

Caracterización de recubrimientos Ni-P depositados por reducción química autocatalítica en superficies internas^(*)

J. Porcayo-Calderón^(*) y E. Sarmiento-Bustos^(*)

Resumen El níquel depositado por reducción química autocatalítica con hipofosfito forma un depósito amorfo de Ni-P con un contenido de fósforo entre el 4 y el 12 % en masa. Su resistencia a la corrosión depende de la cantidad de fósforo codepositado, y éste, a su vez, de las condiciones de operación del baño niquelante. Normalmente, este tipo de recubrimientos se aplica por inmersión total de la pieza, pero, cuando se desea proteger selectivamente la superficie interna (p. ej., en el caso de tuberías) es necesario recircular la solución niquelante y evitar que la superficie externa se niquele. Este trabajo presenta los resultados del estudio y caracterización de la aplicación de este tipo de recubrimientos para la protección de la superficie interna de las tuberías. Los resultados muestran que es posible proteger dicha superficie por medio de esta técnica y que el régimen de flujo no tiene efecto significativo alguno sobre el contenido de fósforo del recubrimiento, aunque sí lo tiene sobre las características morfológicas y su velocidad de deposición.

Palabras clave: **Depósitos de Ni-P. Reducción química autocatalítica. Morfología. Velocidad de deposición. Régimen de flujo.**

Characterization of Ni-P electroless coatings deposited on internal surfaces

Abstract Electroless nickel deposition with sodium hypophosphite forms a Ni-P amorphous deposit with 4 to 12 % (in mass) P content. The corrosion resistance of this kind of coating depends on phosphorus content, and the phosphorus content depends on the operational conditions of the bath. Usually, this coatings are deposited by total immersion of the part, but when it is wished to coat only internal surfaces (as in tubes), it is necessary to recirculate the electroless nickel solution through the tube, in order to prevent the external surface from coating. This work shows the results of the characterization of electroless coatings deposited to protect internal surfaces. Based on this study we can say that it is possible to coat internal surfaces by this technique, and that the flow regimen does not affect the coating phosphorus content; on the other hand, the deposition rate and morphological characteristics are affected.

Keywords: **Electroless coatings. Ni-P electroless. Morphology. Deposition rate. Flow regimen.**

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de deposición de metales por reducción química autocatalítica consiste en el plaqueado de un metal a partir de una solución sobre una superficie adecuada, por acción química en ausencia de corriente eléctrica externa. Las soluciones

empleadas para este tipo de deposición es una mezcla de diferentes reactivos en la que cada uno de ellos desarrolla una función importante; la solución está constituida por los siguientes componentes: una fuente de iones níquel (generalmente sulfato de níquel), un agente reductor que suministra electrones para reducir el níquel (por ejemplo, hipofosfito de sodio), una fuente de energía (calor), agentes complejantes para controlar el níquel libre disponible para la reacción, agentes amortiguantes para resistir los cambios de pH causados por el hidrógeno liberado durante la deposición, aceleradores (catalizadores) que ayudan a incrementar la

(*) Trabajo recibido el día 21 de noviembre de 1994.
(*) Instituto de Investigaciones Eléctricas. Dpto. de Físico-Química Aplicada. A.P. 1-475. C.P. 62000, Cuernavaca, Morelos (México).

velocidad de la reacción, inhibidores (estabilizadores) que inhiben la formación de núcleos metálicos y subproductos de la reacción (1-3).

La mayoría de los recubrimientos de níquel obtenidos por reducción química autocatalítica, se depositan a partir de soluciones reducidas con hipofosfito de sodio. Las principales ventajas de estas soluciones con respecto a las que se basan en el boro o la hidrazina son su bajo costo, su facilidad de control y la mejor resistencia a la corrosión del depósito. A diferencia de la electrodeposición convencional, no se requiere corriente eléctrica para que exista deposición metálica. Las soluciones para este procedimiento producen un depósito que sigue exactamente el contorno del sustrato sin importar la forma de la pieza (4).

El sustrato a niquelar debe ser catalítico a la reacción de deposición. Una pieza preparada adecuadamente proporciona una superficie catalítica que al ser introducida en la solución, se niquelará uniformemente. Pequeñas cantidades del ion metálico catalizarán la reacción, de tal forma que la deposición continuará autocatalíticamente después de que la superficie original se haya recubierto. La deposición por reducción química autocatalítica continuará por sí sola si existen las concentraciones adecuadas de ion metálico y de agente reductor. Si en las oquedades quedan atrapados aire o gas generado por la reacción de deposición, dichos gases impedirán que la deposición continúe en esas áreas (1 y 5).

