EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RECUBRIMIENTOS DE NÍQUEL ELECTRODEPOSITADOS

JOHNY E. HENAO, MARYORY GÓMEZ, <u>JORGE A. CALDERÓN</u> Grupo de Corrosión y Protección, Torre 2, Lab 330, Sede de Investigación Universitaria – SIU, Carrera 53 # 61 – 30, Tel: 574-2196617, Fax: 574-2196565, e-mail: <u>jacalder@udea.edu.co</u> Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia

RESUMEN

En este estudio obtuvieron recubrimientos de níquel depositados sobre sustratos de acero al carbono AISI 1016 mediante polarización lineal en un electrodo de disco rotatorio (EDR) a diferentes velocidades de rotación. Los recubrimientos se obtuvieron a partir de una solución tipo Watts clásica. Las propiedades de los recubrimientos se estudiaron mediante DRX y SEM, además, se estudió el comportamiento frente a la corrosión-erosión, las propiedades tribológicas se evaluaron en un tribómetro de tipo esfera sobre disco y se realizaron medidas de microdureza Knoop. Se observó que la morfología de los recubrimientos es regular y compuesta principalmente por cristales en forma de poliedros. Los recubrimientos obtenidos a 625 rpm presentaron un mejor comportamiento frente a la corrosión-erosión y mayor microdureza, esto se debe a que con el aumento de la velocidad de rotación, los cristales de níquel se hicieron más pequeños lo que hace que exista una mejor compactación del recubrimiento.

PALABRAS CLAVES: *níquel, recubrimientos, corrosión-erosión, propiedades tribológicas, microdureza.*

EVALUATION OF THE PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED NICKEL COATINGS

ABSTRACT

Nickel coatings were deposited on AISI 1016 steel by means of linear polarization on a rotating disk electrode under different rotation velocities. Coatings were obtained from a classical Watts solution. Coatings properties were studied with DRX and SEM; furthermore, the behavior under corrosion-erosion was determined with a sphere on disk tribometer and Knoop microhardness measurements were made.

It was observed that the coatings morphology is regular and composed fundamentally of polyhedral crystals. Coatings obtained at 625 rpm presented a better behavior in corrosion erosion and higher microhardness. This is because the increase in velocity makes nickel crystals smaller and a more compact coating.

KEY WORDS: *Nickel, coatings, corrosión – erosion, tribological properties, microhardness.*

1. INTRODUCCIÓN

A medida que la tecnología avanza, el sector industrial encuentra la necesidad de emplear materiales que se ajusten adecuadamente a las funciones requeridas dentro de un determinado proceso. Los recubrimientos de Níquel se utilizan con excelentes resultados en numerosos sectores industriales: electrónica, componentes eléctricos, petroquímica, automoción, etc. [1].

El electrodepósito de níquel metálico sobre una superficie que puede ser metálica o no metálica, se hace con el fin de proteger las piezas frente a la corrosión, los recubrimientos de níquel brillante producen un ahorro, al poder prescindir de la operación de pulido.

Los recubrimientos de níquel no porosos presentan una buena resistencia a la corrosión y aportan: resistencia al desgaste, aumento de dureza y mejora de aspecto (color, brillo, etc) [2-5].

Muchos investigadores se han interesado en estudiar los recubrimientos de níquel debido a las posibilidades que ofrecen, especialmente cuando en los procesos de electrodepósito intervienen otras variables como la velocidad de rotación del baño, y existe un cambio en la corriente o potencial en el sistema [6, 7]. El Níquel tiene buenas propiedades anticorrosivas y buena resistencia al desgaste, y se usa ampliamente en pistones, cilindros de motores y otros elementos de máquinas.

