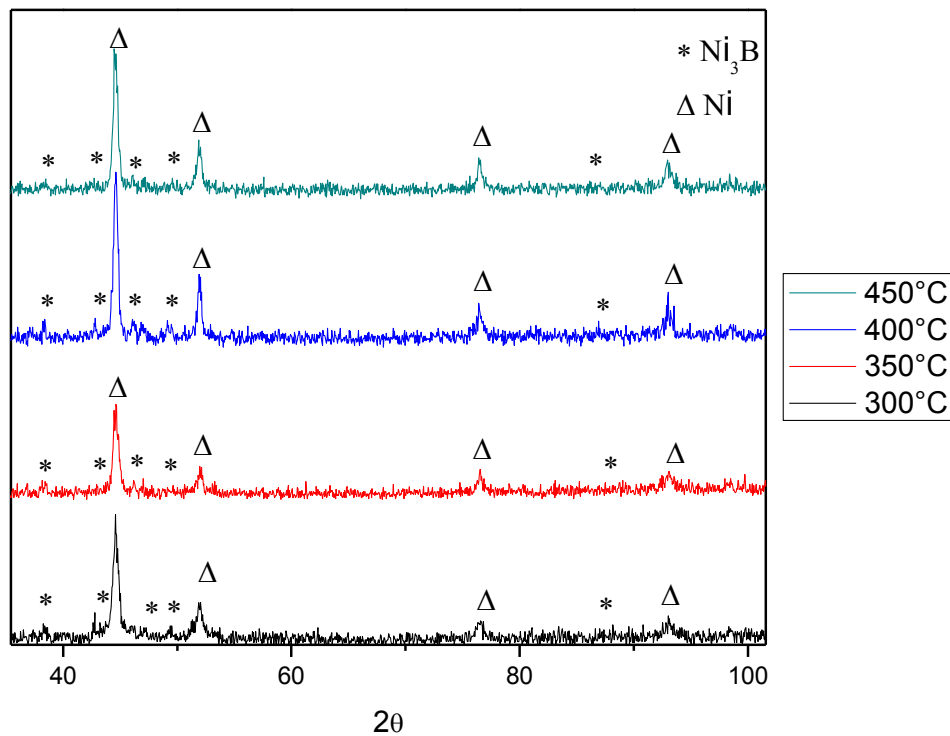


Figura 15 Fases presentes en muestras TT 300°C a 450°C de 40° a 100° escala 2θ

En los valores de temperatura de 550°C a 600°C muestran únicamente la fase Ni, esto debido a la poca cantidad de Boro en este rango de temperaturas como se observa en la Figura 16.

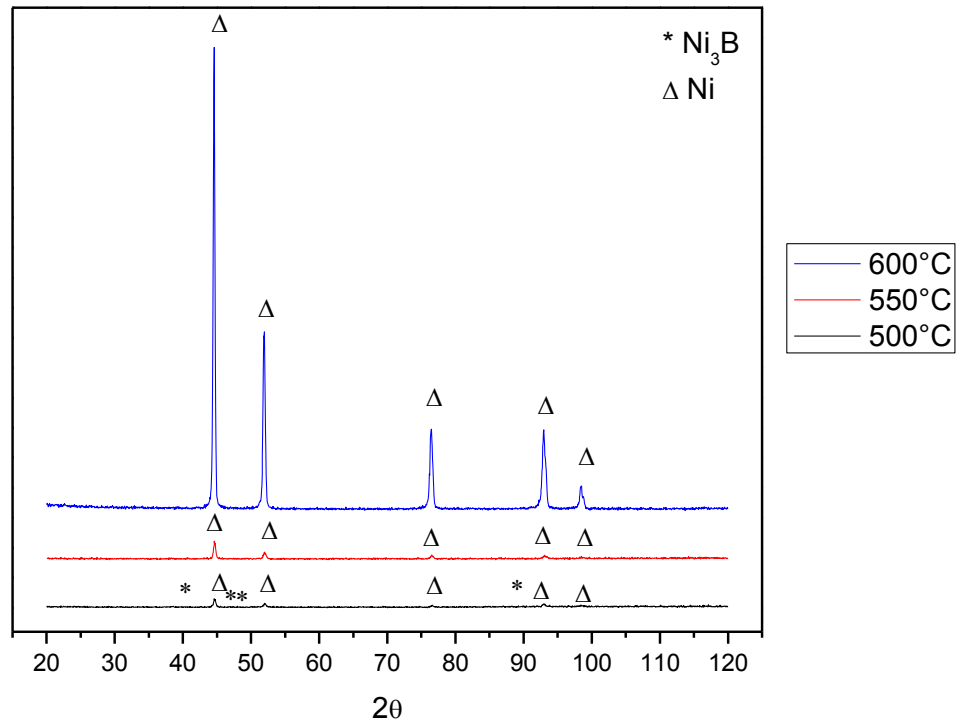


Figura 16. Comportamiento del recubrimiento Ni-B TT 500°C a 600°C

Con la información obtenida de los gráficos de difracción de Rayos X y el gráfico de la Figura 16, podemos establecer que el recubrimiento debido a los tratamientos térmicos presenta transformaciones de fases, las cuales producen ciertas características especiales. La transformación de fases que se observa es debido a que, de manera inicial se encuentra Níquel, el cual presenta una estructura fcc que después fungirá como matriz de las estructuras, esto a temperaturas inferiores a los 300°C, a valores por encima de los 350°C aparece la fase Ni+ Ni₃B; donde los precipitados Ni₃B producen una dispersión ordenada de intermetálicos distribuidos en la fase matriz Níquel.

Hui, *et al.*, 2001; menciona que tanto el número de picos como el estiramiento aumenta con el incremento de temperatura del tratamiento térmico, indicando el aumento en cristalización gradual.

Durante el proceso de cristalización, varias fases cristalinas, incluyendo metálicas Ni y Ni₃B de aleaciones cristalinas se observaron; mostrando que el tratamiento térmico también resulta en la descomposición de aleaciones Ni-B.

Por otro lado, trabajos posteriores reportaron el mismo comportamiento del material sin tratamiento térmico (STT) Figura 13, mostrando un pico de difracción ancho a intervalos de 40° a 50° en la escala de 2θ, el cual nos da rastros de la naturaleza amorfa del recubrimiento como lo indica Narayanan & Seshadri, 2004 entre otros.

Por lo cual podemos establecer que los tratamientos térmicos resultan en la transformación de fases amorfas a fases cristalinas de níquel así como de fases de boruros de Níquel (krishnaveni, et al., 2004).

Con la información obtenida en los Rayos X de las fases presentes y los elementos que se encuentran, podemos comenzar a conocer algunas propiedades que presentan estos recubrimientos.

Duncan, 2006; establece que después de los 300°C, Boruro de Níquel (Ni₃B) se presentan aumentando la dureza del recubrimiento lo cual se aprecia en la Figura 20.

Tratamientos térmicos entre 250-400°C aumentan significativamente la dureza de recubrimientos Ni-B debido a la formación de de Ni₃B metaestable cristalizado (Abdel Hamid, et al., 2010).

El recubrimiento Ni-B está formado por una descomposición de sales en un baño líquido, atracción autocatalítica de iones Níquel y iones Boro al substrato metálico, depositando un metal cristalino amorfo en la superficie del substrato durante el recubrimiento. Un envejecimiento artificial debajo de la temperatura eutéctica llevara a la formación de níquel cristalino, Ni₃B en equilibrio y Ni₂B metaestable. El níquel como se menciono anteriormente presenta una fcc y el Ni₃B tiene una estructura ortorrómbica similar a la F₃C (cementita) (Riddle & Bailerare, 2007).

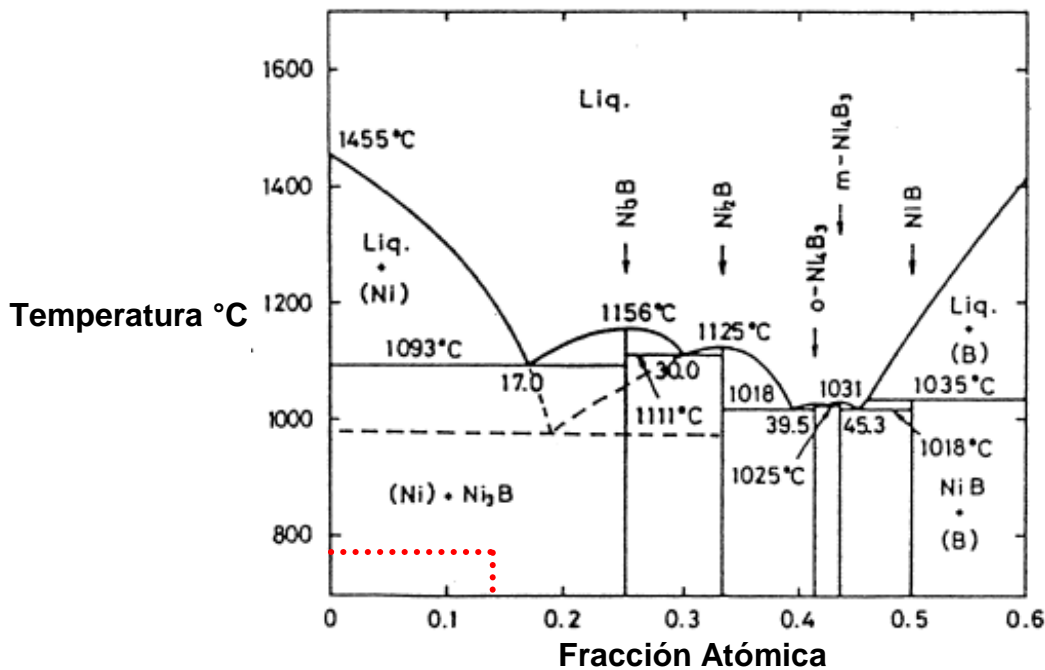


Figura 17. Diagrama de fases Ni-B de 0°C a 1,600°C

Por lo tanto, podemos afirmar que los tratamientos térmicos influyen fuertemente en la microestructura de los materiales, lo cual se ve reflejado en las propiedades mecánicas del recubrimiento Ni-B (Kanta, et al., 2010).

3.3 Microdurezas

Considerando el porcentaje de Boro en el recubrimiento Ni-B, se esperan buenos resultados de dureza a través de los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras. En la Tabla 4 se encuentran los valores obtenidos a los diferentes tratamientos térmicos que van desde los cero grados (material sin tratamiento térmico alguno) hasta los 600°C. Recordando que esta información es producto de un muestreo de 10 mediciones con una duración de 10 segundos cada medición en todo el recubrimiento.

Los valores de dureza más significativos alcanzados fueron a 250°C y 450°C en ese orden respectivamente, observándose que a 600°C la dureza disminuyó incluso más que el valor registrado del sustrato a esa temperatura de tratamiento térmico.

Tratamientos térmicos (°C)	Promedio (Knoops)	Desviación estándar	Coefficiente de variación
0	1346.1	227.773	0.1692096
200	2396.4	554.1454	0.2312408
250	2625.2	273.6343	0.1042337
300	1742.5	186.3177	0.1069255
350	1770.6	120.572	0.0680967
400	2193.9	147.4701	0.0672182
450	2429.4	538.2705	0.2215652
500	1551.6	229.0392	0.1476148
550	1065.9	131.9743	0.1238149
600	551.7	99.9745	0.1812117

Tabla 4. Valores de dureza del recubrimiento Ni-B de 0° a 600°C

La dureza que presenta el recubrimiento después del proceso de recubrimiento Ni-B fue de 1346 HK₁₀. Trabajos anteriores afirman que estos recubrimientos presentan una morfología semi-amorfa, lo cual se constató en la sección anterior (Figura 13) dando propiedades de dureza no muy satisfactorias para ciertos fines; sin embargo se comprueba también que al aplicarle calor el recubrimiento tiende a ocurrir un proceso de cristalización obteniéndose valores de dureza óptimos para algunas aplicaciones, mismas que algunas aleaciones no logran alcanzar o que elevan el costo de estos materiales debido al dopaje con elementos que le proporcionan estas características

Analizando los valores obtenidos y presentados en este trabajo bajo la norma ASTM B578-87, los recubrimientos Ni-B bajo las condiciones térmicas a las cuales fueron sometidas las muestras, presentaron una desviación estándar muy alta entre los puntos de medición; esto se le puede atribuir a la fragilidad del espesor del recubrimiento

producto de un agrietamiento en el corte transversal que presentan el recubrimiento en la zona donde se llevaron a cabo las mediciones, así como también a la distribución del Boro que le da los valores de dureza altos en ciertas zonas del recubrimiento.

Esto lo podemos apreciar en las Figuras 18, donde es más claro el tipo de grietas que produce la indentación, arrojando valores de dureza menores a otras mediciones en ciertas zonas. Además, como se mencionó el Boro difunde completamente a cierta temperatura de tratamientos térmico obteniendo valores de dureza poco constantes en algunos casos.

Por otro lado el sustrato presentó una dureza inicial de 675 HK₁₀, obtenida de la muestra recubierta sin tratamiento térmico alguno; sin embargo en la Figura 21 se observa que el sustrato modifico su dureza al comienzo de los tratamientos térmicos aplicados, reportándose en un rango de 500 a 750 HK₁₀. El valor más bajo registrado en el sustrato fue a 600°C a un valor de 577.6 HK₁₀, el valor máximo obtenido fue de 792 HK₁₀ a 450°C.

En los intervalos de 300 a 400°C, la dureza reflejó muy poca variación con respecto al valor de dureza del sustrato sin tratamiento térmico. Esto puede ser un indicio, de que a esos valores de temperatura, el recubrimiento permite muy poca transferencia de energía, produciendo que la dureza tenga una variación muy pequeña, este mismo comportamiento se observa en el rango de temperatura de 500°C a 600°C; ya que si observamos los valores de dureza del sustrato no se modificaron. También los del recubrimiento tuvieron cambios significativos de dureza, esto debido a la formación de fases de Ni + Ni₃B como se observa en la Figura 17.

En la Figura 21 se corrobora lo reportado por F. & P., 2002; que establecen que a 500°C, un descenso en la dureza se observo con un tiempo de 15 minutos después del tratamiento térmico. Esto se logra ver después de tener valores altos de dureza tanto en el sustrato como en el recubrimiento de igual manera, comprobando la buena transferencia de calor recubrimiento.

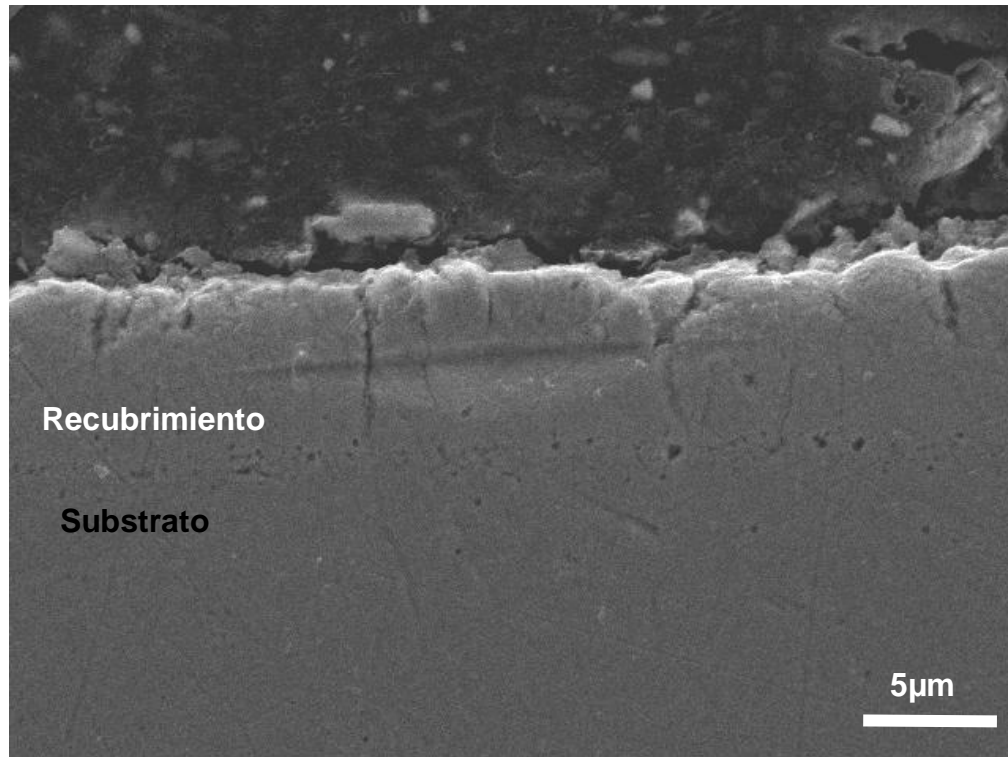


Figura 18. Sección transversal de recubrimiento Ni-B TT 500°C

Con los valores obtenidos de la dureza del sustrato y del recubrimiento Ni-B, a los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras, se realizó una comparación entre las mediciones de dureza del sustrato y del recubrimiento obteniendo el gráfico de la Figura 21. En las Figura 18 a 20 se observan las micro indentaciones hechas tanto en el sustrato como en el recubrimiento Ni-B mostrando la comparativa de la micro indentación en la Figura 19; en la Figura 20 se observa la huella hecha con un penetrador para escalas Knoop, justificando la información establecida en la norma ASTM B578-87, donde establece el uso de esta escala de medición para recubrimientos electrolíticos, como se menciona en el Capítulo 1, ya que cuentan con un proceso de aplicación del recubrimiento muy similar al electroless.

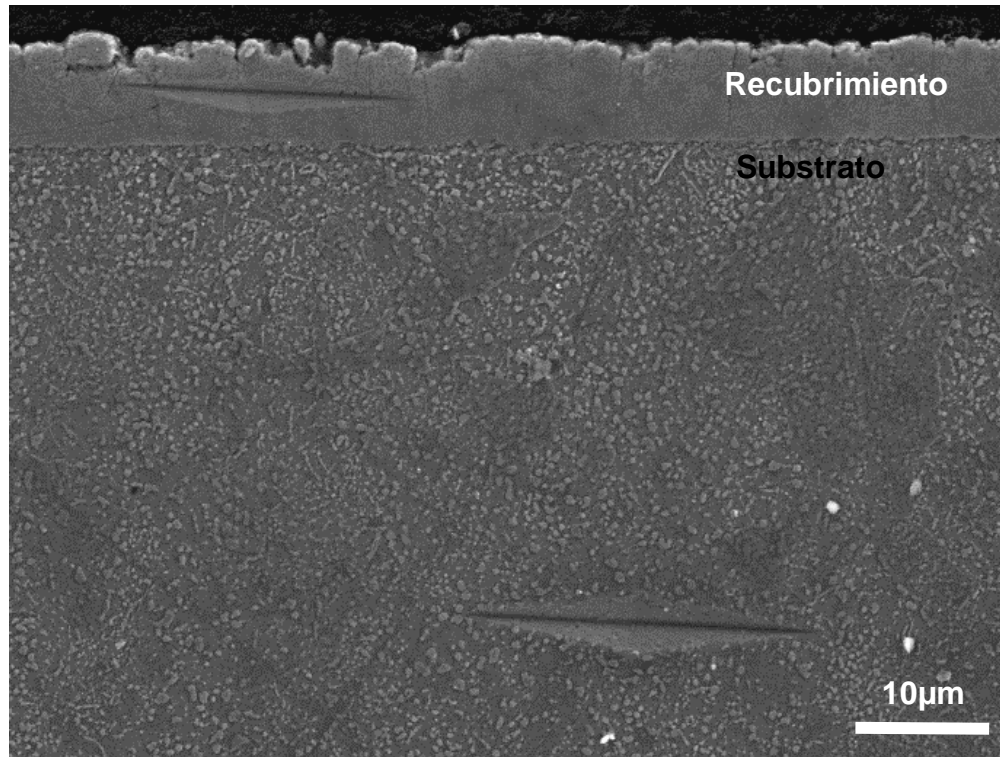


Figura 19. Micro indentación sustrato/recubrimiento escala Knoop

Analizando la comparación de las lecturas graficadas, podemos encontrar información interesante como es el caso donde, a 450°C se registran valores altos de dureza de las muestras tanto del sustrato como del recubrimiento, lo cual nos da un indicio de que a esta temperatura los granos tiene un tamaño más definido y pequeño que las muestras a los tratamientos térmicos anteriores, y esto se corrobora con los difractogramas de Rayos X que se presentaron previamente y con las microfotografías del Anexo A1; logrando una mayor adhesión y la liberación de cualquier presencia de hidrogeno retenido en el recubrimiento (Sanchez, et al., 2009) .