Durante la reacción de reducción del ion níquel a níquel metálico, los iones ortofosfito se acumulan en la solución y en algunos puntos interfieren con la reacción. Cuando la concentración de ortofosfito se incrementa, se produce generalmente un decremento de la velocidad de deposición y un incremento del contenido de fósforo en el depósito. La acumulación de ortofosfito causa la precipitación de fosfito de níquel, originando la descomposición espontánea de la solución. El ion ortofosfito puede codepositarse con el fósforo y el níquel, creando un depósito poroso y rugoso (1, 6 y 7).

Los iones hidrógeno producidos por la reacción disminuyen el valor del pH en la solución, que ejerce un acusado efecto sobre la operación de la solución y la composición del depósito, influye en la velocidad de deposición, en el contenido de fósforo y en la estabilidad de la solución, así como en la adherencia del depósito. Para retardar la variación del valor de pH y mantener constantes las condiciones de trabajo, así como las propiedades de los depósitos, a las soluciones para deposición por reducción química autocatalítica se les añaden amortiguadores (1 y 6).

El níquel obtenido con este procedimiento suele formar depósitos amorfos de Ni-P en los que el contenido del segundo elemento puede variar entre el 4 y el 12 %. Debido a que el depósito no depende

de la distribución de corriente, su espesor es uniforme, sin importar ni la forma ni el tamaño de la pieza que se trate. Además, este tipo de depósitos tiene una dureza de alrededor de 49 Rockwell C en estado bruto de depósito, que puede incrementarse significativamente por medio de tratamientos térmicos (1 y 8).

En cuanto a su resistencia a la corrosión, el níquel depositado por reducción química autocatalítica forma recubrimientos barrera, debido a que protege el sustrato sellándolo del medio ambiente, más que por una acción de sacrificio. Debido a su pasividad y naturaleza amorfa, la resistencia a la corrosión del recubrimiento es excelente. Las aleaciones amorfas tienen mejor resistencia al ataque que los materiales policristalinos equivalentes, debido a que están libres de granos o fronteras de fases y a causa de las películas vidriosas que se forman sobre el recubrimiento y pasivan su superficie. La pasividad de estos recubrimientos se debe a su naturaleza amorfa, característica que pierden cuando se someten a temperaturas cercanas a los 300 °C, de donde se deduce que uno de los factores que más afectan a su naturaleza pasiva son los tratamientos térmicos a que están sujetos durante el servicio (1, 8 y 9). Por otra parte, la composición química de los recubrimientos, es decir, su contenido de fósforo, también ejerce un acusado efecto sobre la resistencia a la corrosión. El contenido de fósforo varía con el pH de la solución niquelante, a mayor valor de pH menor contenido de fósforo (1 y 8).

Generalmente, la protección con este tipo de recubrimientos de Ni-P se lleva a cabo en superficies externas (por inmersión total de la pieza); sin embargo, cuando se desea proteger selectivamente superficies internas (caso de tuberías), es necesario hacer circular la solución niquelante a través del interior de la pieza. Por estas razones, para aplicar recubrimientos a las superficies internas de tuberías es indispensable determinar la influencia de las condiciones de trabajo y la velocidad de flujo de la solución (número de Reynolds) sobre las características del proceso de deposición (velocidad de depósito) y de los recubrimientos (perfil de espesores y distribución de fósforo).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Solución niquelante y condiciones de operación

La tabla I muestra la composición química de la solución niquelante empleada en los ensayos. Las condiciones de trabajo fueron: pH = 4,5, temperatura = 85 °C, tiempo de ensayo = 1 h. Para ajuste del valor de pH se utilizó hidróxido de amonio (NH₄OH), al 30 % entre 40 y 60 °C.

TABLA I— Composición química de la solución niquelante

TABLE I— Chemical composition of the nickel solution

Constituyentes	Concentración, g/l
Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	30,00
Hipofosfito de sodio ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	24,00
Ácido succínico (CH_2COOH) ₂	8,00
Tiourea (NH_2CSNH_2)	0,0006

2.2. Determinación de la viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática de la solución niquelante se determinó de acuerdo con la norma ASTM D 445-53T.

2.3. Preparación de probetas para el niquelado

Las probetas se obtuvieron de tubo de acero al carbono, de un diámetro interno comprendido entre 0,635 y 1,9 cm y una longitud entre 10 y 15 cm. La preparación de las probetas se realizó de acuerdo con los siguientes pasos: desengrase por inmersión en acetona, limpieza de la superficie interior con material abrasivo, desengrase por inmersión en acetona, limpieza alcalina, enjuague con agua destilada, activación ácida por inmersión en HCl al 30 % durante 15 s, enjuague con agua destilada y finalmente el niquelado.