En este trabajo se muestra el efecto de la variación en la velocidad de agitación del baño sobre las propiedades mecánicas y anticorrosivas de los recubrimientos de níquel.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos de Ni fueron obtenidos a partir de un baño Watts preparado con agua desionizada y con la siguiente composición p/p: 30% de NiSO₄.6H₂O (Carlo Erba), 4% de NiCl₂.6H₂O (Merck), 3% de H₃BO₃ (Carlo Erba). El pH del baño fue ajustado a un valor de 4,6. Los recubrimientos de Ni fueron obtenidos de forma galvanostática, aplicando una densidad de corriente constante de 3 A/dm² durante 52 minutos, utilizando una celda de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se usaron discos de acero AISI 1016 con diámetro de 14,97 mm (Área=1,762 cm²) el cual se configuró a modo de disco rotatorio para realizar depósitos a diferentes velocidades de rotación del electrodo de 225, 400 y 625 rpm y así proporcionar agitación al sistema. Previo a cada experimento el disco fue pulido hasta un grado estándar de 600, lavado con agua destilada y alcohol. Como electrodo auxiliar se empleó una malla cilíndrica de platino de gran área y como electrodo de referencia se usó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Los depósitos se hicieron a una temperatura constante de 50 °C, mediante un baño termostatado con recirculación (INDULAB). Las curvas de impedancia obtenidas durante el electrodepósito de los recubrimientos fueron obtenidas empleando un potenciostato-galvanostato IM6e Bass Zahner.

2.2 Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido con un equipo JEOL JSM 2490 CV, mediante esta técnica se observó el aspecto superficial de los mismos y se realizó microanálisis químico cualitativo, mediante difracción de rayos X (DRX) se estudio el cambio en las orientaciones cristalinas en los recubrimientos de Ni puro en un equipo Panalytical MDP Expert pro con configuración $\Theta = 2\Theta$ (Bragg Brentano), con radiación monocromática Cu K α

2.3 Pruebas de corrosión-erosión

Los recubrimientos fueron evaluados física y electroquímicamente, con el objetivo de visualizar la influencia de la velocidad de agitación en la resistencia a la corrosión-erosión de los recubrimientos. Para los ensayos de corrosión-erosión se preparó una solución de NaCl al 3% p/p en agua desionizada, a esta solución se le adicionó partículas de sílice de 300 µm de tamaño de partícula, en una concentración de 20% p/p. La solución de NaCl + SiO₂ fue impulsada mediante un disco que rotaba a una velocidad constante de 1500 rpm, para conseguir suficiente poder abrasivo. Para los ensayos de corrosión-erosión se expusieron discos con los recubrimientos de Ni a un ángulo de 0° respecto a la dirección de fluido, de manera que la solución erosiva impactara tangencialmente sobre los recubrimientos. Durante la exposición de las muestras a la acción del fluido erosivo y corrosivo fueron trazadas curvas de impedancia para evaluar la resistencia a la corrosión-erosión de los recubrimientos. En estos ensayos se usó un electrodo de Calomel saturado como referencia, placas de platino (área = 6.9 cm^2) como electrodo auxiliar. Las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas a potencial de circuito abierto, con una amplitud de 10 mV y en un rango de frecuencias de 100 KHz a 3 mHz. Se empleó para esto un potenciostato-galvanostato PGST-30 Autolab. Todas las soluciones utilizadas fueron preparadas con agua desionizada $(5.0 \ \mu\text{S.cm}^{-1})$ obtenida de un millipore SimpakOR1.

2.4 Microdureza Knoop y propiedades tribológicas

Se realizaron medidas de microdureza Knoop, de forma perpendicular a la superficie del recubrimiento, empleando un Microdurómetro Shimadzu Type M y aplicando las cargas de 25g, 50g, 100g, 200g, 300g, 500g y 1000 g durante 15 s.