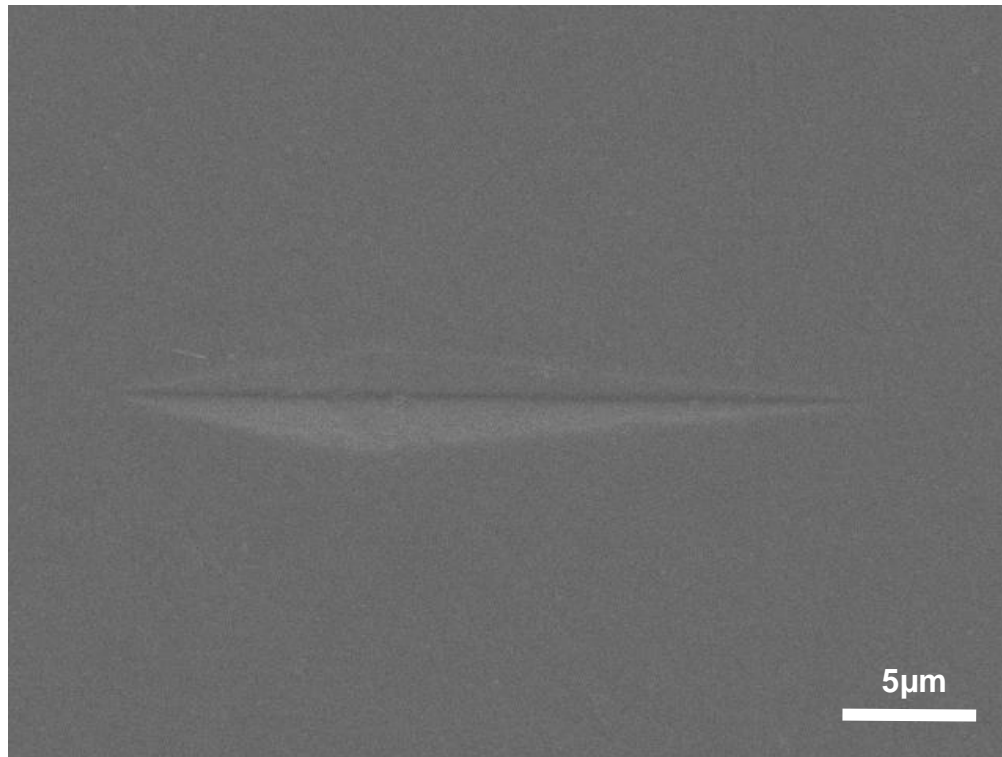


Figura 20. Micro indentación escala Knoop sobre sustrato

Esta información también fue reportada por Anik, *et al.*, 2008; observando un comportamiento de dureza significativo durante un tratamiento térmico a 450°C por una hora de permanencia

Otro punto importante en esta comparación sustrato contra recubrimiento Ni-B, es el valor de dureza alcanzado a 600°C, incluso está por debajo del valor obtenido del sustrato sin tratamiento térmico alguno, esto se pudo deber a la re-cristalización de precipitados y crecimiento de precipitados como explica Gaevskaya, *et al.*, 1996; lo cual nos habla de que el grano creció como se puede corroborar con las imágenes del Anexo A1.

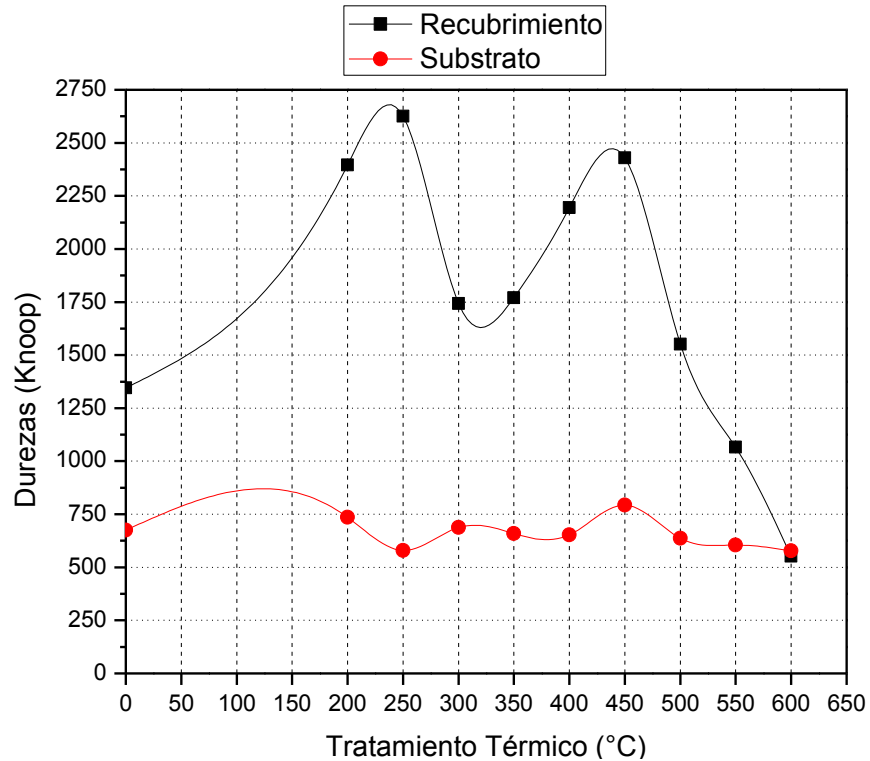


Figura 21. Valores de durezas Substrato Vs Recubrimiento de 0°C a 600°C

Las propiedades de dureza que presenta el recubrimiento Ni-B se le atribuye a la presencia de Boruros de Níquel Ni_3B , y principalmente a la presencia de Boro que es el elemento aleante productor de esta dureza.

Esto es debido al arreglo cristalino de los Boruros de Níquel, el cual tiene 3 átomos de Boro que están rodeados de 9 átomos de Níquel; de los cuales 6 están ubicados en las esquinas de un prisma triangular y los 3 restantes están situados fuera del lado rectangular (Rundqvist, 1958) (Kapfenberger, et al., 2002), produciendo valores de dureza mayores que el Cromo.

Algunos autores como Rundqvist, 1958; mencionan que la fase Ni_3B tiene mucha relación con la fase cementita (Fe_3C) debido a la similitud con la estructura ortorrómbica que se forma en esta fase. La fase Ni_3B se observa como la primer fase de formación después del enfriamiento bajo condiciones normales de solidificación; y si

correlacionamos esto con la formación de cementita coinciden en lo que establecieron Xing & Chen, 1995.

Por ello, así como la cementita es el constituyente más duro de los aceros (UAM, 2012), proporcionando una gran dureza al acero tratado térmicamente, los boruros de níquel de igual manera le dan esta misma característica a los recubrimientos Ni-B.

Como se estableció en el Capítulo 1, el recubrimiento Ni-B presenta excelentes valores de dureza incluso, valores más altos que el cromo duro que presenta un valor aproximado de 68 HRC (Chromeplate, 2012), que es un valor equivalente de 912 HK. Comprobando que, lo mencionado en la literatura se cumple con este recubrimiento, ya que los valores registrados en los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidas las muestras sobrepasan este valor, incluso el recubrimiento Ni-B en condiciones normales sin tratamiento térmico presenta valores de dureza por encima de este valor.

Con esta información podemos concluir, que el uso de Boro en este recubrimiento y la aplicación de tratamientos térmicos pueden mejorar sus propiedades de dureza pero también puede disminuirlas. Por lo cual siempre se tendrá que considerar las temperaturas de aplicación y los valores de dureza requeridos para la aplicación del recubrimiento.

3.4 Técnicas electroquímicas

Las siguientes técnicas electroquímicas se utilizaron para conocer el comportamiento del recubrimiento Ni-B, a través de los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fueron sometidos desde 200°C hasta 600°C, con incrementos de 50°C en una solución 0.6M de cloruro de sodio en una celda de 3 electrodos.

3.4.2 Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)

Esta técnica se llevó a cabo, utilizando los parámetros que se mencionan en la Tabla 5 bajo las condiciones antes mencionadas de las probetas recubiertas de Ni-B para este análisis.

Densidad	Temperatura	Estabilización de potencial	Rango de barrido	Velocidad de barrido	pH	Área
g/cm ³	°C	Minutos	mV	mV/seg	-	cm ²
8.77	25±1	30	-20 a 20	0.0167	5.8	4.9493

Tabla 5 Parámetros de evaluación de RPL

En la Tabla 6 se localizan los valores de la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión; obtenidos del muestreo del recubrimiento Ni-B para comenzar su análisis en la solución establecida.

Sabiendo que la corrosión se comporta como un circuito eléctrico, podemos entender que cuanto mayor resistencia ofrezca el recubrimiento al paso de la corriente al aplicarle un potencial, el recubrimiento presentara un mayor desempeño frente al medio de corrosión al cual fue sometido; esto debido a que hay un menor flujo de corriente lo cual disminuye el proceso electroquímico conocido como redox, el cual describe el comportamiento que se produce en los sistemas sometidos a corrosión.

TT	E _{corr} (V)	R _p (Ω*cm ²)	I _{corr} (A/cm ²)	VR (mppy)	VR (MPY)
Substrato	-8.048E-01	3425.1	7.59E-06	9.155E-07	3.63962E-05
S/T	-8.773E-01	2790.0	9.3189E-06	4.93E-07	2.27197E-05
200°C	-8.457E-01	2510.3	1.0357E-05	5.479E-07	2.54448E-05
250°C	-8.651E-01	1185.7	2.1927E-05	1.16E-06	4.92909E-05
300°C	-7.629E-01	2887.3	9.0050E-06	4.764E-07	1.90853E-05
350°C	-7.452E-01	2769.3	9.3887E-06	4.967E-07	1.98985E-05
400°C	-7.666E-01	2816.2	9.2324E-06	4.884E-07	1.95673E-05
450°C	-7.076E-01	3510.0	7.4074E-06	3.919E-07	1.56993E-05
500°C	-6.913E-01	2933.4	8.8633E-06	4.689E-07	1.8785E-05
550°C	-7.104E-01	2940.5	8.8421E-06	4.678E-07	1.87401E-05
600°C	-6.619E-01	4860.9	5.3488E-06	2.83E-07	1.13363E-05

Tabla 6 Resistencia a la Polarización Lineal en una solución 0.6M durante 30 segundos de permanencia

A 600°C y 450°C se obtuvieron los valores de resistencia más significativos; tomando en cuenta que los materiales con altos valores de resistencia a la polarización, ofrecen pequeños valores de corriente de corrosión como se observa en la Tabla 6, encontrando que estos valores de tratamiento térmico presentan una buena resistencia a la corrosión (Princeton Applied Research, 2011).

El material sin tratamiento termico alguno presento el potencial mas alto y una pobre resistencia, quisa debido a la gran gantidad de energia que requiere para polarizar la muestra debido a su carencia de cristalinidad, pero rapidamente sede a tal cantidad de energia, y esto se refleja en una linea casi recta, frente a este medio de corrosion, lo cual nos habla de una proporción casi directa al momento de aplicarle un potencia obteniendo como respuesta inmediata el aumento en la corriente, comportamiento que no se presenta de la misma manera a 600°C.

Schlesinger, 2000; explica que la diferencia entre el potencial de corrosion del recubrimiento y el substrato determina lo que esta pasando con la presencia de huecos y poros en el recubrimiento. Si el area del substrato (que actua como anodo) esta expuesto por motivo de poros en los recubrimiento, entonces la densidad de corriente sera alta y la velocidad de corrosion tambien; pero en casos donde el recubrimiento Ni-B es el anodo, se dice que el recubrimiento se corroe sacrificadamente, y si el anodo presenta un área grande la velocidad de corrosion sera significativamente baja.

Las velocidades de corrosion registradas, corroboran lo que ya habiamos establecido con los datos de la resistencia a la corrosion, pero en un valor mas cuantitativo podemos establecer que el recubrimiento Ni-B, con un tratamiento termico de 600°C ofrece la velocidad de corrosion mas pequeña de 2.83E-07 milímetros por año; seguido por el recubrimiento a 450°C con una velocidad de corrosión de 3.919E-07 milímetros por año.

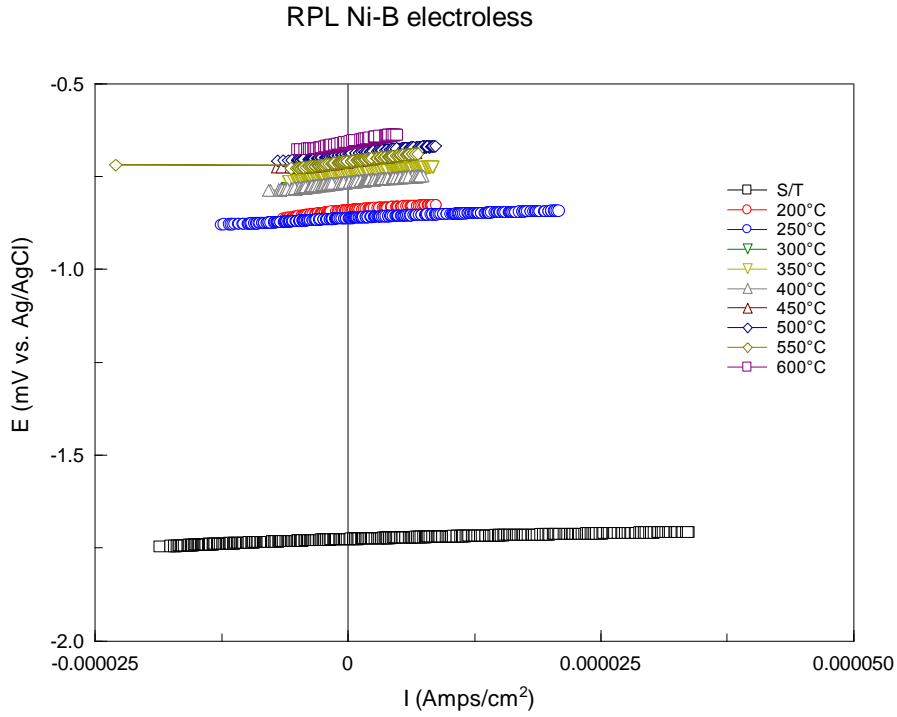


Figura 22 Resistencia a la Polarización Lineal del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C

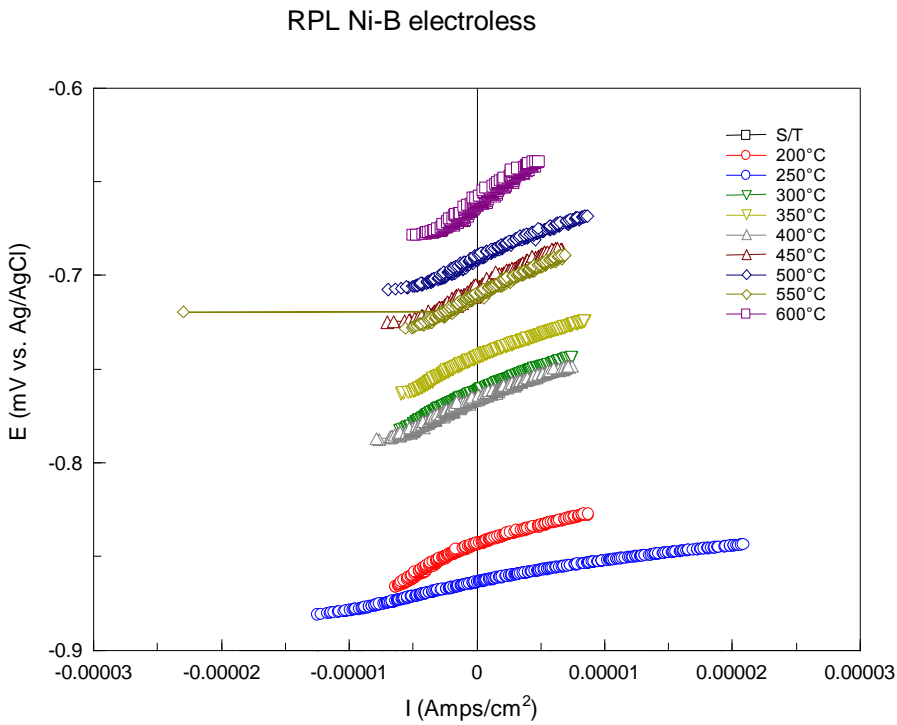


Figura 23 Resistencia a la Polarización Lineal del recubrimiento Ni-B de 200°C a 600°C

Se analizaron las muestras mediante microscopia electronica de barrido (MEB), para determinar de que manera se afectó el recubrimiento después de ser sometidos a las pruebas de corrosion antes mencionadas; para nuestra sorpresa las muestras no fueron dañadas en lo mas mínimo en su morfologia como se logra apreciar en el Anexo A2, donde claramente observamos que la morfologia caracteristica del recubrimiento Ni-B denominada Coliflor se sigue manteniendo despues de las pruebas de corrosion. Sin embargo, al momento de realizar un análisis por EDX (Energy Dispersive X rays Spectroscopy), se logra observar que no hubo ningun cambio en la composición del recubrimiento, incluso se presentaron las condiciones iguales que una muestra que no fue sometida a pruebas de corrosion.

Los analisis de EDX mostraron en su mayoría a los elementos Níquel, Carbono, Oxígeno, Hierro y Azufre (Figura 25), realizandose un muestreo de 3 zonas al azar como se observa en la Figura 24 y 26.

Estas mismas condiciones se cumplieron hasta las muestra tratadas termicamente a 500°C (Figura 27), predominando el Níquel como elemento mayoritario del recubrimiento, el Hierro como producto del desprendimiento de electrones del haz, el Carbono que aparece debido a una capa de PVC con la que se recubrio una parte de la muestra para evitar el ataque electroquimico de una zona transversal, una cantidad de Oxígeno proveniente de la reaccion del baño de recubrimiento Ni-B y el Azufre que presenta como producto de la reaccion del baño Ni-B; sin embargo el Oxígeno y el Azufre se desprecian debido a la cantidad tan pequeña que se reportan.

En este caso en particular, no se pudo analizar la cantidad de Boro presente en las muestras por dos razones primordiales, la primera es la limitacion del equipo a detectar este elemento, esto debido a la longitud de onda que presenta, misma que no se detecta por los sensores del microscopio electronico de barrido; por otro lado la cantidad de Boro utilizado es muy pequeña para cuantificarlo por este método; por lo cual solo aparecen los elementos mostrados en la Figura 24.

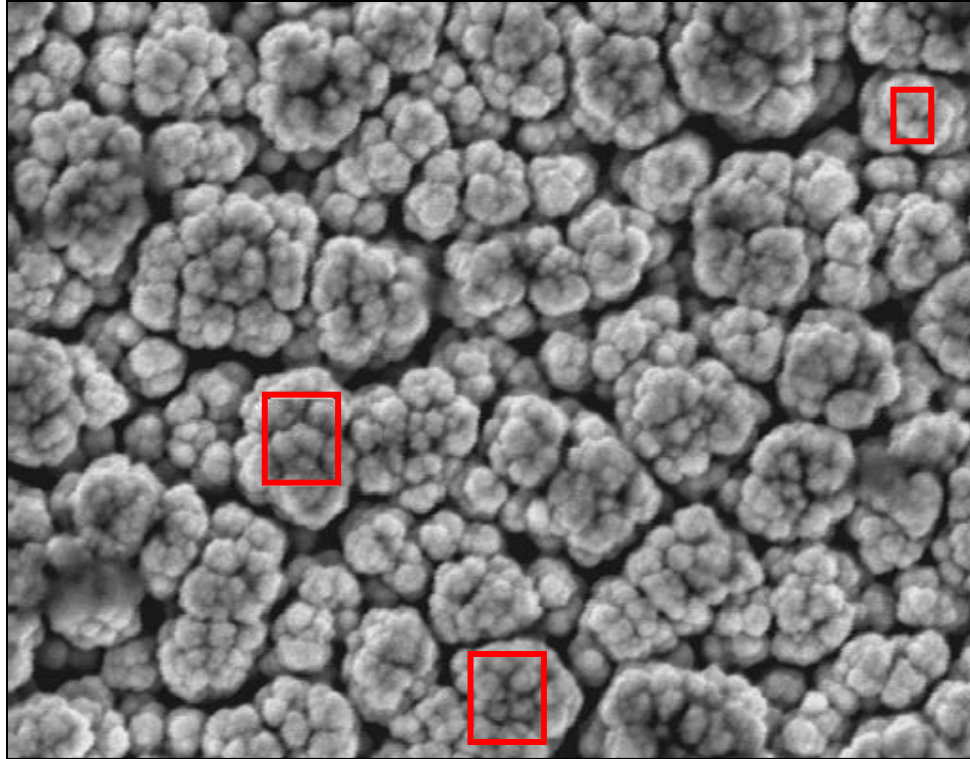


Figura 24 Muestreo superficial de 3 zonas aleatorias TT 200°C

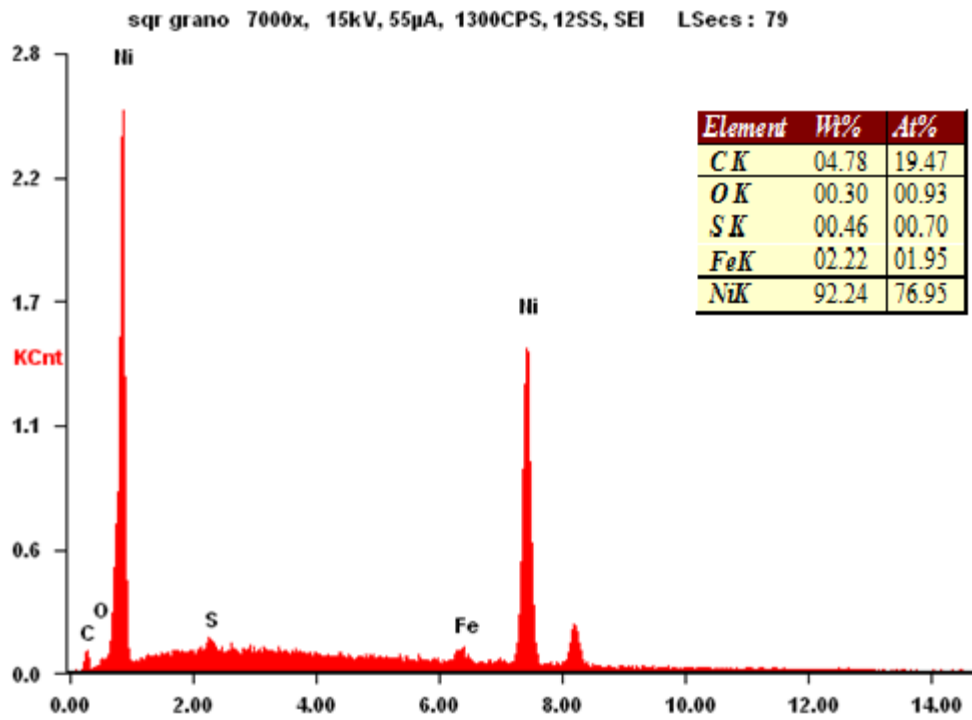


Figura 25 Análisis elemental por EDS TT 200°C

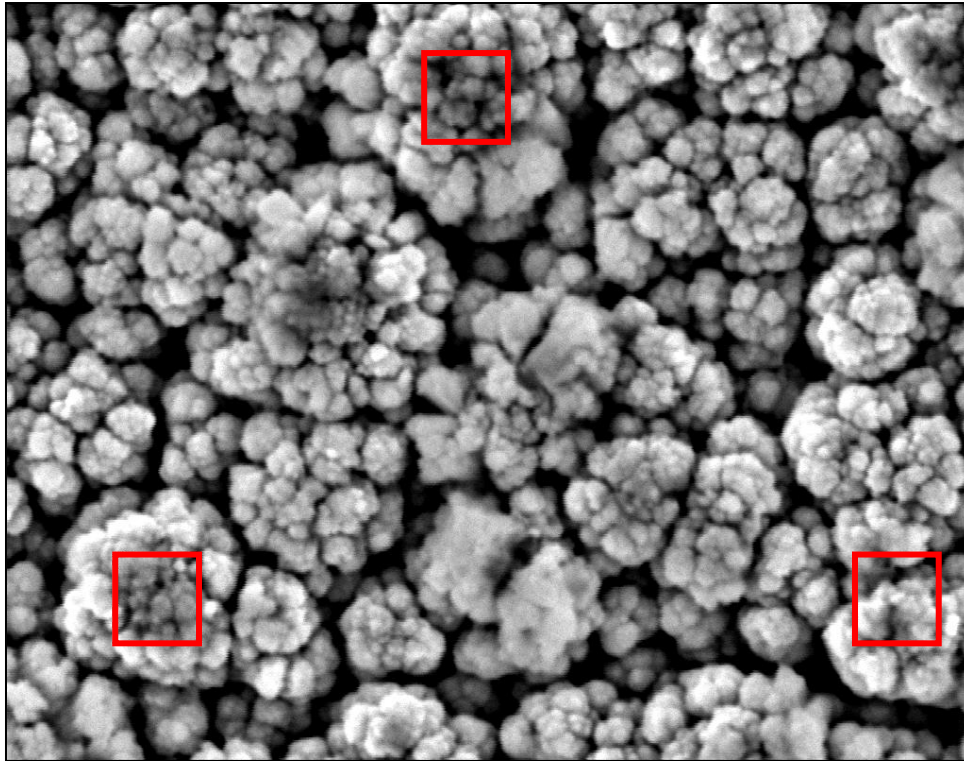


Figura 26 Muestreo superficial de 3 zonas aleatorias TT 550°C

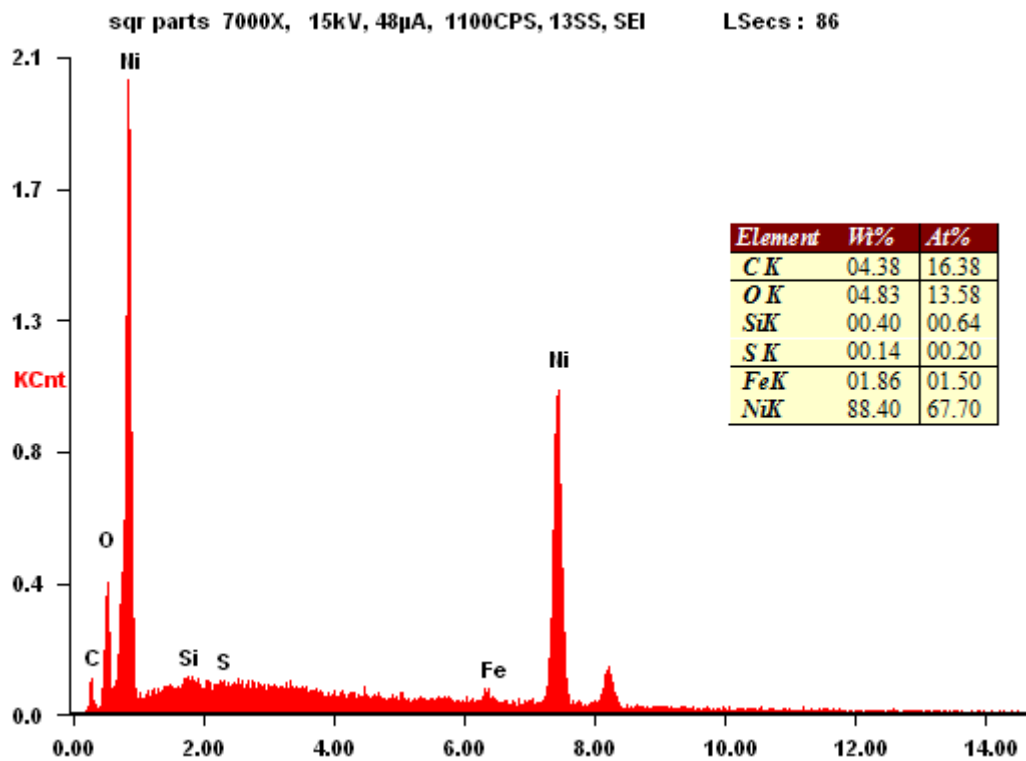


Figura 27 Análisis elemental por EDS TT 550°C

En los tratamientos térmicos de 550°C y 600°C se presenta una modificación aumentando la cantidad de Oxígeno, además de la presencia de los elementos antes mencionados como se observa en la Figura 27.

Para corroborar esta información, se utilizó difracción de Rayos X para determinar lo que estaba pasando en la superficie del recubrimiento después de realizar la prueba de electroquímica de RPL.

Obteniendo los gráficos de la Figura 28 y 29, donde se muestra los elementos Níquel, Hierro y Boro. En esta técnica si podemos detectar la presencia del Boro, limitante que el estudio por EDS presenta.

Del análisis de rayos X a través de los diferentes tratamientos térmicos sometidos a pruebas electroquímicas, podemos observar que se presentan el Níquel de manera mayoritaria como era de esperarse, la presencia de la fase Ni_3B después de los tratamiento térmico de 300°C hasta los 500°C y del compuesto Fe-Ni desde los 200°C hasta los 500°C de tratamiento térmico.

Un aspecto interesante que se desprende de estos dos análisis, es la presencia del Hierro, si comparamos el análisis de Rayos X (Figura 14 y Figura 28) antes y después de someter las pruebas la prueba electroquímica. Por otro lado la ausencia de Oxígeno en los gráficos de difracción de Rayos X, puede generar cierta incertidumbre de los resultados por EDS.

Cabe aclarar que las pruebas de Rayos X, fueron sometidas sobre toda la superficie por el método de ángulo rasante; por su parte, en el análisis de EDX estamos hablando de un análisis más específico o puntual de una zona definida, por lo cual, pueden aparecer ciertos elementos que no se vean por Rayos X pero si bajo la el análisis por EDS.

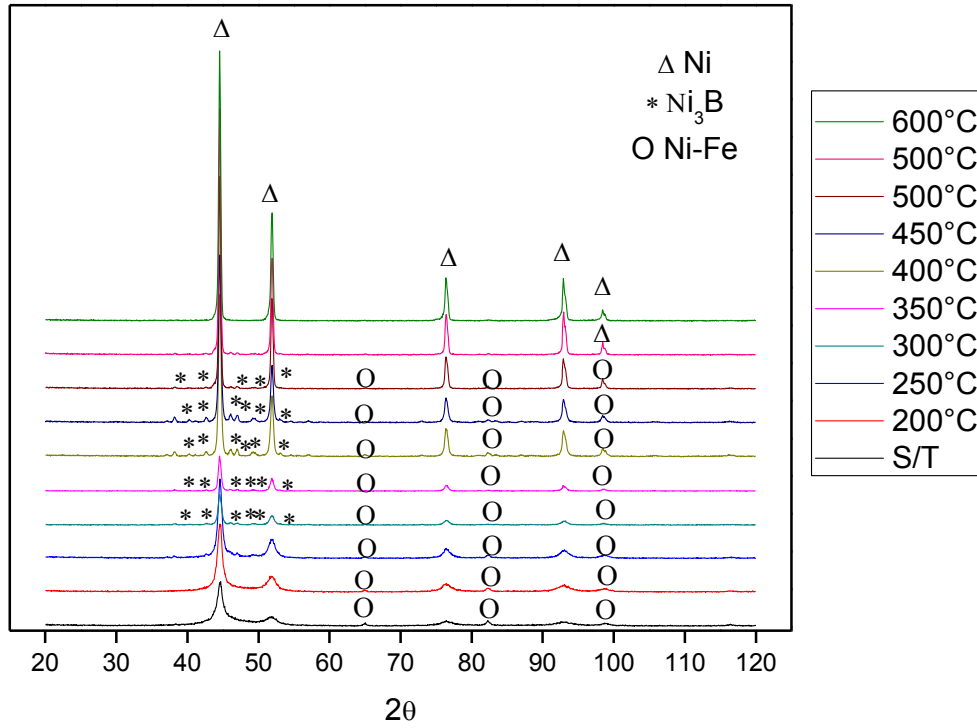


Figura 28 Comportamiento después de RPL del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C

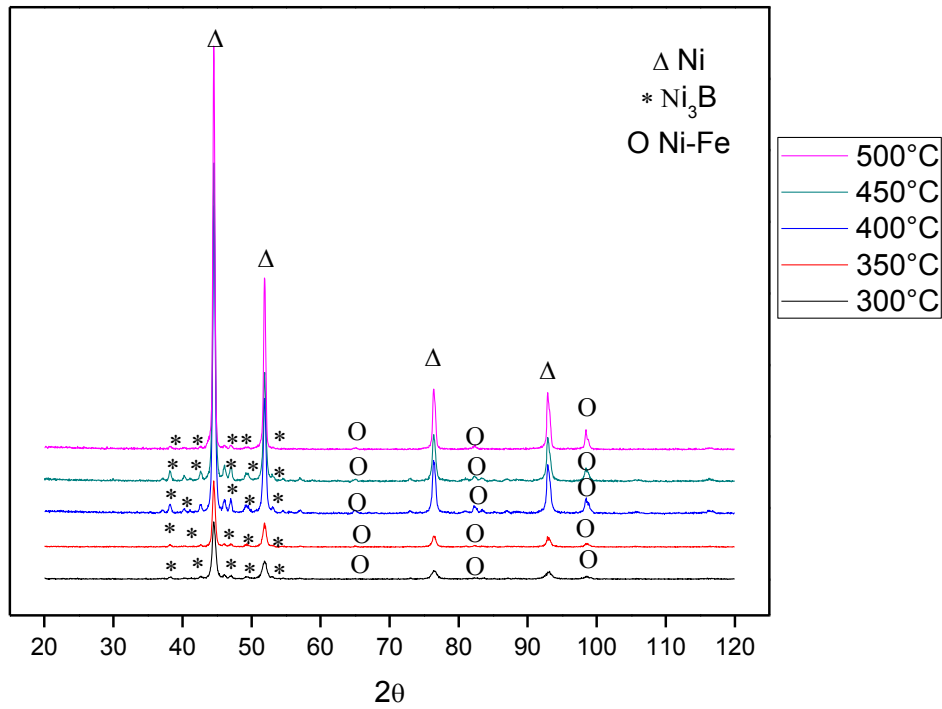


Figura 29 Comportamiento después de RPL del recubrimiento Ni-B de 300°C a 500°C

Si comparamos el patrón de difracción de la Figura 14 y los patrones de la Figura 28 son significativamente iguales en los tratamientos térmicos de 300 a 600°C, salvo por el compuesto Fe-Ni que aparece después de las pruebas electroquímica, lo cual nos habla de que el recubrimiento tiene un buen comportamiento en la solución de NaCl en el tiempo de inmersión utilizado, ya que no se altero significativamente el recubrimiento bajo las condiciones establecidas al principio de este Capítulo; hecho que podemos corroborar si comparamos las micrografías del Anexo A1 y A2 donde no se observa algún cambio o la formación de productos de corrosión localizadas.

La única modificación que se observa después de llevarse a cabo las pruebas electroquímicas, es la cristalización de las muestras tratadas térmicamente a 200°C y 250°C, donde Níquel tiende a cristalizarse o pasar de una estado microcristalino a un estado cristalino definido. Hecho se puede corroborar al comparar los difractogramas de la Figura 14 y 28.

La velocidad de corrosión obtenida a 600°C, se les atribuye como se puede observar en la Figura 28 al Níquel, que es el único elemento presente; y probablemente a la formación de algún oxido, ya que como se puede observar en la Figura 27 el Oxígeno comienza a aparecer, aunque no es en una gran cantidad si puede estar influyendo de alguna manera junto con el Hierro que también se detectó por análisis de EDS, formando Óxidos de Hierro.

Shreir, *et al.*, 1994; mencionan que el tratamiento termico a 600°C por 2 horas mejora la resistencia a la corrosion del recubrimiento Ni-B, estableciendo que esto se debe principalmente a la formacion de una capa de aleacion Niquel-Hierro. Afirmacion que en estas pruebas de resistencia a la polarizacion se puede establecer, debido a que tanto el difractograma de Rayos x como el analisis de EDS reportan al existencia de estos dos elementos que mencionan; logrando dar una posible explicacion al buen comportamiento del recubrimiento Ni-B a 600°C.

Schlesinger, 2000; estableció que a tratamientos por encima de los 650°C se mejora la propiedad de resistencia a la corrosion, debido a que se mejora la union con substrato, el acero.

Sin embargo, no olvidemos que el Níquel es un elemento que reduce de los efectos de medios corrosivos, y principal precursor de que los recubrimientos Ni electroless tengan la aceptación y la demanda de la cual gozan hoy en día.

Abdel Hamid, *et al.*, 2010 y Rajagopal, 1983; reportaron un comportamiento a la corrosión similar al obtenido en este trabajo a temperaturas de 450°C, pero con un tratamiento térmico sobre el recubrimiento Ni-B de 400°C. Cabe aclarar que las condiciones del baño de recubrimiento son muy similares entre estos autores y el recubrimiento propuesto en CIMAV

La velocidad de corrosión bajo las condiciones térmicas va aumentando debido a la transformación de fases de amorfo a cristalino. Pero a 450°C la velocidad de corrosión disminuye; esta disminución de la velocidad de corrosión, la podemos justificar como lo mencionan Abdel Hamid, *et al.*, 2010; debido a la completa formación de las fases Ni₃B, formando una barrera efectiva contra la corrosión.

El Boro cristalino dado que es químicamente muy resistente, no se ataca con ácido clorhídrico incluso cuando está en ebullición, tampoco por ácido fluorhídrico ni por soluciones alcalinas, solamente se oxida lentamente por soluciones como Peróxidos y Persulfato de Amonio (Pourbaix, 1974).

Por lo tanto podemos establecer que la fase Ni₃B además de proporcionar buenas propiedades mecánicas, produce una buena resistencia a la corrosión.

3.4.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta técnica se llevo a cabo, utilizando los parámetros que se mencionan en la Tabla 7 con las probetas recubiertas con Ni-B y tratadas térmicamente.

Con estos parámetros de análisis y utilizando el arreglo electroquímico de la Figura 8, se realizaron pruebas de impedancia electroquímica para conocer el comportamiento del recubrimiento Ni-B bajo estas condiciones.

Densidad	Temperatura	Estabilización de potencial	Rango de frecuencias	Amplitud potencial	pH	Área
g/cm ³	°C	Minutos	Hz	mV	-	cm ²
8.77	25±1	30	10 ⁵ – 10 ⁻²	10	5.8	4.9493

Tabla 7 Parámetros de evaluación de RPL

TT	Ecorr (V)	Icorr (A/cm ²)	Rct (Ω*cm ²)	Rsol Ω	Cdl (F)	VCR (mmpa)	VR (MPY)
Substrato	-8.048E-01	4.9390E-01	4.6184	4.3030	2.3670E-05	5.9567E-02	2.36810992
S/T	-9.561E-01	5.0484E-01	4.5183	4.3239	3.1863E-05	2.6708E-02	2.21483356
200°C	-8.457E-01	5.5265E-01	4.1274	4.5971	5.5217E-05	2.9238E-02	2.4245972
250°C	-8.351E-01	4.9147E-01	4.6412	4.0845	3.3864E-05	2.6001E-02	2.15618428
300°C	-7.229E-01	5.8185E-01	3.9203	4.7954	3.8532E-05	3.0782E-02	2.55268283
350°C	-7.652E-01	5.2587E-01	4.3376	4.4060	3.8807E-05	2.7821E-02	2.30710127
400°C	-7.686E-01	5.2538E-01	4.3417	4.5531	3.7039E-05	2.7795E-02	2.30492261
450°C	-7.206E-01	4.6146E-01	4.9431	3.5279	3.9810E-05	2.4413E-02	2.02449525
500°C	-6.713E-01	4.8002E-01	4.7519	4.0192	4.4111E-05	2.5395E-02	2.10595393
550°C	-7.104E-01	4.9969E-01	4.5649	3.9046	3.9704E-05	2.6436E-02	2.19222381
600°C	-6.519E-01	4.4226E-01	5.1577	3.7748	3.5684E-05	2.3397E-02	1.94026067

Tabla 8 EIS en una solución 0.6M durante 30 segundos de permanencia

En las Figura 30 y 31, se encuentran resultados interesantes sobre el comportamiento del recubrimiento Ni-B; obteniendo un semicírculo así como una prolongación después del círculo.

El semicírculo formado es un comportamiento que presentan los recubrimientos y películas delgadas, geometría que nos da información del proceso que se siguen durante las pruebas de impedancia sobre un material evaluado. La prolongación que se observa (Figura 30) puede ser indicio como menciona Yuan, *et al.*, 2010, de la presencia de un inductor según la tendencia que sigue la curva, ya que se corta, esto soportado en la información conocida sobre el comportamiento magnético que presentan los recubrimientos Ni-B electroless.

Diagrama de Nyquist Ni-B electroless

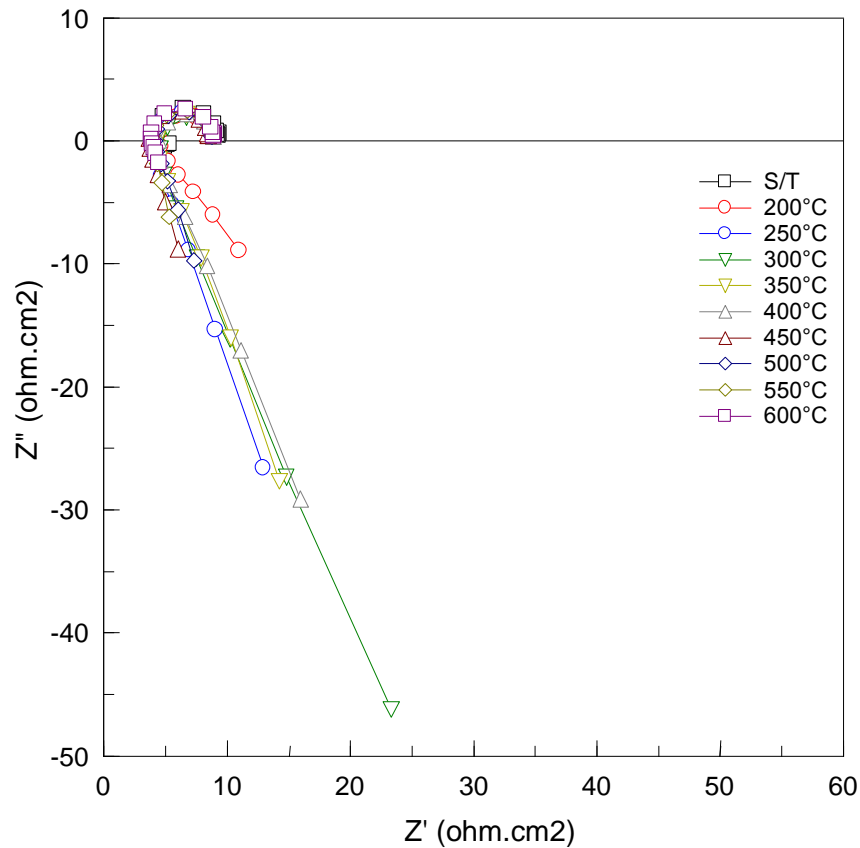


Figura 30 Recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C EIS

La inductancia es la oposición al paso de un flujo de corriente almacenando, también recibe el nombre de reactancia inductiva, considerando que las pulsaciones en C.A está dado en radianes por segundo y la inductancia en Henrios, la reactancia estará en ohmios. Este comportamiento tiene una estrecha relación con un campo magnético generado.

Es necesario recordar que este recubrimiento es muy utilizado debido a las propiedades eléctricas y magnéticas que presenta, motivo por el cual es ampliamente utilizado en la industria electrónica. Por lo cual podemos decir que este comportamiento estaba previsto, debido al comportamiento del recubrimiento.

En la Figura 30 y 31 localizar la resistencia que presentó el recubrimiento en la interfase metal y metal/electrolito a través de los diferentes tratamientos térmicos a los cuales fue sometido el recubrimiento.