La medida del coeficiente de fricción y de la determinación de la resistencia al desgaste de los recubrimientos, se efectúo en un tribómetro de tipo esfera sobre disco, aplicando una carga normal de 7 N, con una velocidad de 70 rpm, se obtuvieron huellas de 4 mm de diámetro, durante 8400 ciclos con una esfera de alúmina de 6 mm de diámetro a condiciones ambientales de laboratorio $22\pm 2^{\circ}$ y $60\pm5\%$ %HR.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 obtención de los recubrimientos

Las curvas de impedancia realizadas en la solución Watts a diferentes velocidades de rotación de electrodo para la obtención de los recubrimientos de Níquel puro, muestran un arco capacitivo a altas frecuencias y dos arcos inductivos a bajas frecuencias, como se observa en la Fig 1, este comportamiento es típico para el depósito de Níquel puro a partir de soluciones con sulfatos y cloruros. Un comportamiento similar, fue observado por L.Benea y Epelboin [8, 9]. La resistencia a la transferencia de carga es de 14.3 Ω .cm².



Figura 1. Resultados de impedancia durante el depósito de los recubrimientos de Ni a las diferentes velocidades de rotación.

La similitud en los diagramas de impedancia obtenidos para los recubrimientos compuestos de níquel, muestran que no hay modificaciones sustanciales en la cinética de electrodepósito del Níquel cuando se aumenta la velocidad de rotación del sistema.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía dispersiva de rayos X (EDS)

La morfología de los recubrimientos fue estudiada mediante SEM, para ello se realizaron cortes transversales de los recubrimientos, en los cuales se observó una morfología regular y compuesta principalmente por cristales en forma de poliedros (Figura 2). Una morfología similar fue observada por L. Benea para recubrimientos electrodepositados a 4 A/dm² y M. Lekka aplicando 1.5 A/dm² [9, 10].

El Ni depositado a 400 rpm tiene una morfología más regular (figura 2a), cuando la velocidad del baño se incrementó a 625 rpm (figura 2b) los poliedros cambian ligeramente de morfología mostrando las aristas redondeadas y aparentemente una disminución en el tamaño de grano, esto se debe a que llegan en mayor proporción iones Ni²⁺ a la superficie del electrodo, con lo que se obtiene un recubrimiento más compacto.



Figura 2. Recubrimientos de Ni (a) 400 rpm y (b) 625 rpm.

Se efectúo microanálisis químico cualitativo sobre el recubrimiento depositado a 400 rpm, en el espectro se observa la presencia de Ni en la zona del recubrimiento, registrando un contenido de Níquel en el recubrimiento del 100% como se puede observar en la figura 3.



Figura 3. Microanálisis químico cualitativo en un recubrimientos de Ni depositado a 400 rpm.

3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los recubrimientos muestran un pico intenso (111) (figura 4). En un estudio previo se correlaciona este pico con texturas asociadas a depósitos con baja dureza y gran ductilidad [1].



Figura 4. Difractogramas de recubrimientos de Ni obtenidos a las diferentes velocidades de rotación.

Según lo que se observa en el difractograma, las condiciones de electrodepósito de este estudio favorecen el depósito del níquel con una orientación cristalina preferencial en los planos (111), al ser esta banda de mayor intensidad que las otras. De acuerdo con lo reportado por Hu [11] los depósitos con una orientación preferencial (111) presentan mayor cantidad de sitios activos para la evolución de hidrógeno. La presencia de las orientaciones cristalinas (200) y (220) son favorecidas por el pH relativamente ácido del baño utilizado y la intensidad de estos picos se favoreció con la máxima velocidad de agitación, debido a que se tiene una mayor cantidad de llegada de iones Ni²⁺ a la superficie del electrodo de trabajo, lo que hace que se tengan granos más pequeños a medida que se aumenta la velocidad de agitación del baño, debido a que se aumentan los sitios de nucleación, como se observó también en las imágenes SEM.

3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión-erosión

En la figura 5 se presentan los diagramas de impedancia realizados durante los ensayos de corrosión-erosión en el tiempo para el acero y un recubrimiento de Ni obtenido a una velocidad de rotación de 625 rpm. Las curvas fueron realizadas a potencial de circuito abierto.

Se observa que la resistencia a la polarización del recubrimiento disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición en el medio agresivo (Fig. 5b). La impedancia electroquímica muestra claramente la influencia marcada de la acción corrosiva y erosiva del fluido, lo que determina que a medida que el recubrimiento es atacado la resistencia a la polarización medida sea menor.