Interpretando las graficas de Nyquist, los valores de resistencia a la transferencia de carga se obtienen, mediante la intercepción del semicírculo en el eje de las Z' (parte real de la impedancia). Cuando existe una reacción de transferencia de carga, se obtiene un semicírculo casi perfecto en dicha grafica (Sankara Narayanan, et al., 2003) como se observa en la Figura 31, los lazos que están ubicados en altas frecuencias ($+\omega$) se asocian con la respuesta eléctrica del recubrimiento (Contretas, et al., 2006); por otro lado, si hablamos de una transferencia de masas, se observaría una prolongación del semicírculo antes mencionado, observándose en la sección del las frecuencias bajas ($-\omega$) y final del grafico (Karthikeyan, et al., 2006).

Diagrama de Nyquist Ni-B electroless

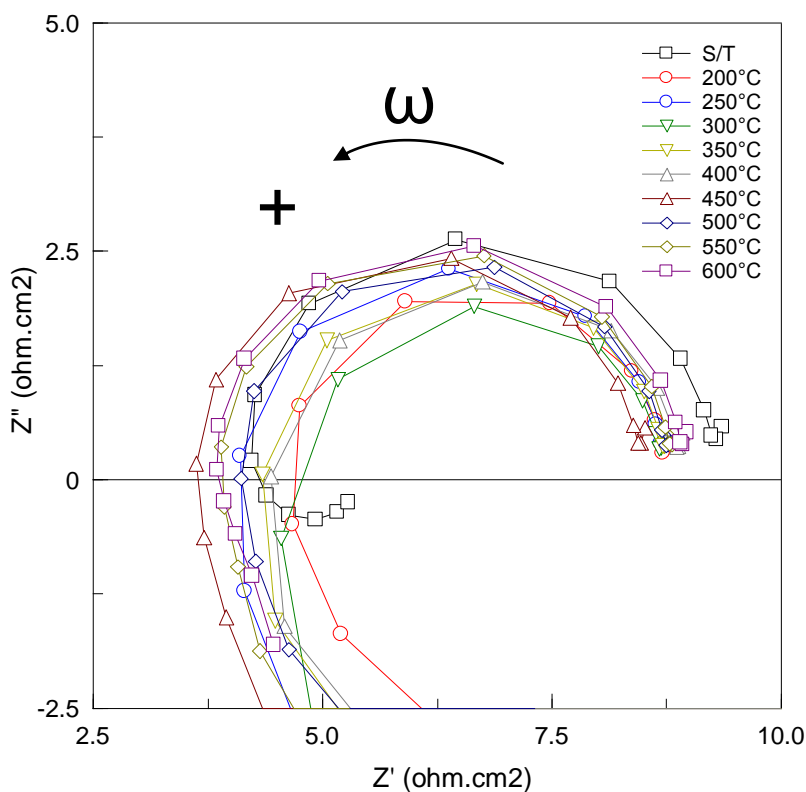


Figura 31 Comportamiento del recubrimiento Ni-B de 0°C a 600°C EIS

Mansfeld, 1998; menciona que una curva en las bajas frecuencias esta asociado con la doble capacitancia y/o fenomenos de difusion de una especie quimicamente oxidativa a traves de los poros del recubrimiento. Estas curvas pueden estar asociadas a iones cloruro adsorbidas en un mecanismos de picadura.

El tamaño de los circulos nos da indicios, de que condiciones de recubrimiento presenta un mejor comportamiento debido al area de contacto con la solucion; cuando el semicirculo esta mas alejado del eje de las Z' se establece que dichas condiciones del recubrimiento presenta mejores propiedades a la corrosion debido a que tiene una menor area de contacto efectiva en la solucion, que aquellas que se encuentran mas cercas al eje de las Z' . Esto se puede observar en la Figura 31 donde las muestras que presentan una mejor resistencia a la corrosion son las tratadas termicamente a 600°C (que estan ma alejadas del eje Z') y por su parte las muestras tratadas termicamente a 300°C presenta una pobre resistencia a la corrosion (semicirculo mas cercano al eje Z').

La aparicion de un semicirculo en las graficas de Nyquist indican un procesos tipico de corrosion en recubrimientos electroles Ni-B (Sankara Narayanan & Seshadri, 2004) en interfases activas caracterizada por la transferencia de cargas por una reacion de oxidacion y una capacitancia de doble capa (Contretas, et al., 2006), que envuelve una constante de tiempo (Sankara Narayanan, et al., 2003).

Cuando la resistencia a la transferencia de carga o a la polarización (R_P) de la muestra aumenta, la resistencia de la solución (R_{sol}) de NaCl en la cual fueron sumergidas las muestras disminuye. La explicación que se puede dar al respecto, es debido a la existencia de un menor flujo de corriente eléctrica desde el substrato hacia el recubrimiento Ni-B como se logró apreciar en la Figura 32, esto debido a la resistencia que opone el recubrimiento al flujo de corriente hacia el electrolito, viéndose reflejado eléctricamente en la disminución de la resistencia del electrolito debido, a la poca cantidad de transferencia de energía; de igual manera pasa en el caso contrario donde, al ofrecer el recubrimiento una poca resistencia aumenta la resistencia de la solución como producto del aumento de energía a través del recubrimiento.

Este comportamiento es propio de un proceso Farádico, debido a que se incluye una reacción química y transferencia de cargas a través de la interfase electrodo- solución, cumpliendo con la ley de Faraday que dice que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de reacción química involucrada (Pirataba Morales, et al., 2010).

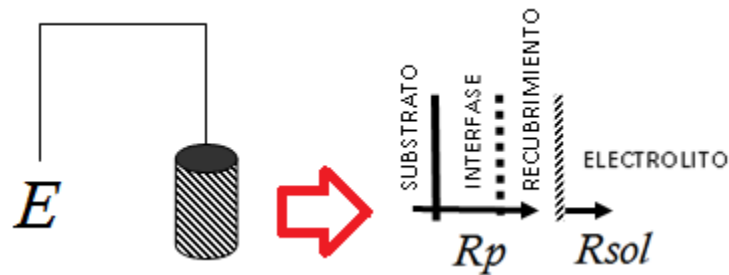


Figura 32 Trayectoria de la corriente en un recubrimiento

Calculando el número de Wagner, para estimar la distribución de corriente en la polarización de una celda mediante el conocimiento de la resistencia a la polarización y la resistencia de la solución (Scully, 2003). Para determinar este valor adimensional, se emplea la ecuación de Wagner (Figura 33), misma que establece que para valores menores a 1.0 se la distribución de corriente no es uniforme, por lo cual se establece que el recubrimiento tiene poros o cavidades que impiden el paso de la corriente uniforme.

$$W = \frac{R_{ct}}{R_{sol}}$$

Figura 33 Ecuación del número de Wagner

Por su parte valores mayores a 1.0 indican una buena uniformidad del recubrimiento colocado en la solución de NaCl, obteniendo un recubrimiento con menos defectos que el caso anterior.

En la figura 31 podemos observar la relación de las muestras recubiertas y tratadas térmicamente que fueron sometidas las pruebas en una solución de NaCl al 0.6M.

En la Figura 34 se aprecian los resultados obtenidos del cálculo del número de Wagner de las muestras tratadas térmicamente, así como del sustrato; donde las muestras a 200°C, 300°C, 350°C y 400°C obtuvieron valores por debajo de 1, lo cual da indicios que el recubrimiento Ni-B durante la prueba de impedancia registró poca uniformidad de acuerdo con la uniformidad del flujo de corriente registrada mediante el número de Wagner

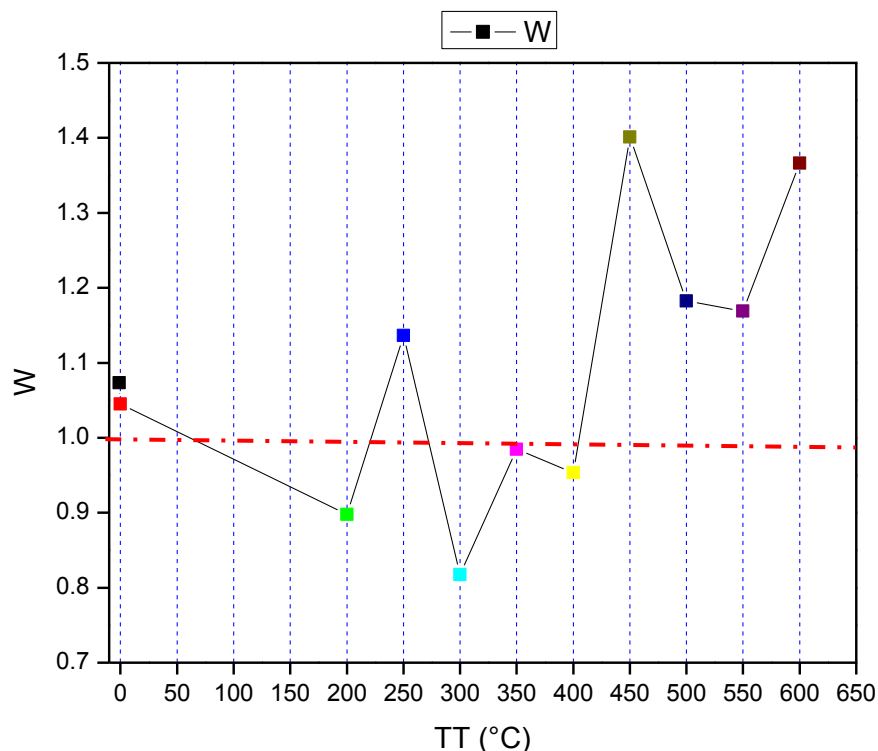


Figura 34 Distribución de corriente a través del recubrimiento N-B EIS

Por su parte a 450°C y a 600°C se obtuvieron los valores más altos, lo cual establece las buenas propiedades que presenta el recubrimiento en estos tratamientos térmicos en específico, utilizados bajo las condiciones que se establecen en la Tabla 7.

La información de la resistencia a la transferencia de cargas, está muy relacionada con los valores de capacitancia que aparecen en la Tabla 8, ya que un sistema que tiene una alta resistencia está permitiendo un pequeño flujo de corriente reflejando una capacitancia pequeña, por otro lado si se tiene poca resistencia el flujo de corriente, la capacitancia va ser más alta que aquella que ofrece una mayor resistencia, el capacitor en este caso se encuentra, dentro de la interfase recubrimiento/electrolito permitiendo que una cantidad de corriente pase por el recubrimiento.

El valor de un capacitor está relacionado con la porosidad de un recubrimiento (Flis & Duquette, 1985) (Growcock & Jasinki, 1989), los valores bajos de capacitancia confirman que un recubrimiento electroless presenta menos porosidad de manera natural (Balaraju, et al., 2001).

Es necesario, no perder de vista que un capacitor funciona como una compuerta lógica, donde, si se polarizan efectivamente los dos polos del capacitor, permite el paso de la corriente por un instante hasta que pierde dicha polaridad, regresando a su estado normal hasta que de nueva cuenta se polarizan los dos polos para permitir de nueva cuenta el paso de la corriente.

Con esta información, se comprobó el comportamiento del Níquel en la fase cristalina de las muestras a 600°C, registrado en la técnica electroquímica anterior de resistencia a la polarización, temperatura a la cual se obtuvieron los mejores resultados.

Por otro lado, la muestra tratada térmicamente a 450°C mostró el 2do mejor comportamiento bajo las condiciones de prueba antes mencionadas. En este caso en particular, seguimos coincidiendo en lo que estableció Abdel Hamid, *et al.*, 2010; el cual menciona que debido a la completa formación de las fases Ni₃B, se llega a formar una barrera efectiva contra la corrosión.

Considerando que los criterios para la evaluación del desempeño protector, frente a un medio corrosivo de un recubrimiento, se basan en el parámetro de la resistencia a la polarización así como en la velocidad de corrosión (Valentini, et al., 2012), se considera necesario este último parámetro para mejorar la valoración del recubrimiento Ni-B propuesto por el laboratorio electroless dentro del CIMAV.

Es necesario aclarar que, los cálculos de la velocidad de corrosión con el uso de la técnica de impedancia son un poco complicado de obtener, debido al desconocimiento de la corriente de corrosión, valor necesario para calcular la velocidad de corrosión por los diferentes métodos existentes; por ese motivo se utilizó el cálculo propuesto por Silverman & Carrico, 1988; donde se utiliza solo la constante de Tafel igual a 26, la resistencia obtenida del gráfico de Nyquist y la ecuación de la figura 35.

$$I_{corr} = \frac{B}{2.303 * (R_p \text{ o } R_{sol})}$$

Figura 35 Ecuación para determinar la corriente de corrosión

Después de llevar a cabo las pruebas de impedancia electroquímica, al igual que la técnica de RPL, se analizaron las muestras por difracción de Rayos X, así como por EDS, obteniendo las condiciones de manera similar a las presentadas en las Figuras 24 a la 29.

El tratamiento térmico a 600°C presentó solamente el elemento Níquel por difracción de Rayos X, mientras que por EDS en zonas más específicas se observó que se continuaba atrapando Oxígeno en ciertas zonas del recubrimiento, de igual manera se presentó el Hierro del sustrato que se observó en la prueba electroquímica anterior.

Mientras tanto, el tratamiento térmico a 450°C reflejó la presencia de Boruros de Níquel (Ni₃B), así como la presencia de Hierro, mismos elementos observados en el análisis de RPL.

Podemos establecer mediante la información de la técnica de impedancia electroquímica, que al evaluar el recubrimiento Ni-B se obtuvo una transferencia de carga a través de los diferentes tratamientos térmicos que fueron evaluados. La presencia de Oxígeno, Hierro y Níquel propiciaron las mejores condiciones de resistencia a la corrosión a 600°C observándose que tiene una menor área de contacto en comparación con los demás tratamientos térmicos, esto debido a la buena resistencia que presenta el recubrimiento y a la baja capacitancia que registró.

Esta información verifica que los datos obtenidos con dos técnicas diferentes tuvieron el mismo comportamiento bajo las mismas condiciones de prueba, lo cual reafirma que la muestra a 600°C y a 450°C son las dos mejores opciones que se obtuvieron para estas pruebas electroquímicas.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico a 250°C presentó la mayor dureza del recubrimiento Ni-B reportada con una carga de 10gf en escala Knoop.

La transformación morfológica de los granos a 600°C aumenta la resistencia a la corrosión

El recubrimiento Ni-B a 600°C, presentó la mejor resistencia a la corrosión por las dos técnicas electroquímicas propuestas.

El recubrimiento Ni-B tratado térmicamente al cristalizar en el intermetálicos Ni₃B produce buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión

La muestra tratada térmicamente a 450°C presenta buena dureza y una buena resistencia a la corrosión

Se aumento la resistencia mecánicas y a la corrosión del substrato

RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Analizar el mecanismo de corrosión que presenta el recubrimiento Ni-B electroless en una solución 0.6M de NaCl.

Analizar el comportamiento del recubrimiento Ni-B electroless en una solución alcalina de NaOH

Estudiar muestras tratadas térmicamente de 450°C a 500°C para analizar la tendencia de la dureza y la resistencia a la corrosión.

Analizar comportamiento del recubrimiento Ni-B electroless con mayor tiempo de exposición a 12, 24 y 36 horas.

Analizar por Microscopia Electrónica de Transmisión el comportamiento de las fases presentes en recubrimiento Ni-B tratado térmicamente de 0°C a 600°C.

Apéndice A1

Micrografías del recubrimientos Ni-B electroless tratado térmicamente

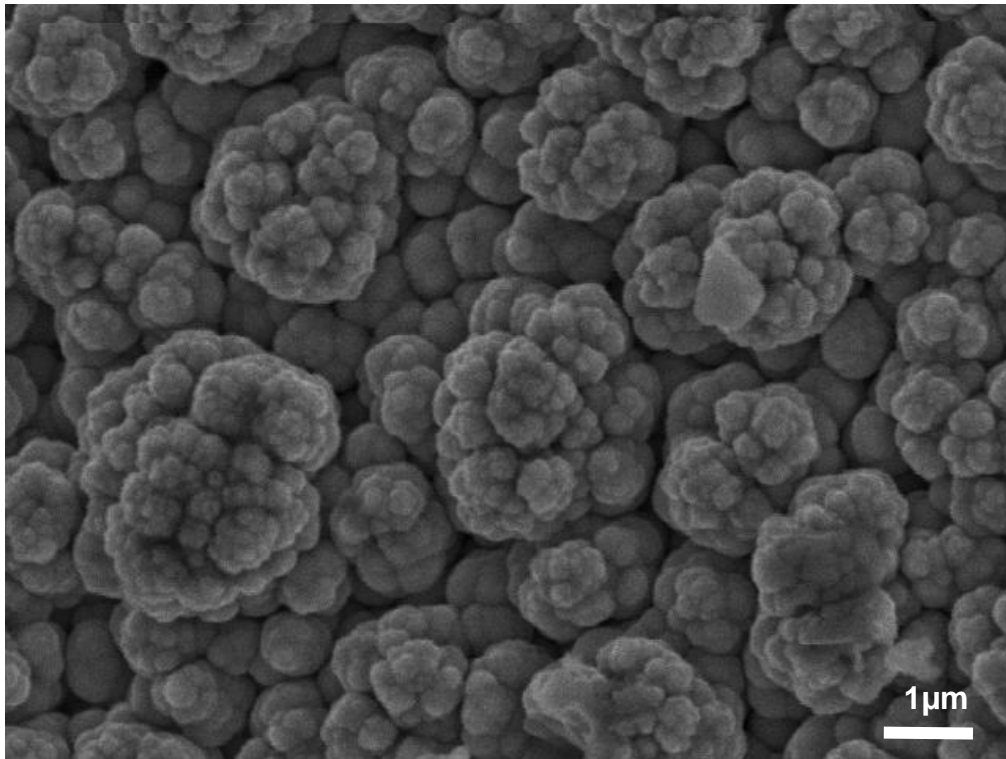


Figura 36 Morfología del recubrimiento Ni-B sin tratamiento térmico

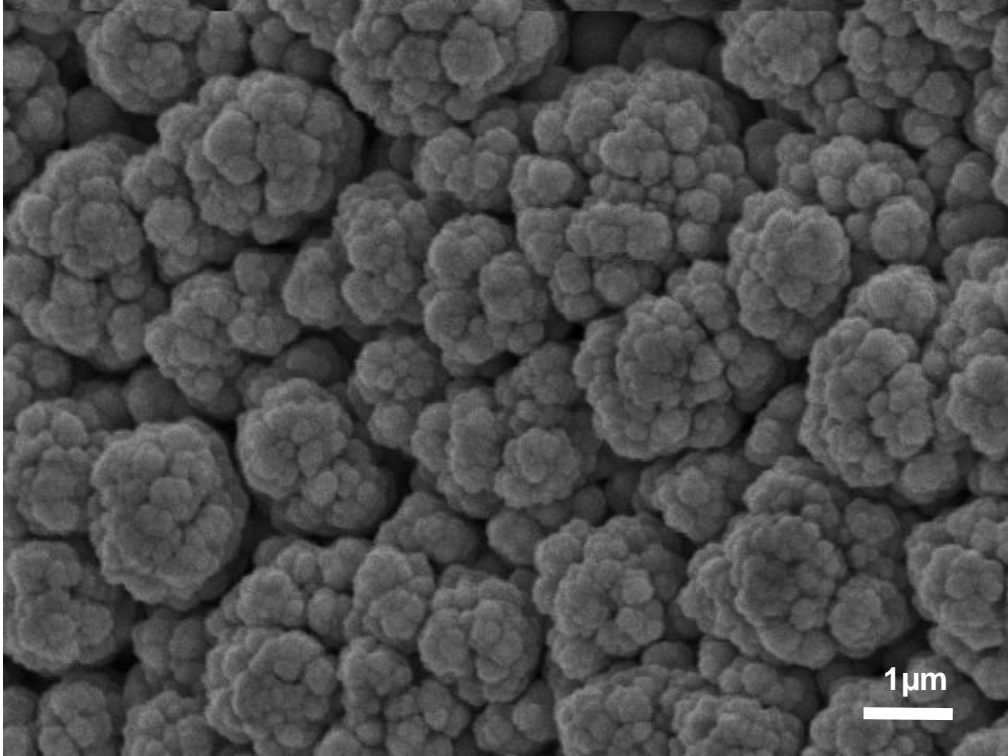


Figura 37 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 200°C

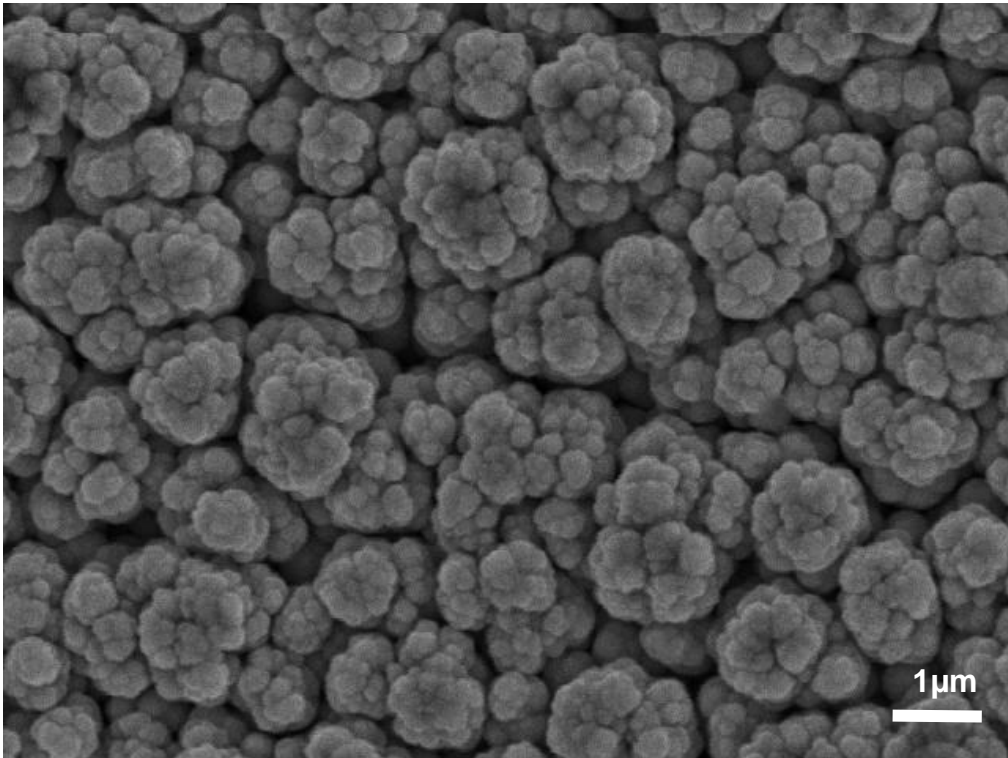


Figura 38 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 250°C

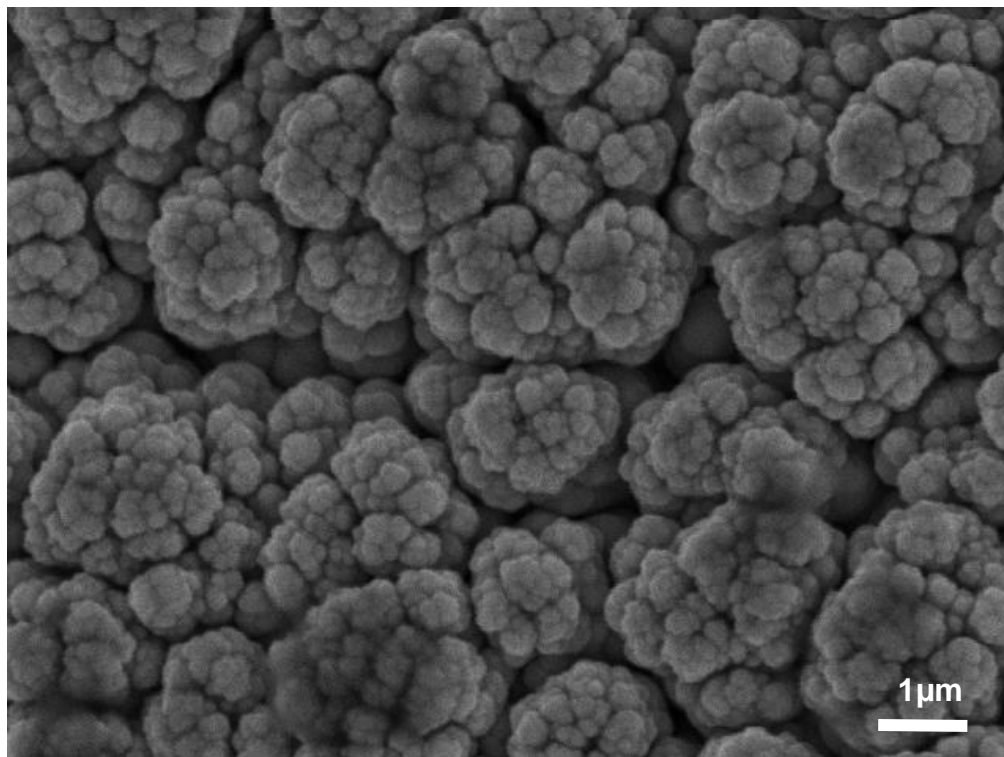


Figura 39 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 300°C

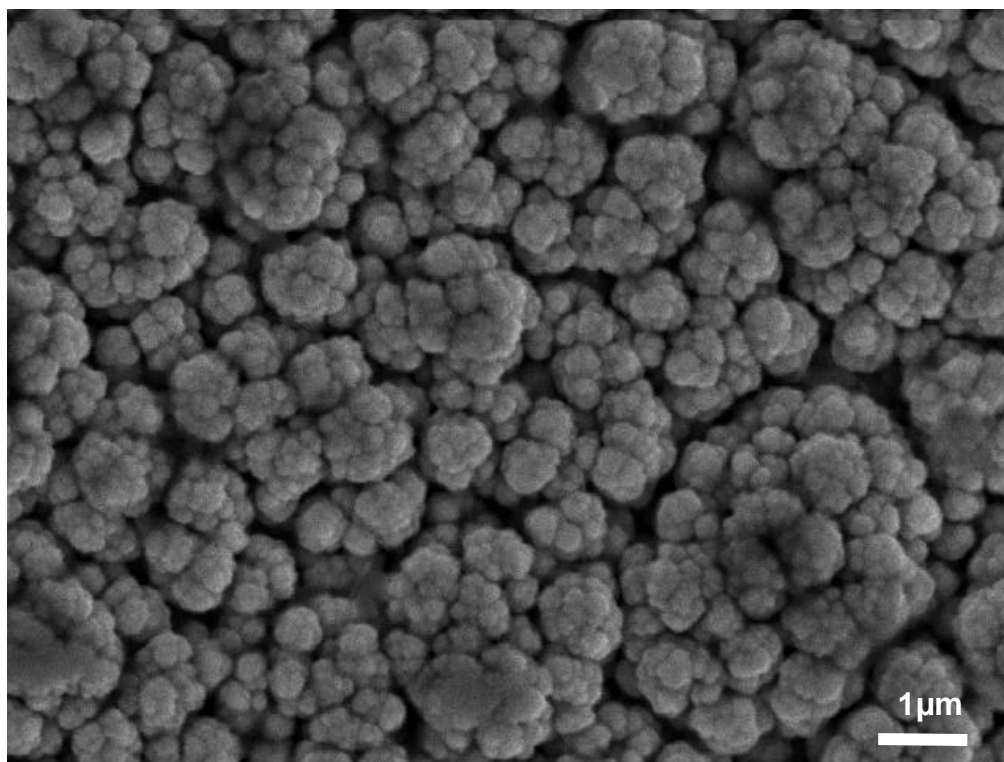


Figura 40 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 350°C

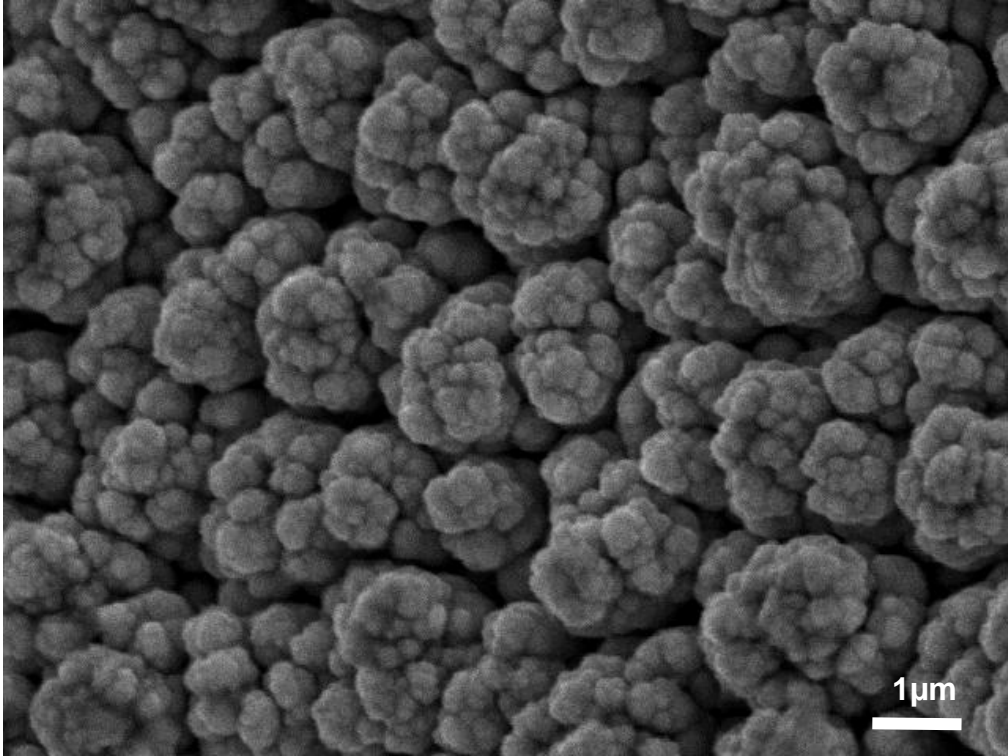


Figura 41 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 400°C

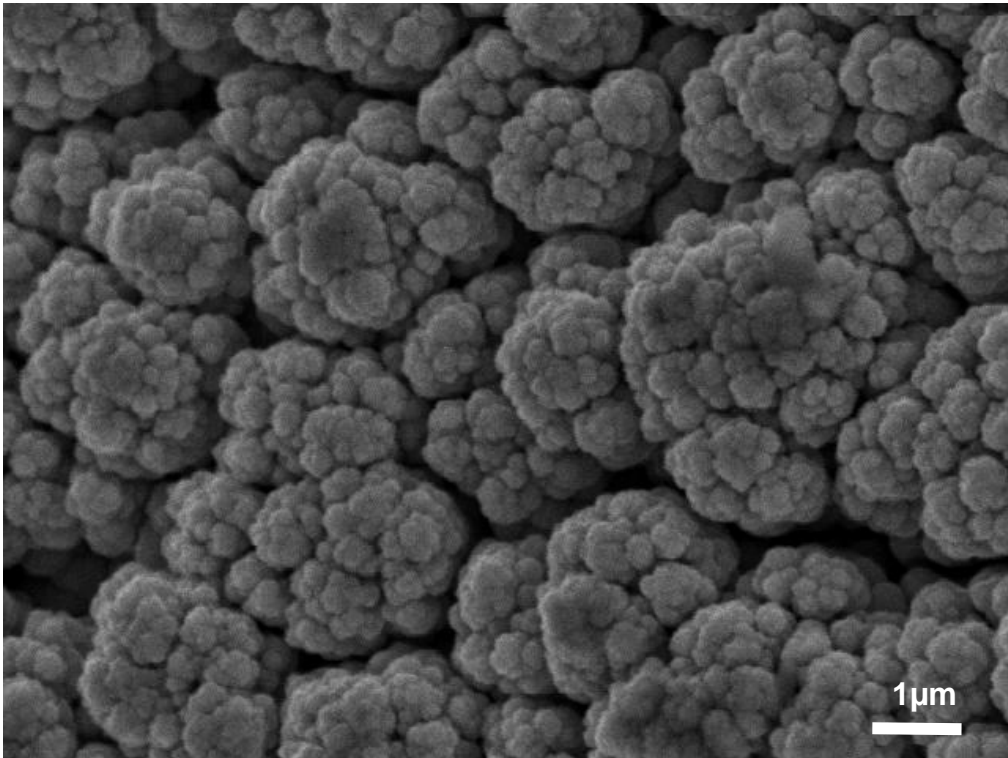


Figura 42 Morfología del recubrimiento Ni-B Tratado Térmicamente a 450°C

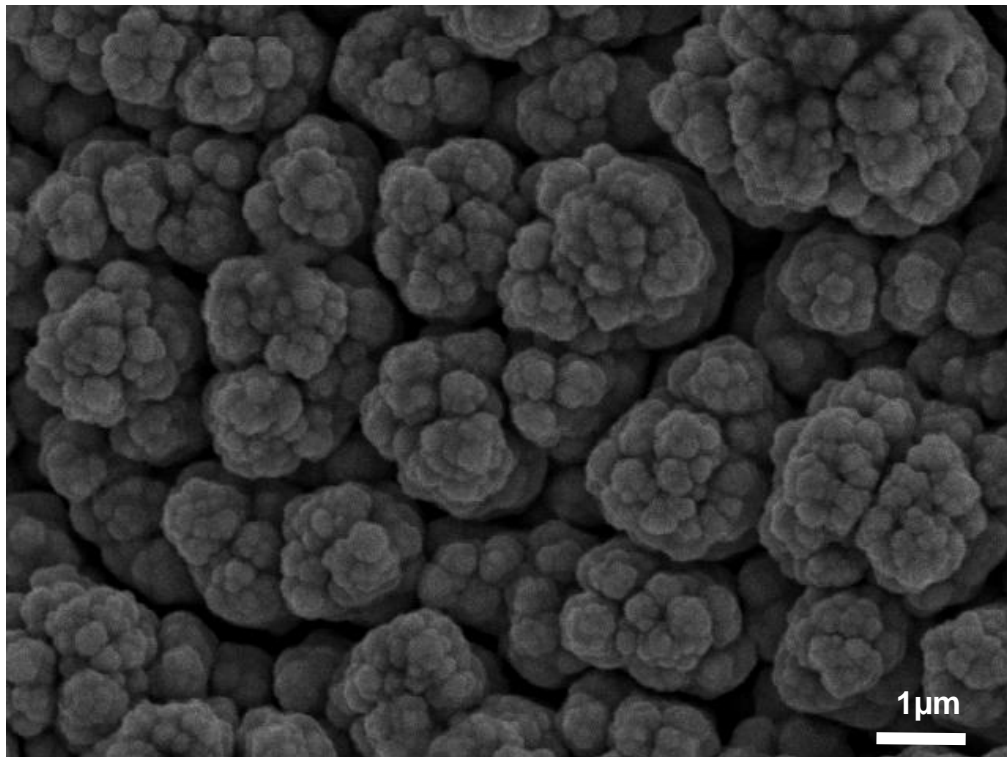


Figura 43 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 500°C

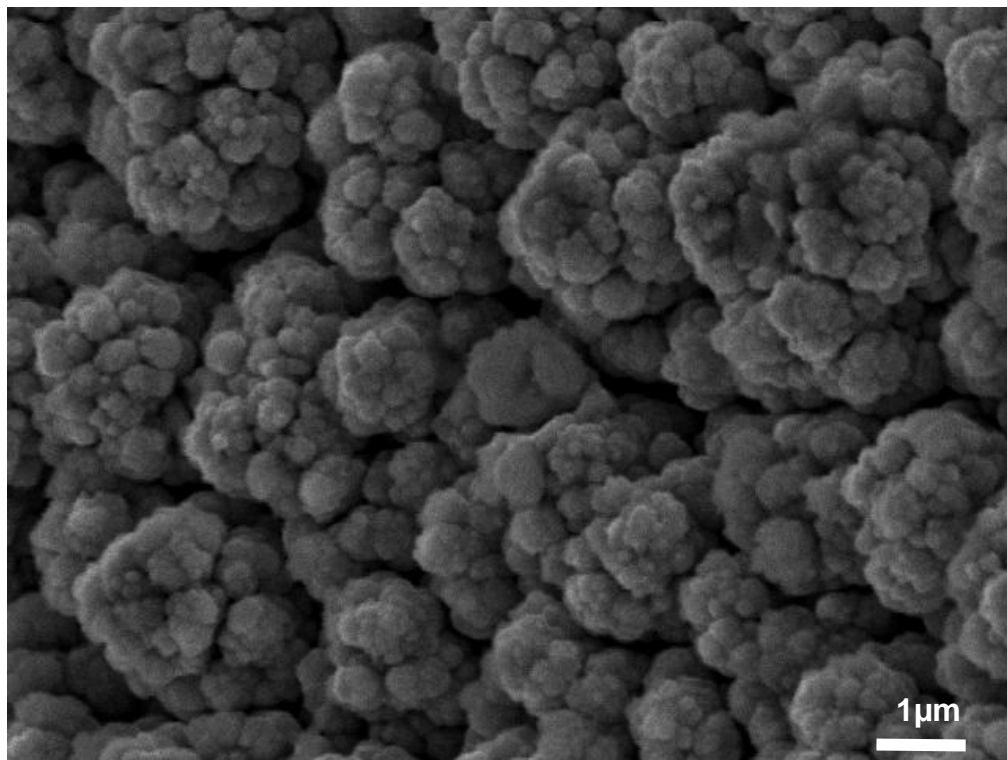


Figura 44 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 550°C

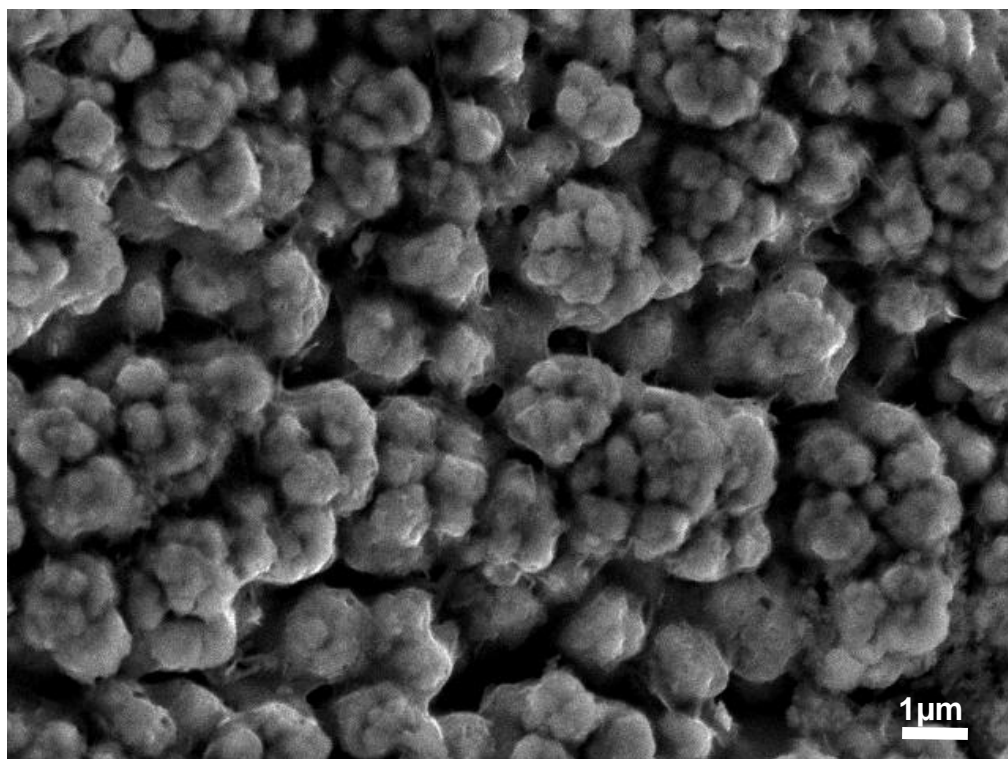


Figura 45 Morfología del recubrimiento Ni-B tratada térmicamente a 600°C