Estos ensayos se realizaron bajo condiciones de alta agresividad, teniendo en cuenta la concentración de iones cloruro y una alta velocidad de impacto de fluido (1500 rpm).

Es interesante señalar que la resistencia a la polarización de los recubrimientos es más alta en recubrimientos obtenidos a velocidades de rotación más altas. El potencial de corrosión de los recubrimientos compuestos de Ni en la solución corrosiva-abrasiva presentan valores más positivos que el sustrato de acero al carbono.



Figura 5. Resultados de impedancia durante los ensayos de corrosión-erosión y su evolución en el tiempo para: (a) el acero y (b) recubrimiento de Ni a 625 rpm.

De acuerdo a algunos estudios relacionados con el comportamiento anticorrosivo de recubrimientos de matriz metálica, mientras más noble sea el recubrimiento, mejor será su desempeño ante la corrosión-erosión [12, 13]. En nuestro estudio todo esto es confirmado por el comportamiento de la resistencia a la polarización. Puede observarse que la resistencia a la polarización aumenta en los recubrimientos a mayores velocidades de rotación del electrodo. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Vaezi y colaboradores y Zhou y colaboradores [5, 14].

En la figura 6 se muestran las curvas de polarización obtenidas en el ensayo de corrosión-erosión para los recubrimientos de Níquel obtenidos a las diferentes velocidades de rotación del EDR y a una densidad de corriente de -3 A/dm^2



Figura 6. Curvas de polarización obtenidas durante los ensayos de corrosión-erosión.

Mediante estas curvas se pueden obtener parámetros como la velocidad de corrosión (Vcorr) que se lista en la tabla 1, también se muestran el potencial de corrosión (Ecorr) y las densidades de corriente de corrosión (icorr) calculados por el método de extrapolación de Tafel. La tendencia general es de un potencial de corrosión (Ecorr) menos negativo y una disminución de la corriente de corrosión, a medida que aumentó la velocidad con la cual fueron depositados los recubrimientos, por lo tanto, se tiene una disminución en la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1016, cuando se aplican los recubrimientos de níquel. Se puede observar que el recubrimiento de Ni puro exhibe un potencial de corrosión menos negativo que el sustrato, lo cual lo hace más noble y le puede conferir protección anticorrosiva.

Materi	Ecorr	Icorr	V _{corr}
al	(V)	(A/dm^2)	(mm/año)
Acero	-0.548	3.641*10	0.6023
AISI		-2	
1016			
Ni 225	-0.407	3.152*10	5.215*10
rpm		-3	2
Ni 400	-0.375	4.200*10	4.948*10
rpm		-3	2
Ni 625	-0.334	5.322*10	4.948*10
rpm		-5	2

Tabla 1. Parámetros de corrosión obtenidos mediante el método de extrapolación de Tafel en base a las curvas de polarización del Níquel depositado a las diversas velocidades de rotación.

El mejor desempeño ante la corrosión-erosión de los recubrimientos de Ni puro, se debe a que se genera un ennoblecimiento del material debido al recubrimiento de níquel, a un reforzamiento de la capa pasiva del níquel y a una disminución en el tamaño de grano, a medida que se aumenta la velocidad de agitación del baño.

3.4 Microdureza Knoop

La Figura 7 presenta de manera comparativa los valores de microdureza Knoop para los recubrimientos de Níquel obtenidos a las diferentes velocidades de rotación. La microdureza del acero AISI 1016 desnudo es de 184 HK. Como puede ser observado el depósito de Ni puro exhibe microdureza superior a la del sustrato, la cual a su vez aumenta con el incremento de la velocidad de rotación del electrodo durante el electrodepósito.