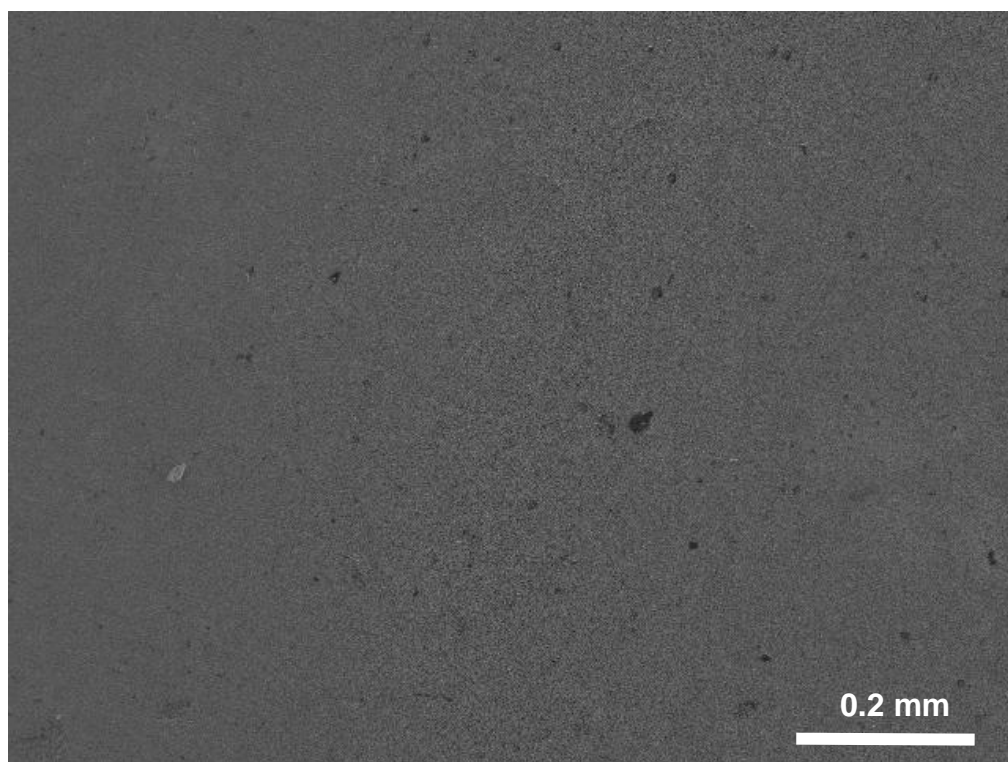


Figura 46 Microfotografía de muestra sin tratamiento térmico

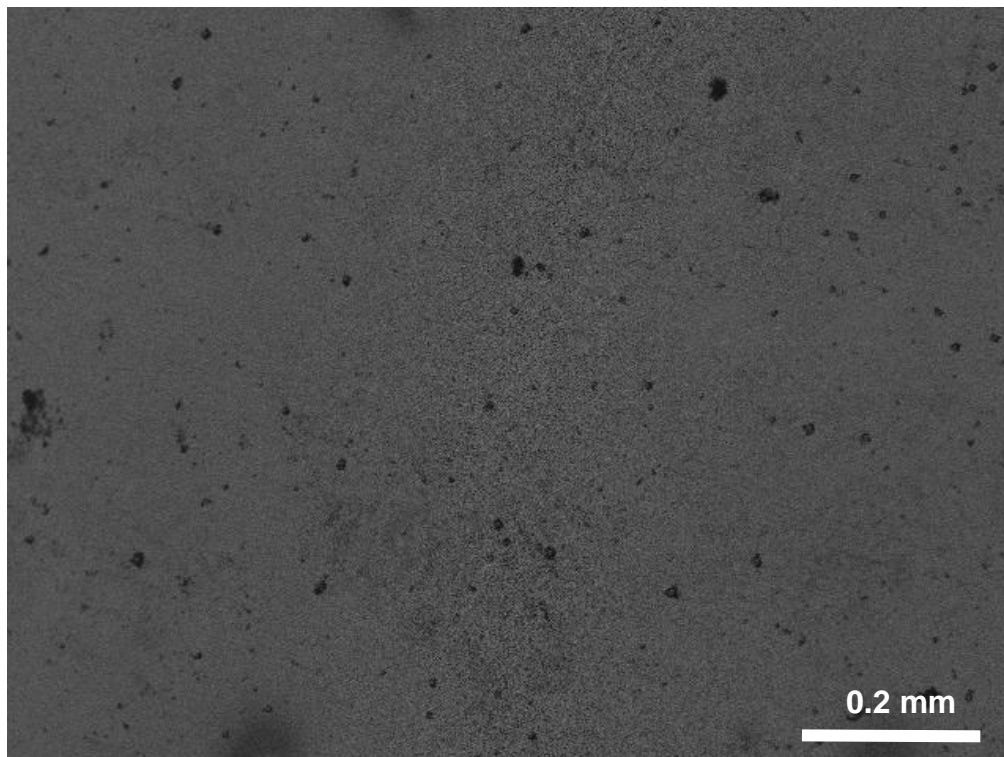


Figura 47 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 200°C

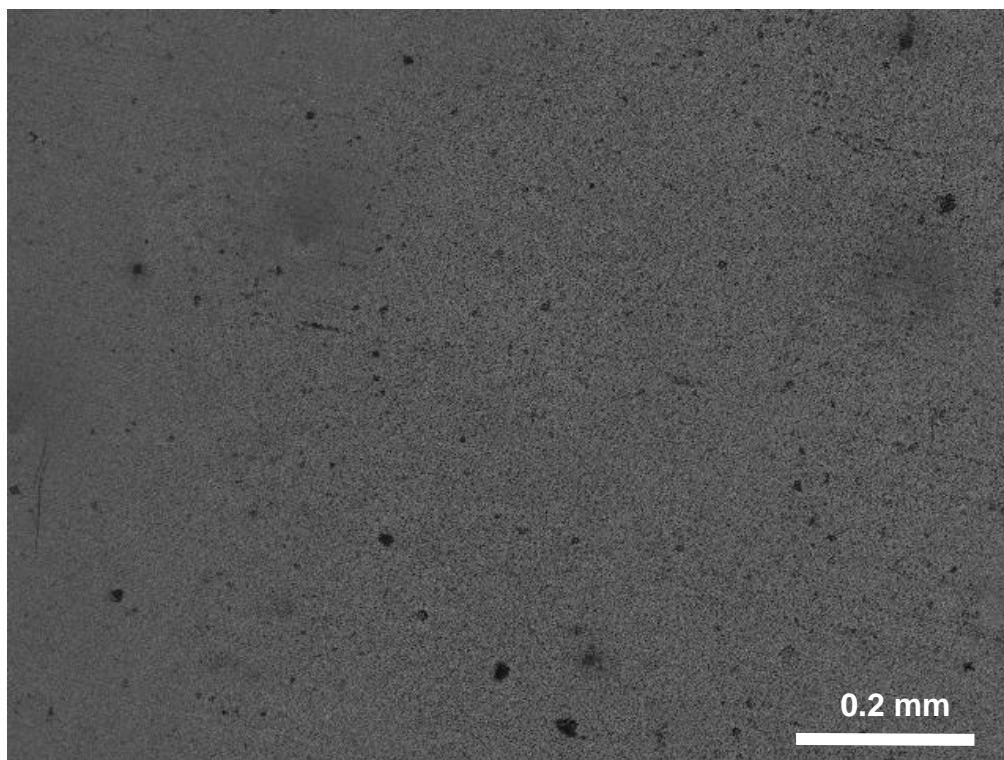


Figura 48 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 250°C

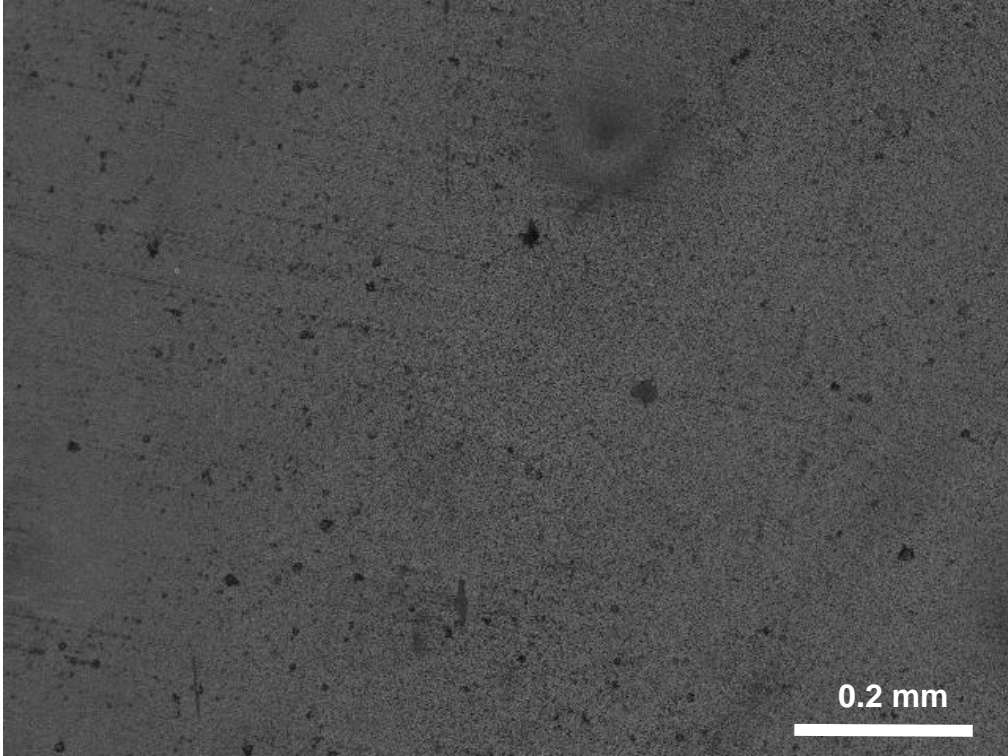


Figura 49 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 300°C

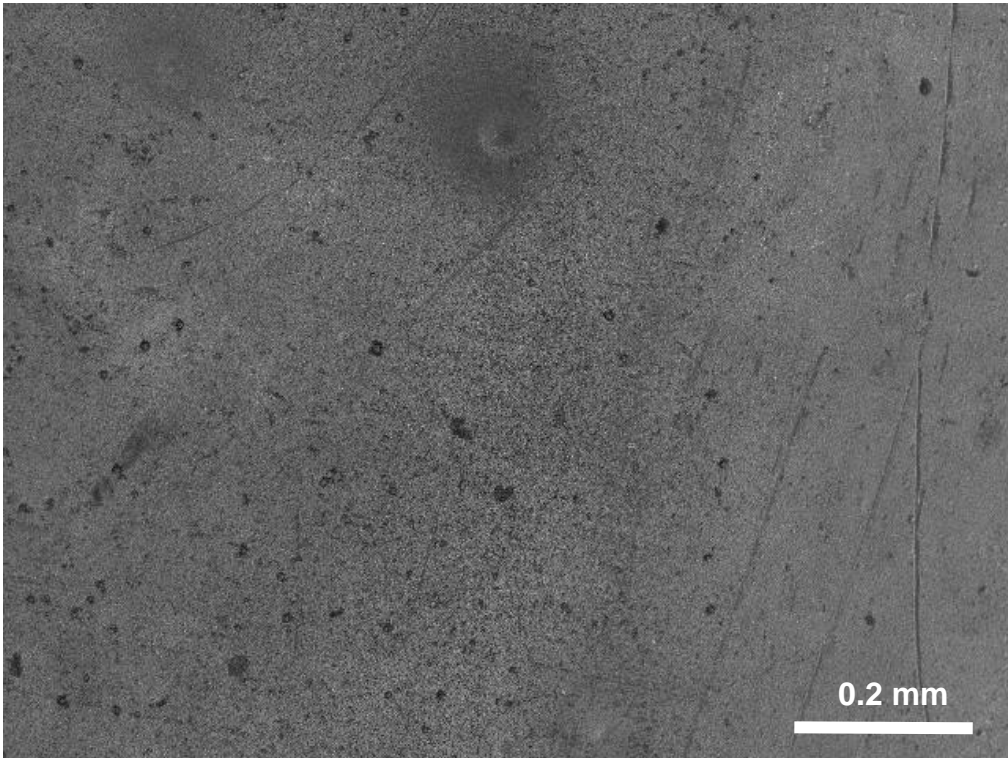


Figura 50 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 350°C

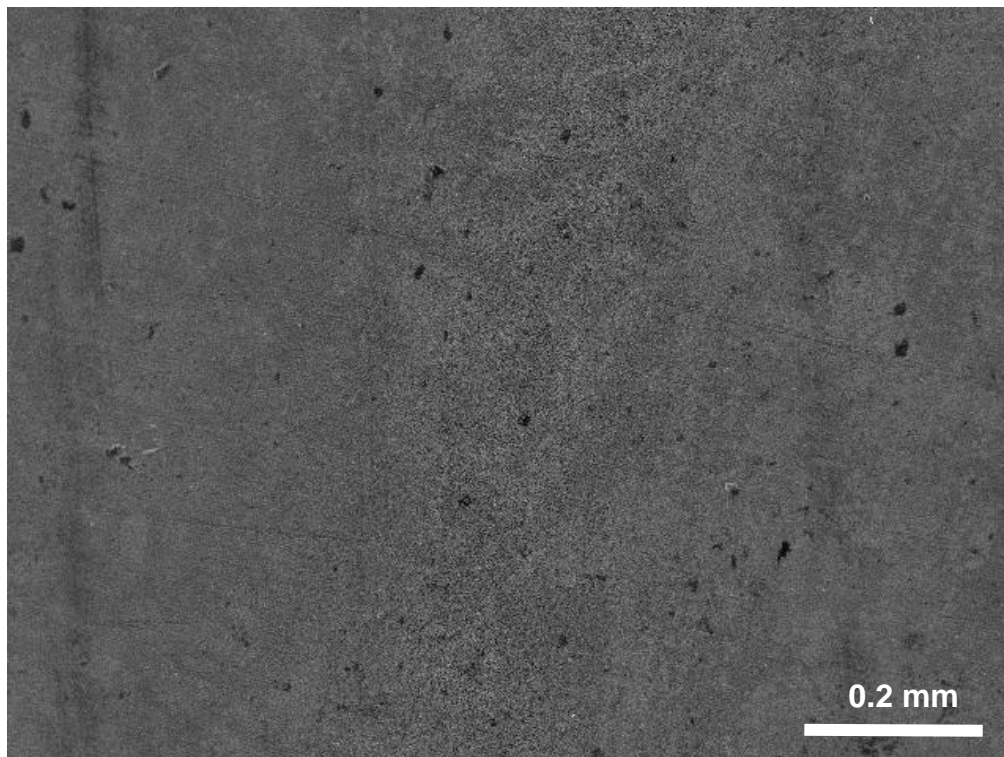


Figura 51 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 400°C

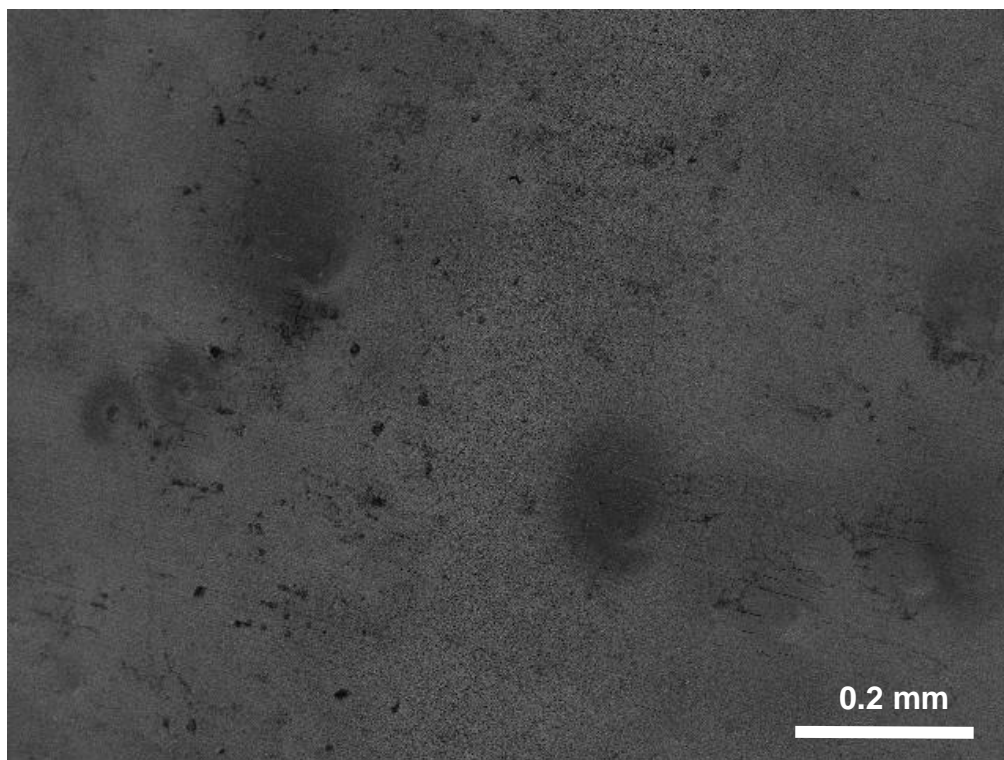


Figura 52 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 450°C

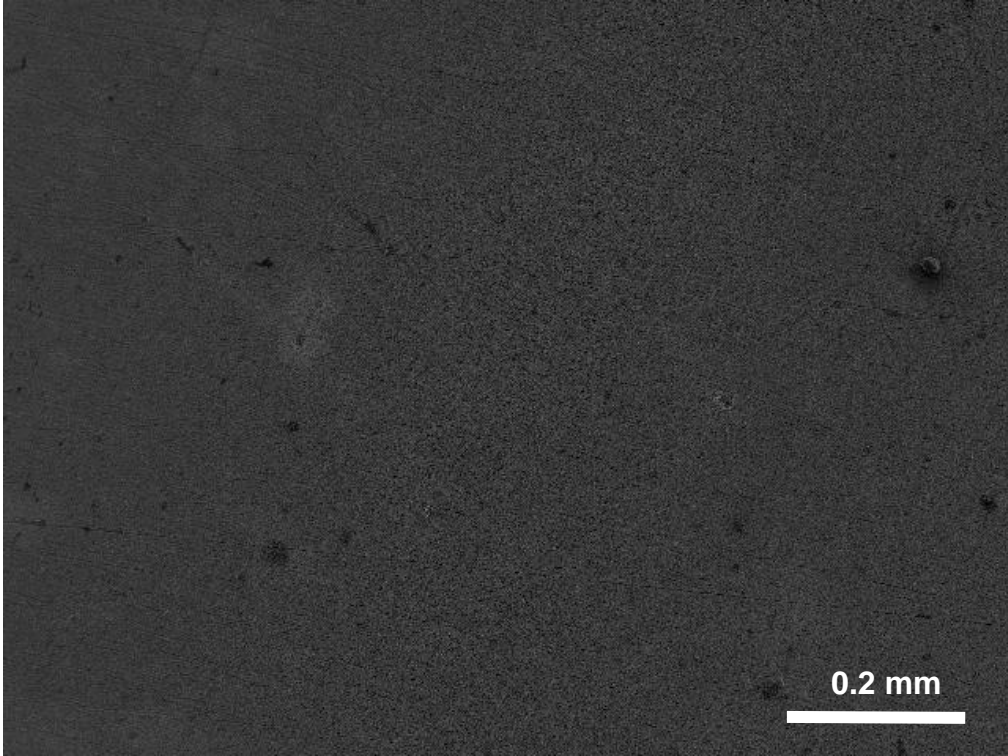


Figura 53 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 500°C

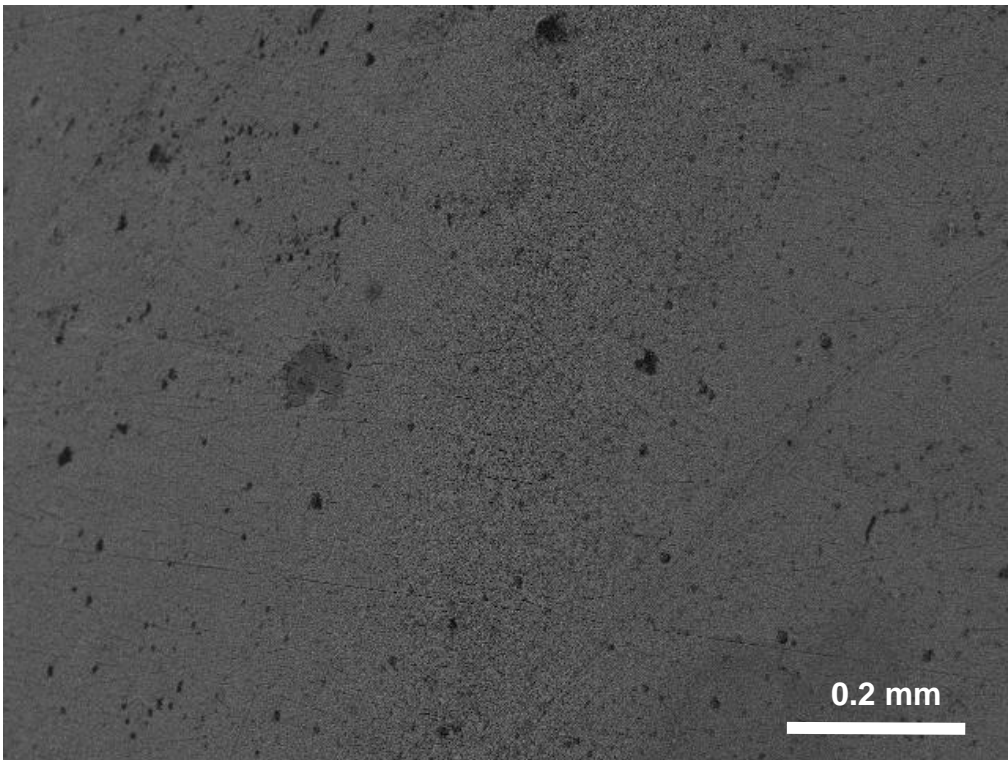


Figura 54 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 550°C

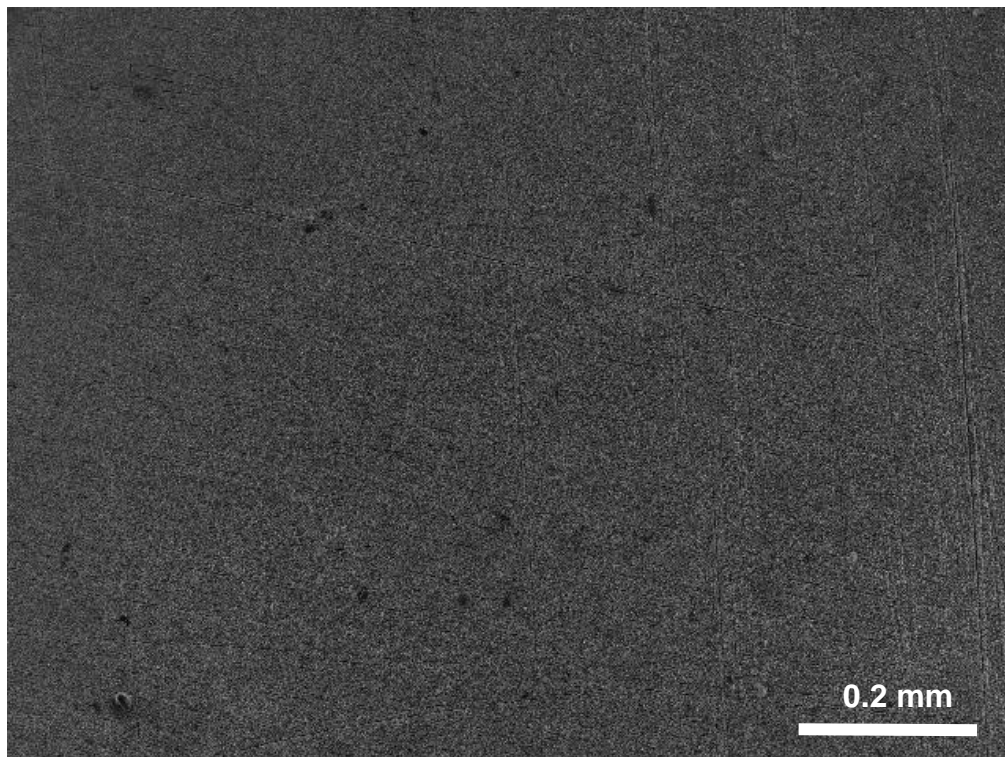


Figura 55 Microfotografía de muestra Tratada Térmicamente a 600°C

Apéndice A2

Morfología del recubrimiento Ni-B electroless después de las técnica electroquímicas