Estos resultados se asemejan con lo obtenido por L. Torres [15], quien obtuvo resultados similares para recubrimientos de Ni. Algunos autores han atribuido el aumento de la dureza en los recubrimientos a la disminución del tamaño de grano del níquel depositado. En nuestro estudio fue verificada una disminución del tamaño de grano con el aumento de la velocidad de agitación del baño.



Figura 7. Medidas de microdureza Knoop de los recubrimientos obtenidos a las diferentes velocidades de rotación del electrodo.

3.5 Propiedades tribológicas

Los resultados obtenidos para las pruebas de fricción de los recubrimientos de Ni depositados a las diversas velocidades de rotación, se muestran en la figura 8, en la figura se realiza la comparación con la medida obtenida para el acero 1016. En todos los registros de fricción obtenidos se observa que al inicio de la prueba hay un cambio en el coeficiente de fricción debido a la acomodación de la esfera de alúmina utilizada como contra-cuerpo en la superficie del recubrimiento, durante esta etapa se eliminan por frotamiento posibles películas de contaminantes atmosféricos presentes en la superficie del material y se pulen asperezas entre las superficies. Después de esta etapa conocida como "setting time" se observa que el coeficiente de fricción del coeficiente de fricción del material evaluado. Se observa que el recubrimiento de Ni disminuye el coeficiente de fricción del sustrato de acero, no obstante, se puede afirmar que la velocidad de rotación no influye en la disminución del coeficiente de fricción del recubrimiento de Ni disminuye el comportamiento fue

similar y el coeficiente de fricción para las diferentes condiciones de depósito, se mantuvo alrededor del mismo valor 0.35.



Figura 8. Coeficiente de fricción de los recubrimientos de Ni puro obtenidos a las diferentes velocidades de rotación.

En la figura 9 se presentan las superficies de la esfera y un recubrimiento de Ni obtenido a 625 rpm, después de terminadas las pruebas de fricción, se observa que quedaron partículas de desgaste sobre la esfera (fig. 9a), que fueron removidas mediante limpieza con etanol, como se puede apreciar en la figura 9b. En la figura 9c se aprecia la apariencia de la huella después de realizar la limpieza con etanol.

En general, en todos los pares tribológicos evaluados, las esferas de alúmina también presentaron algún tipo de desgaste, como se puede constatar en la figura 9.



(a)



(b)



100 µm

Figura 9. Huellas de desgaste (a) esfera de alúmina sin limpieza, (b) esfera de alúmina con limpieza, (c) recubrimiento de níquel obtenido a 625 rpm.

En la figura 10 se muestra una imagen SEM de un recubrimiento después de la prueba de fricción, en ella se observan diferentes mecanismos de desgaste, en la zona 1 hay presencia de grietas debido a los ciclos de carga y descarga durante la prueba características del desgaste por fatiga, en la zona 2 se observa el aspecto del material una vez las grietas se encuentran y generan el desprendimiento de material del recubrimiento, también en la huella es evidente el desgaste por adhesión y abrasión. Mediante EDS se verificó que el material que se desnuda con el desprendimiento de las capas superficiales sigue siendo níquel. Estos mismos mecanismos de desgaste se observaron en las otras muestras de níquel evaluadas.



Figura 10. Huellas de desgaste de un recubrimiento de níquel obtenido a 625 rpm.

Los cambios generados en la microestructura como la disminución del tamaño de grano, la resistencia a la corrosión y la microdureza de los recubrimientos, se ven reflejados en una notable mejora en la resistencia a la corrosión-erosión a medida que los recubrimientos fueron depositados a una velocidad de rotación mayor.

4. CONCLUSIONES

Los recubrimientos de Ni presentan mejor resistencia a la corrosión-erosión que el sustrato de acero, los recubrimientos más resistentes a la corrosión y con mayor microdureza fueron los obtenidos a mayor velocidad de agitación.

Los recubrimientos que se depositaron a una velocidad de agitación del baño más elevada, presentaron un valor de microdureza mayor, además que muestran un mejor comportamiento anticorrosivo, lo que muestra que la velocidad de agitación es una variable importante cuando se obtienen recubrimientos por electrodepósito, debido a que los recubrimientos obtenidos así presentan granos más finos, por lo que se obtienen recubrimientos con mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas. La velocidad de agitación no mostró influencia en los coeficientes de fricción de los recubrimientos estudiados.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) contrato No.043-2005, por la colaboración que brinda en el desarrollo de este proyecto.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- M. Srivastava, V. K. W. Grips, and K. S. Rajam, "Electrochemical deposition and tribological behaviour of Ni and Ni-Co metal matrix composites with SiC nano-particles," Applied Surface Science, vol. 253, pp. 3814-3824, 2007.
- [2] F. Hu and K. C. Chan, "Deposition behaviour and morphology of Ni-SiC electrocomposites under triangular waveform," Applied Surface Science, vol. 243, pp. 251-258, 2005.
- [3] C. F. Malfatti, J. Zoppas Ferreira, C. B. Santos, B. V. Souza, E. P. Fallavena, S. Vaillant, and J. P. Bonino, "*NiP/SiC composite coatings: the effects of particles on the electrochemical behaviour," Corrosion Science*, vol. 47, pp. 567-580, 2005.
- [4] S. Y. Y. Yao, Lu. Zhang, "Corrosion behavior of Ni-W/SiC nanocomposite coating in NaCl solution," Surface Review and Letters, vol. 13, pp. 489-494, 2006.
- [5] M. R. Vaezi, S. K. Sadrnezhaad, and L. Nikzad, "Electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite coatings and evaluation of wear and corrosion resistance and electroplating characteristics," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 315, pp. 176-182, 2008.
- [6] E. García-Lecina, I. García-Urrutia, J. A. Díez, M. Salvo, F. Smeacetto, G. Gautier, R. Seddon, and R. Martin, "Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC compositionally graded multilayered coatings," Electrochimica Acta, vol. 54, pp. 2556-2562, 2009.
- [7] P. Gyftou, E. A. Pavlatou, and N. Spyrellis, "Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni/nano-SiC composites," Applied Surface Science, vol. 254, pp. 5910-5916, 2008.
- [8] M. J. Epelboin. I, R. Wiart "Impedance measurements for nickel deposition in sulfate and chloride electrolytes," J. Electroanal. Chem, vol. 119, pp. 61-71, 1981.
- [9] L. B. Benea, P. L, A. Borello, S. Martelli, F. Wenger, P. Ponthiaux, J. Galland, "Preparation and investigation of nanostructured SiC-Nickel layers by electrodeposition," State Ionics, vol. 151, pp. 89-95, 2002.
- [10] M. Lekka and N. Kouloumbi, "*Corrosion and wear resistant electrodeposited composite coatings*," *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4551-4556, 2005.
- [11] C.-Y. L. Chi-Chang Hu, Ten-Chin Wen, "Textural and electrochemical properties of Watts nickel-deposited titanium electrodes," Materials Chemistry and Physics, vol. 44, pp. 233-238, 1996.

- [12] J. F. J.M. Guilemany *, J. Delgado , A.V. Benedetti , F. Climent, "Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr C –NiCr coatings," Surface and Coatings Technology, vol. 153, 2002.
- [13] C. S. F. P.H. Suegamaa, A.V. Benedetti, J.M. Guilemany, J. Fernández, J. Delgado, "The influence of gun transverse speed on electrochemical behaviour of thermally sprayed Cr3C2–NiCr coatings in 0.5 M H2SO4 solution," Electrochimica Acta, vol. 49, pp. 627-634, 2004.
- [14] C. S. L. Shi, P. Gao, F. Zhou, W. Liu, "Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni–Co/SiC nanocomposite coating," applied Surface Science, vol. 252, p. 3591, 2006.
- [15] L. A. Torres, "Obtención y caracterizacón de recubrimientos compuestos de nanopartículas de carburo de silicio y diamante en una matriz de níquel," in Ingeniería de materiales Medellin: Universidad de Antioquia, 2008, pp. 52-57.