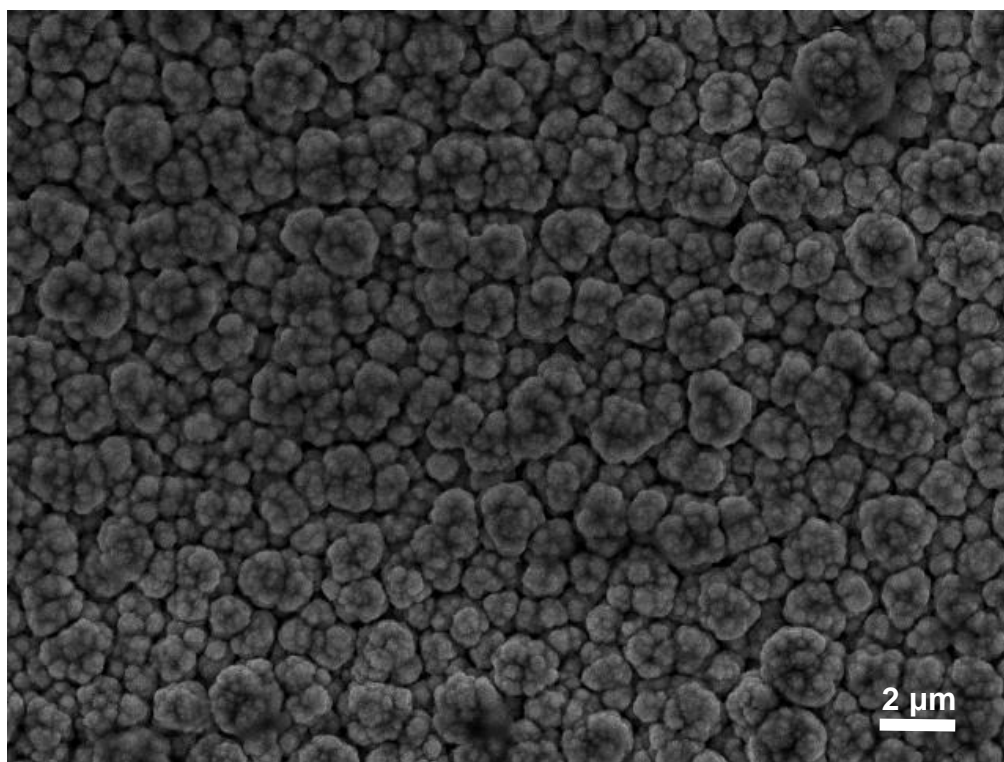


Figura 56 Morfología del recubrimiento Ni-B sin tratamiento térmico

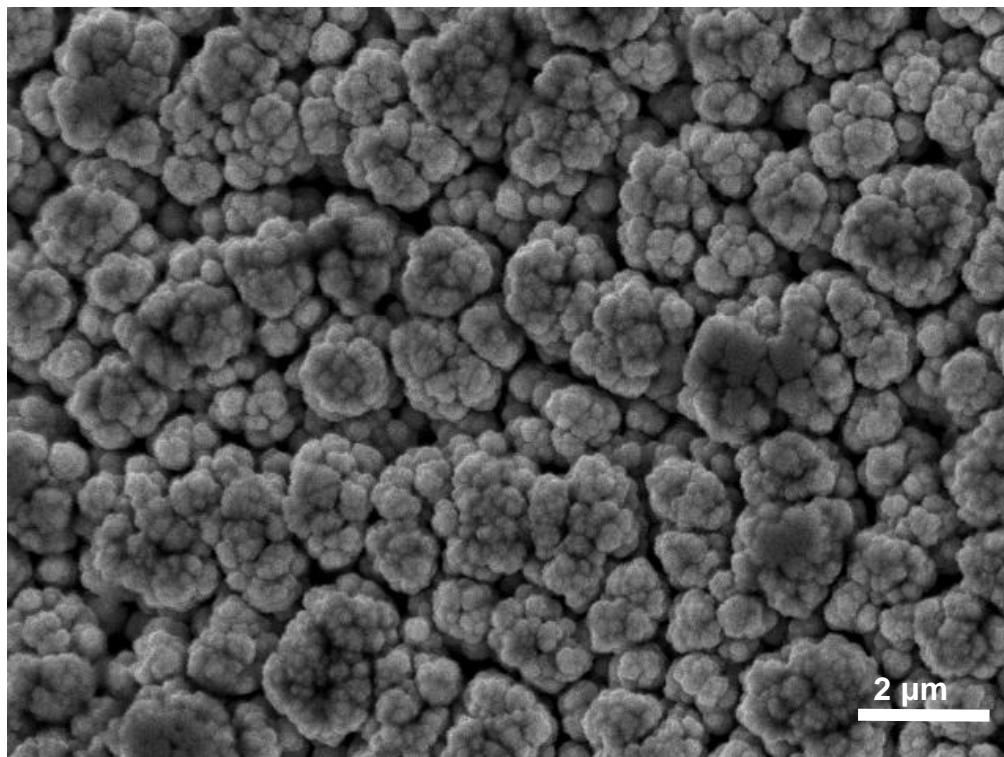


Figura 57 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 200°C

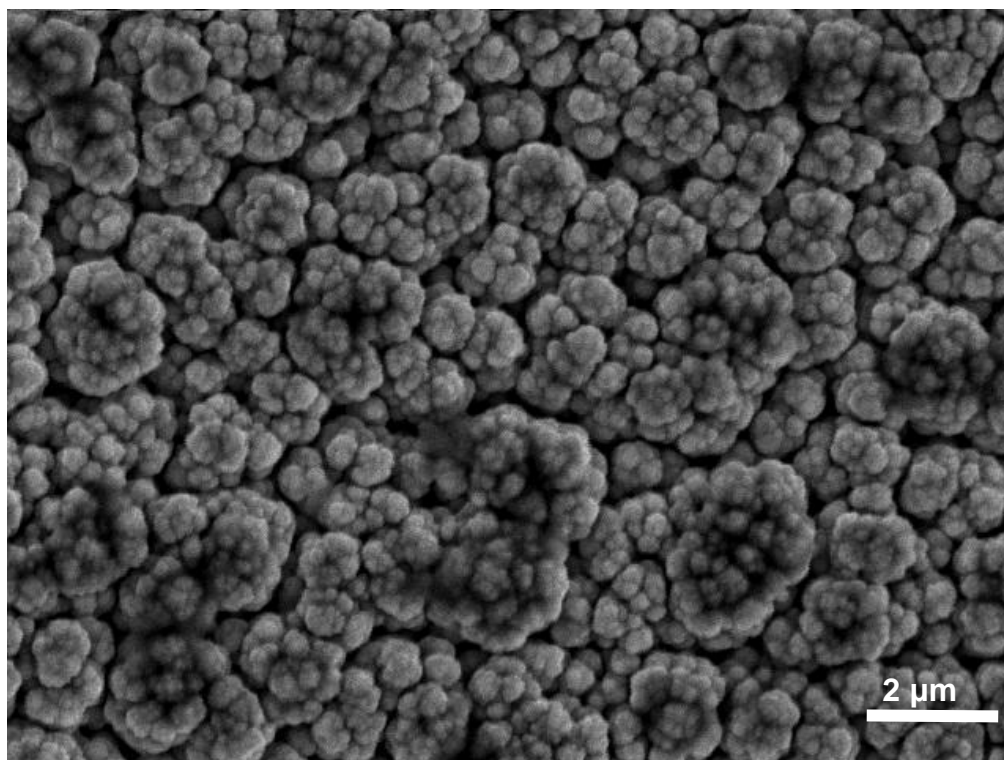


Figura 58 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 250°C

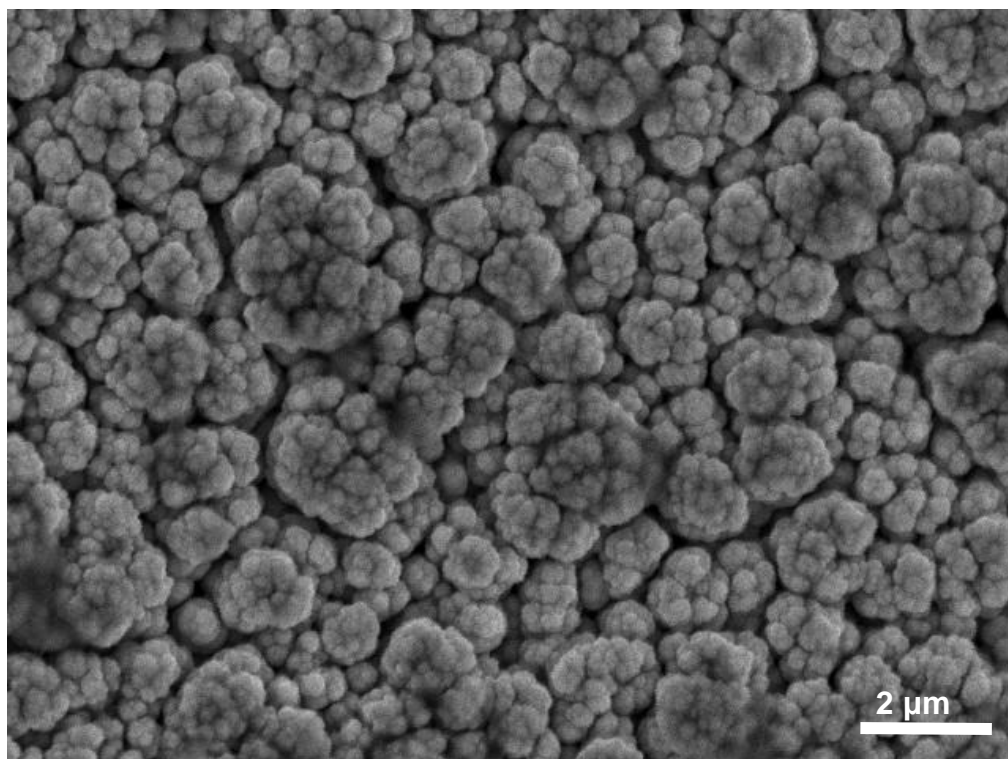


Figura 59 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 300°C

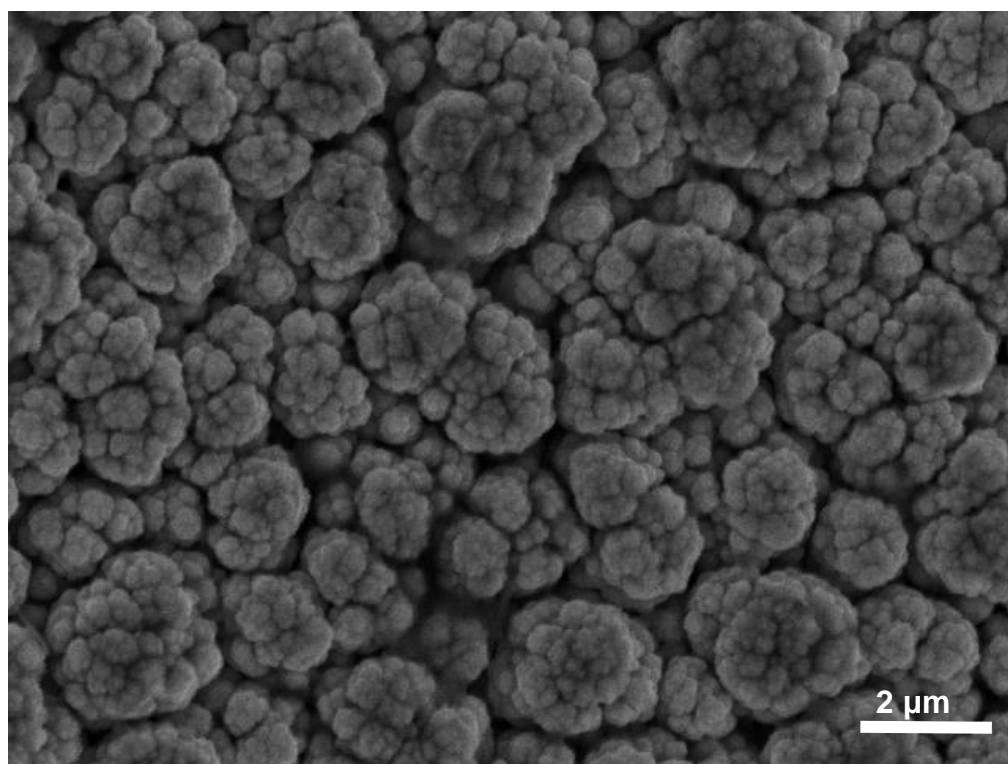


Figura 60 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 350°CSEM

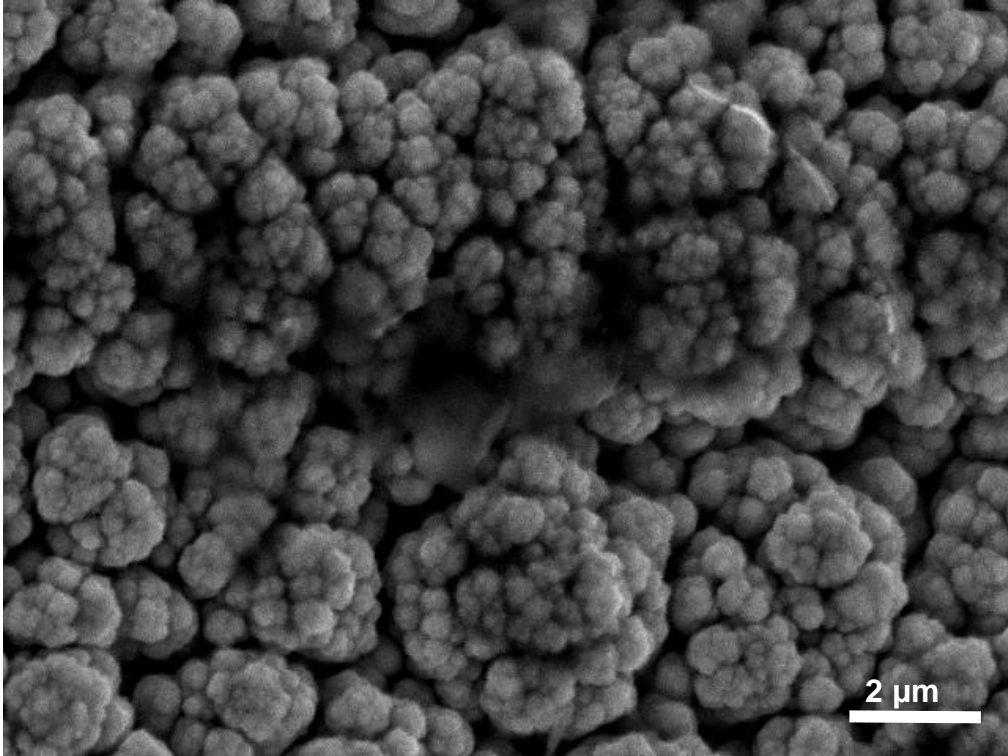


Figura 61 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 400°C

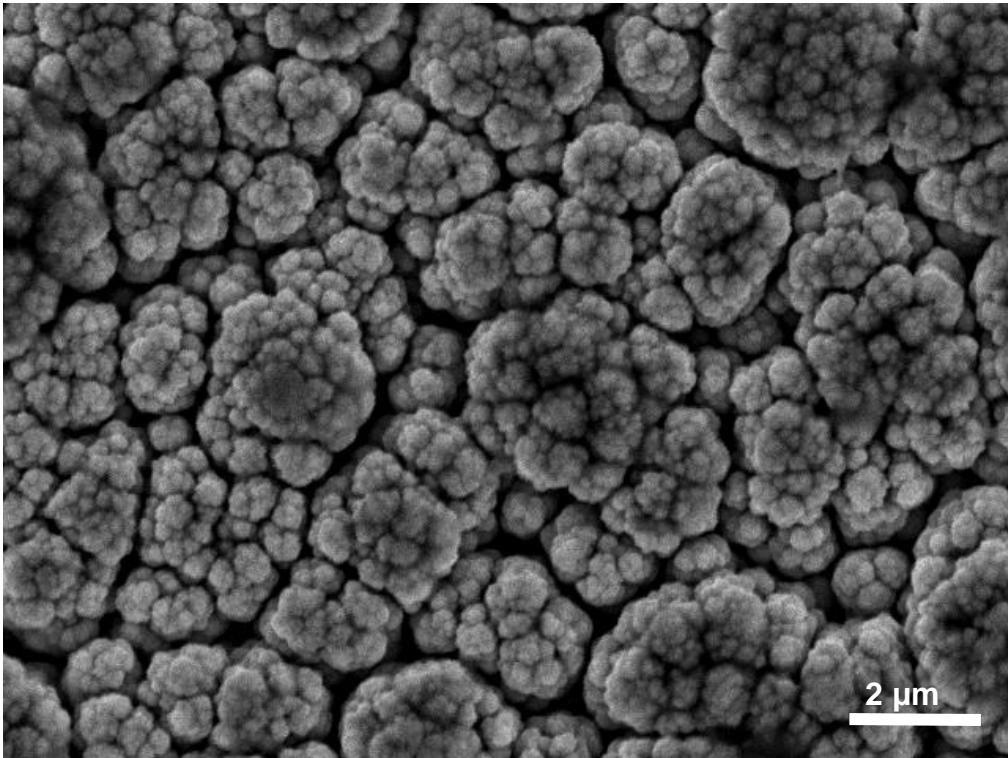


Figura 62 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 450°C

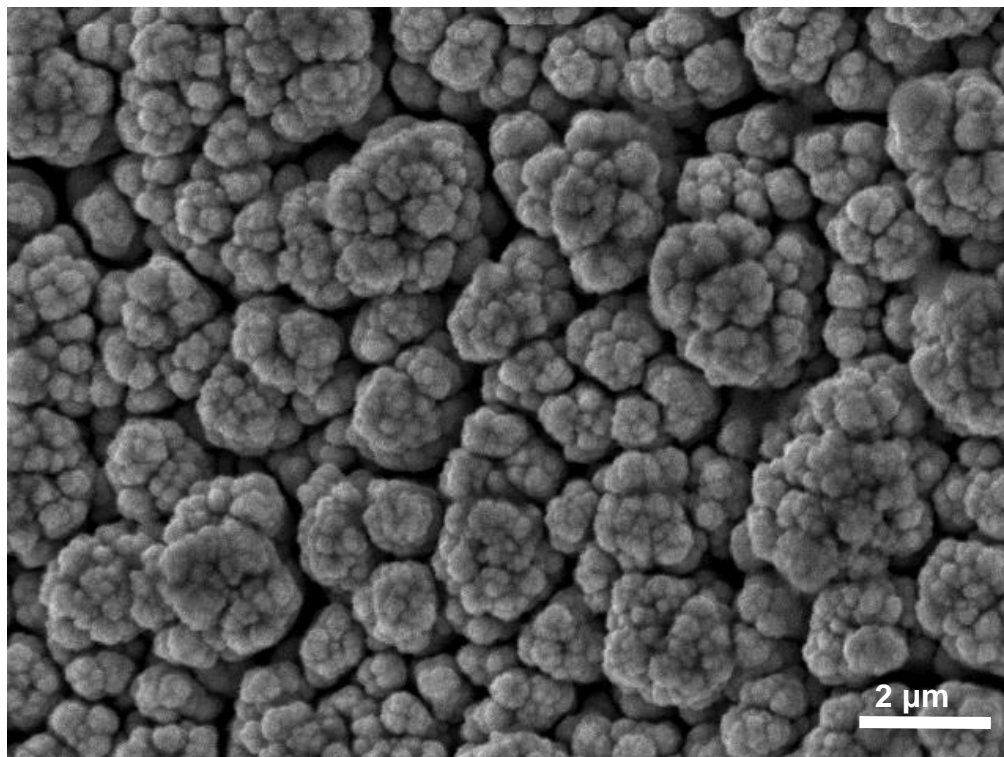


Figura 63 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 500°C

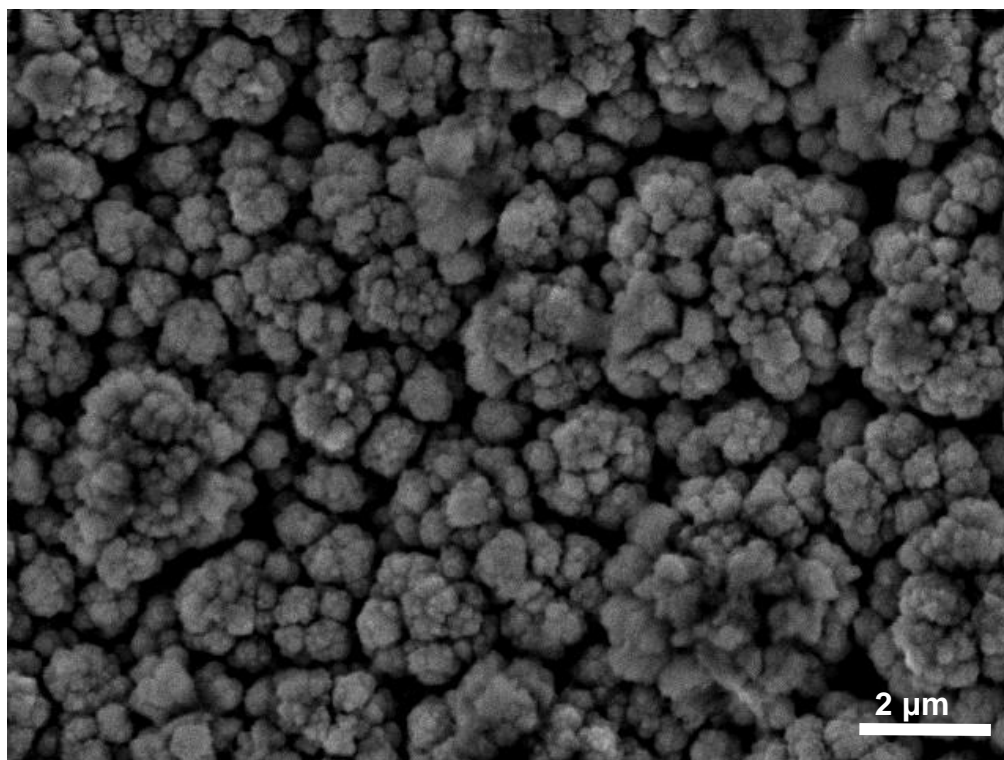


Figura 64 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 550°C

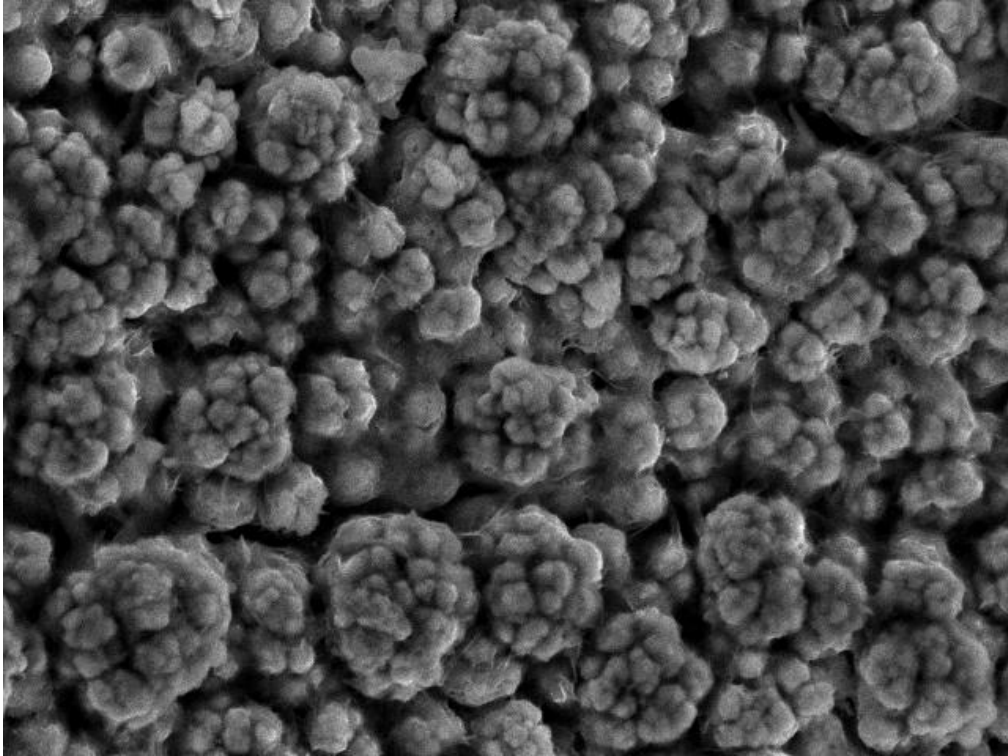


Figura 65 Morfología del recubrimiento Ni-B tratado térmicamente a 600°C

Bibliografía

Abdel Hamid, Z., Hassan, H. & Attyia, A., 2010. Influence of deposition temperature and heat treatment on the performance of electroless Ni-B films. *Surface & Coatings Technology*, pp. 2348-2354.

Agarwala, R. C. & Afarwala, V., 2003. Electroless Alloy/Composite Coatings: A review. *Sadhana*, pp. 475-493.

Ajao, J. & Hamar-Thibaault, S., 1988. Influence of addition on the solidification behavior of Ni-B alloys- crystallography of Ni-Ni₃B eutectic. *Journal of Materials Science*, pp. 1112-1125.

Anik, M., Korpe, E. & Sen, E., 2008. Effect of coating bath composition on the properties on the properties of electroless nickel-boron film. *Surface & Coatings technology*, pp. 1718-1727.

Anon., 1998. *Standard Specification for Autocatalytic Nickel Boron Coating for the Engineer Use*. s.l.:ASM B607-91.

Anon., 2001. Nickel Coatings. En: *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloy*. s.l.:ASM International, pp. 106-123.

Anon., s.f. [En línea]
Available at: <http://juliocorrea.files.wordpress.com/2007/09/ensayos-de-dureza.pdf>
[Último acceso: 28 Septiembre 2011].

Anon., s.f. Electroless alloys/composites coatings: A review.

Anon., s.f. The properties of electroless nickel coatings reduced with boron compounds.

Arnold, C. G. & Schweitzer, P. A., s.f. Corrosion-testing techniques. En: *Corrosion and corrosion protection handbook*. N.Y.: Marcel Dekker,inc.

ASM International Handbook, 2001. *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*. s.l.:ASM International.

ASTM B578, 1987. Standar Test Method for Microhardness of electroplated Coatings. En: s.l.:ASTM International.

ASTM B607, 1998. Standard Specification for Autocatalytic Nickel Boron Coatings for Engineering use. En: s.l.:ASTM International.

ASTM E384-99, 1999. Standard Test Method For Microhardness of Materials. En: s.l.:ASTM International.

ASTM, G59, 1997. Standar test method for the conducting potenciodynamic polarization resistance measurement. En: *ASTM International Corrosion*. s.l.:ASTM International.

Ates, M., 2011. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surface. *Progress in organic coatings*, pp. 1-10.

Baboian, R., 2005. *Corrosion Test and Standards "Applications and interpretation"*. s.l.:ASTM International.

Balaraju, J. N., Sankara Narayanan, T. & Sechadri, S. K., 2001. Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni- and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Solid state electrochem*, pp. 334-338.

Barnstead, M., Beckett, D. & Morcos, B., 2009. EN Versus EN Comparing and ROHS/ELV-Compliant Electroless Nickel. *ProQuest Materials Science Collection*, p. 18.

Baskaran, I., Sakthi, R., Sankara Narayanan, T. & Stephen, A., 2006. Formation of electroless Ni-B coatings using low temperature bath and evaluation of their characteristics properties. *Surface & coatings technology*, pp. 6888-6894.

Baskaran, I., Sankara Narayanan, T. & Stephen, A., 2009. Corrosion resistance of electroless Ni-low B coatings. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, pp. 221-224.

Borgmann, C. W., s.f. General discussion of laboratory corrosion testing. En: *The corrosion Handbook*. s.l.:John wilwy & son,inc.

Burakowski, T. & Wirzchón, T., 1999. Coatings. En: *Surface engineering of metals: principles, equipment, technologies*. s.l.:CRC Press.

Caproco- international Corrosion Monitorrin Specialist, s.f. *Linear Polarization Resistance (LPR) General Informations*. [En línea] Available at: (<http://www.caproco.com/catalog/pdf/Probes-Instruments/Linear-Polarization-Resistance/LPR-General-Information.pdf>)

[Último acceso: 26 Noviembre 2011].

Chamberlain, J. & Trethewey, K. R., 1995. Three- Electrode Cells and E/Ig i plots. En: *Corrosion for science and engineering*. UK: Longman, pp. 111-114.

Chang, Y.-Y. & Wang, D.-Y., 2005. Corrosion behavior of electroless nickel-coated AISI 304 stained steel enhanced by titanium implantation. *Surface & Coatings Technology*, pp. 2187-2191.

Chromeplate, 2012. *Chrome plate company Hard Chrome- electroless nickel*. [En línea] Available at: (http://www.chromeplate.com/flash_hard_chrome.html) [Último acceso: 2012].

Ciubotaiu, A.-C., Benea, L., Lakatos-Varsanyi, M. & Dragan, V., 2008. Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of AL₂O₃ nano composite coatings. *Electrochemical Acta*, pp. 4557-4563.

Contretas, A. y otros, 2006. Electrochemical behavior and microstructural characterization of 1026 Ni-B coated steel. *Applied Surface Science*, pp. 592-599.

Corredor Acuña, J. & Echeverria Echeverria, F., 2007. Deposición electroless de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de antioquia*, pp. 56-67.

Cox, J. W., 1994. Wear and corrosion Resistant Hard Coatings for Non-Cutting Tools Applications. En: *Handbook of Hard Coating "Deposit Technologies Properties and Applications*. s.l.:Noyes Publications, pp. 411-452.

Davis, J., 200. Nickel Coating. En: *ASM Specially Handbook: Nickel, Cobalt and their Alloys*. s.l.:ASM International, pp. 106-123.

Delaunois, F. & Lienard, P., 2002. Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys. *Surface & Coatings Technology*, pp. 239-248.

Dervos, C., Vassiliou, P. & Novakovic, J., 2005. Electroless Ni-B plating for electrical contact applications. *Revista de Metalurgia*, pp. 232-238.

Duncan, R. N., 2006. Electroless Nickel and the End Of Life Vehicle Directive. *Applied Surface Finishing*, pp. 49-55.

Duncan, R. N., 2006. The effect of the substrate on defects in electroless nickel coatings. *Journal of Applied Surface Finishing*, pp. 127-132.

Duncan, R. N., 2006. The properties of electroless nickel coatings reduced with boron compounds. *Journal of applied surface finishing*, pp. 133-142.

Duncan, R. N., 2006. The properties of Electroless Nickel Coatings Reduced with Boron Compounds. *Applied Surface Finishing*, pp. 133-142.

Durrani, T., 2008. A study of electroless nickel-boron coatings process. *A study of electroless nickel-boron coatings process*, pp. 536-540.

Evans, U. R., 1986. *Corrosion Metalica*. Barcelona: Editorial Reverte S.A.

F., D. & P., L., 2002. Heat treatments for electroless nickel-boron plating on aluminium alloys. *Surface and coatings technology*, pp. 239-248.

Flis, J. & Duquette, D., 1985. *Corrosion*, Volumen 41, p. 700.

Flores Merino, S. & Paucar Cuba, K. M., 2003. Evaluacion de sistemas de recubrimientos mediante espectroscopia de impedancia electroquimica (EIS). En: *Simposium Materia 2003*. s.l.:s.n.

Floyd, F. L. y otros, 2009. Using electrochemical impedance spectroscopy to predict the corrosion resistance of unexposed coated metal panels. *Progress in organic coatings*, pp. 8-34.

Fontana, M. G. & Greene, N. D., s.f. *Corrosion Engineering*. s.l.:Mc Graw-Hills.

Gaevskaya, T., Novotortseva, I. & Tsybulskaya, L., 1996. The effect of boron on the microstructure and properties of electrodeposited nickel films. *Metal Finishing*, pp. 100-103.

Gamry Instruments, s.f. *Getting started with electrochemical corrosion measurement*.

[En línea]

Available at: www.gamry.com

[Último acceso: 10 Enero 2011].

Gamry Instruments, s.f. Application Note: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. En: Warminster (PA): s.n.

Gana, S. J., Egiebor, N. O. & Ankumah, R., 2011. Effect of high temperature treatment on aqueous corrosion of low-carbon steel by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials science and applications*, pp. 81-86.

Growcock, F. & Jasinski, R., 1989. *Electrochemical Society*, Volumen 136, p. 2310.

Henry, J., s.f. Electroless (Autocatalytic) Plating. En: s.l.:s.n.

Henry, J. R., 2004. Electroless (autocatalytic) Plating. *Metal Finishing*, pp. 350-356.

Hui, L., Hexing, L. & Deng, J.-F., 2001. The crystallization process of ultrafine Ni-B amorphous alloy. *Materials letters*, pp. 41-46.

Kanta, A. F., Vitry, V. & Delaunois, F., 2009. Effect of thermomechanical and heat treatments on electroless nickel-boron. *Materials letters*, pp. 2662-2665.

Kanta, A., Poelman, M., Vitry, V. & Delaunois, F., 2010. Nickel-boron electrochemical properties investigations. *Journal of alloys and compounds*, pp. 151-156.

Kapfenberger, C., Bächtz, C. & Albert, B., 2002. Temperature-dependent Structural Investigations on Ni₃B.

Karthikeyan, S., Srinivasan, K. N., Vasidavan, T. & John, S., 2006. Impedance measurement fo electroless nickel plating process. *Portugal electrochemical Acta*, pp. 405-413.

Kaya, B., Gulmez, T. & Demirkol, M., 2008. Preparation and properties of electroless Ni-B and Ni-B nanocomposite coatings. *World congress on engineering and computer science*, pp. 22-24.

Kopeliovich, D. D., s.f. [En línea]
Available at: http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=hardness_test_methods
[Último acceso: 28 Septiembre 2011].

krishnaveni, K., Sankara Narayanan, T. & Seshadri, S., 2004. Electroless Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings- their role in surface engineering. *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*.

Krishnaveni, K., Santara Narayana, T. & Seshadri, S., 2004. Electroless Ni-B and Ni-B-Si₃N₄ composite coatings- their role in surface engineering. *International Symposium of research student on materials science and engineering*, pp. 20-22.

Lebrini, M. y otros, 2011. Electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behavior of galvanized steel and electroplating. *applied surface sceince*, pp. 3383-3387.

Li, H., Li, H. & Deng, J.-F., 2001. The cristallization process of ultrafine Ni-B amorphus alloy. *Materials Letters*, pp. 41-46.

Lui, B., Li, H. & Cao, C. N., 2003. Electrochemical impedance spectroscopy study on the diffusion behavior of water through epoxy coatings. En: *Corrosion*. s.l.:NACE International, pp. 817-820.

Magana-Zavala, C. R. y otros, 2010. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) modeling of different behavior of Ni and Ni oxide tin films for corrosion prevention in sour media. *Anti-corrosion methods and materials*, pp. 118-125.

Mansfeld, F., 1998. *Electrochim Acta* 38. s.l.:s.n.

Mansfeld, F., 2009. Fundamental aspects of the polarization resistance technique- the early days. *J. Solid State electrochemical*, pp. 515-520.

Mattsson, E., 1999. *Basic Corrosion Technology for Science and Engineers*. s.l.:Maney Pub & the Institute of Materials, Minerals and Mining.

Mediciones y corrosion, s.f. *Tecnicas electroquimicas ciclicas acelerada (TECA)*. [En línea]

Available at: www.medco.es
[Último acceso: 26 Noviembre 2011].

Melntyre, J. M. & Pham, H. Q., 1996. Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. *Progress in organic coatings*, pp. 201-207.

Mendoza Flores, J., Duran Romero, R. & Genesca Llongueras, J., s.f. Espectroscopia de impedancia electroquimica en corrosion. En: *Tecnicas electroquimicas para el control y estudio de la corrosion*. s.l.:Juan Genesca.

Murat, A., 2011. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuit of conducting polymers on carbon surface. *Progress in organic coatings*, Issue 71, pp. 1-10.

Odnevall, I. & Leygraf, C., 1997. The atmospheric corrosion of nickel in a rural atmosphere. *Electrochemical Society*, pp. 3518-3525.

Pacheco, D., Leon, O., Liscano, S. & Gil, L., 2008. Influencia de la tecnologia de tratamiento termico sobre la velocidad de corrosion de recubrimiento autocataliticos Ni-P. *Universidad ciencia y tecnologia*, pp. 65-72.

Pirataba Morales, U., Vera Lopez, E. & Ortiz Ortalora, C., 2010. Aspectos basicos en al interpretacion de diagramas de impedancia electroquimica. *Dyna rev.fac.nac.minas*, 77(162), pp. 13-19.

Pourbaix, M., 1974. *Atlas of electrochemical equilibrian in aqueous solutions*. Cebelcor ed. s.l.:Nace International .

Princeton Applied Reseach, s.f. *Application Note E-4*. Oak Ride(TN): s.n.

Princeton Applied Research, 2011. *Application Note Corr-4*. Oak Ridge(TN): s.n.

Princeton Applied Research, s.f. *Applicaion Note corr 1*. Oak Ridge(TN): s.n.

Princeton Applied Research, s.f. *Application Note AC-1*. Oak Ridge(TN): s.n.

Qiang, L. y otros, 2001. Comparison of laser-clad and furnace-melted Ni-based alloy. *Surface and Coating Technology*, pp. 122-135.

Rajagopal, I., 1983. Electroless and eletrodeposit of nickel boron composite. *Bull material science*, pp. 323-331.

Rao, Q.-L.y otros, 2005. Microstructure evolution of electroless Ni-B films during its deposition process. *Applied Surface Science*, pp. 28-33.

Riddle, Y. W. & Bailerare, T. O., 2007. Friction and Wear Reduction via an Ni-B Electroless Bath Coating for Metal Alloys. *Journal Of Metal, Minerals and Material society*, pp. 40-45.

Riddle, Y. W. & Bailer, T. O., 2005. Friction and wear reduction via an Ni-B electroless bath coating for metal alloys. *The mineral, metals and materials society*, pp. 40-45.

Riedel, W., s.f. *Electroless Nickel Plating*. s.l.:ASM International.

Rodríguez Gómez, F. J., 2002. Resistencia a la polarizacion. En: *Tecnicas electroquimicas para el control y estudio de la corrosion*. s.l.:Juan Genesca.

Rodriguez Gomez, F. J., s.f. Tecnicas electroquimicas de corriente directa para el estudio de la corrosion. En: *Tecnicas electroquimicas para el control y estudio de la corrosion*. s.l.:Juan Genesca.

Rueda Rueda, M. & Prieto Dapena, F., 2012. Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of surface process. *Electrochemical Impedance Spectroscopy of Surface Process*, pp. 1825-1954.

Rundqvist, S., 1958. Cristal structure of Ni₃B and Co₃B. *Acta chemica scandinavica* 12, pp. 658-662.

Sanchez, M., Orozco, H. & Perez, O., 2009. The corrosion behavior of electroless nickel-coated steel in alkaline solutions. *Portugaliae electrochimica acta*, pp. 269-278.

Sankara Narayanan, T., Krishnaveni, K. & Seshadri, S., 2003. Electroless Ni-P/Ni-B duplex coatings:Preparation and evaluation of microharness,wear and corrosion resistance. *Materials chemistry and physics*, pp. 771-779.

Sankara Narayanan, T. & Seshadri, S., 2004. Formation and characterization of borohydride reduced electroless nickel deposit. *Jornal of alloys and compunds*, pp. 197-205.

Schlesinger, M., 2000. Electroless Deposition of Nickel. En: *Modern Plating (Fourth Edition)*. s.l.:Wiley-Interscience, pp. 667-697.

Scully, J. R., 2003. Polarization Resistance method for determination of instantaneous corrosion rate. En: *Electrochemical techniques in corrosion Science and engineering*. N.Y: Marcel Deker, inc.

Shinde, V. & Patil, P. P., 2010. Evaluation of corrosion protection performance of poly(o-ethy aniline) coated copper by electrochemical impedance spectroscopy. *Materials science and engineering B*, pp. 142-150.

Shlesinger, M., 4th edition. Electroless Deposition of Nickel. En: *Modern Plating*. s.l.:s.n.

Shreir, L. L., Jarman, R. A. & Burstein, G. T., 1994. Nickel Coatings. En: *Corrosion 3er edition*. s.l.:Elsevier.

Silverman, D. C. & Carrico, J. E., 1988. Electrochemical Impedance Technique- A practical tool for Corrosion Prediction. *NACE- Corrosion*, 44(5), pp. 280-287.

Sosa, P. M., 1999. Preparacion Superficial. En: *Recubrimientos de los metales*. s.l.:Alfaomega Marcombo.

Tomlinson, W. J. & Wilson, G. R., 1986. The oxidation of electroless Ni-B and Ni-P coatings in air at 800 to 1000C. *Journal of materials science*, pp. 97-102.

UAM, 2012. *ACEROS: ALEACIONES HIERRO-CARBONO*. [En línea] Available at: <http://www.uam.es/docencia/labvformat/labvformat/practicas/practica4/fases%20del%20acero.htm>

[Último acceso: 17 Abril 2012].

Valentini, C., Fiora, J. & Ybarra, G., 2012. A comparison between electrochemical noise and electrochemical impedance measurements performed on a coal tar epoxy coated steel in 3% NaCl. *Progress in organic coatings*, pp. 173-177.

Verink, E. D., s.f. *The Basics*. Gainesville: Department of materials Science and engineering, University of Florida.

Vitry, V., Delaunois, F. & Dumortier, C., 2008. Mechanical properties and scratch test resistance of nickel-boron coated aluminium alloy after heat treatments. *Surface * Coatings Technology*, pp. 3316-3324.

Walsh, F., 1999. Distribucion de potencial de electrodo y de densidad de corriente. En: *Un primer curso de ingenieria electroquimica*. s.l.:Club universitario, pp. 248-251.

Watson, S., 1994. Nickel Coating. En: *Corrosion (3er dition) Vol. 1-2*. s.l.:s.n.

Xing, L. & Chen, B., 1995. Phase-seeded solidification of undercooled Ni-B-Si alloy. *Journal of Materials Science Letters*, pp. 480-482.

Yuan, X.-Z., Song, C., Wang, H. & Zhang, J., 2010. Basic equivalent circuits. In: *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*. London: Springer, pp. 153-192.

Zhong, C., Tang, X. & Cheng, Y., 2008. Corrosion of steel under the defected coating studied by localized electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical acta*, pp. 4740-4747.