2.4. Efecto del régimen de flujo

La figura 1 muestra esquemáticamente el montaje experimental utilizado para determinar el efecto del régimen de flujo sobre la velocidad de deposición. En cada serie experimental se determinó el flujo por unidad de tiempo ($Q = A v$), para calcular la velocidad media de la solución ($v = Q/A$). Con el dato de la viscosidad cinemática se calculó el número de Reynolds ($Re = Di v/V_c$) de cada serie experimental. Donde Q = flujo de la solución niquelante por unidad de tiempo, A = área transversal de la probeta, v = velocidad media de la solución niquelante, Di = diámetro interno de la probeta, V_c = viscosidad cinemática de la solución niquelante y Re = número de Reynolds.

2.5. Determinación de espesores

Los espesores se determinaron de dos maneras:

- Cálculo de acuerdo con la norma ASTM B 733-86. Esta norma indica que a partir del incremento de peso de la muestra, de la densidad del recubrimiento y del área total recubierta, es posible calcular el espesor del recubrimiento. La densidad del mismo, para un pH de 4,5, es de $7,85 \text{ g/cm}^3$ (1).
- Cálculo de acuerdo con la norma ASTM B 487-85. Esta norma considera la medida de espesores por examen mediante microscopio óptico de secciones transversales de las probetas. El

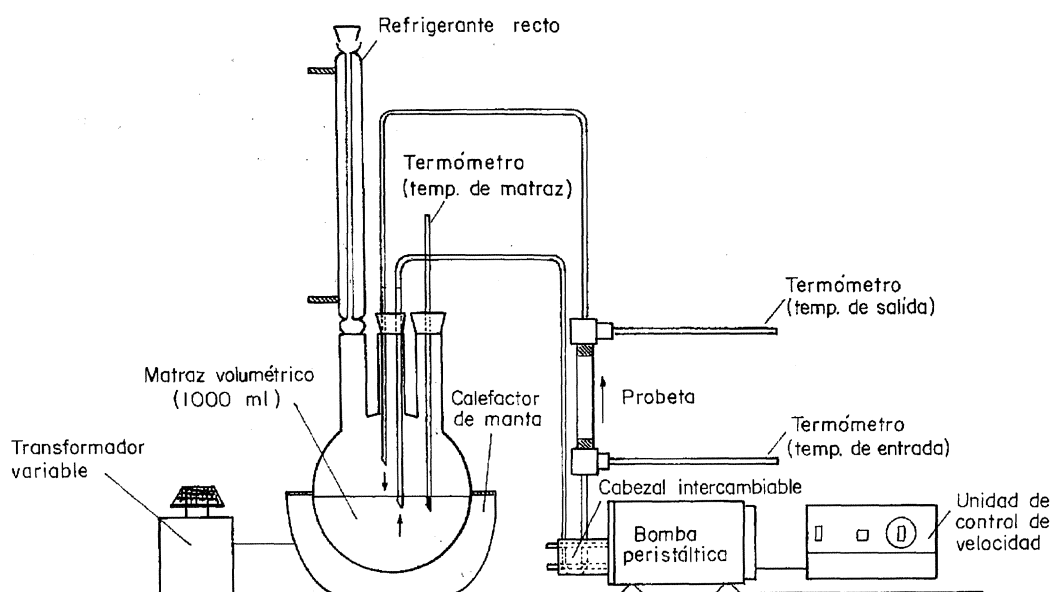


FIG. 1.— Diagrama esquemático del equipo experimental.

FIG. 1.— Schematic arrangement of the equipment used.

procedimiento de análisis consiste en cortar secciones de cada probeta, montarlas, prepararlas con la técnica adecuada y realizar medidas del espesor de sección transversal con el microscopio óptico.

2.6. Análisis químico y morfológico de los recubrimientos

La cuantificación de níquel y fósforo, así como el análisis morfológico de los recubrimientos, se llevó a cabo en microsonda electrónica de barrido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Viscosidad cinemática

Inicialmente, se pretendió determinar la viscosidad cinemática desde la temperatura ambiente hasta 95 °C. Sin embargo, debido a las condiciones experimentales (presencia de burbujas en la solución), sólo fue posible determinarla en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 60 °C. La figura 2 muestra la viscosidad cinemática en función de la temperatura de la solución empleada.

3.2. Efecto del régimen de flujo sobre el contenido de fósforo del recubrimiento

La tabla II muestra los resultados del análisis cuantitativo de los recubrimientos obtenidos en cada régimen de flujo. Puesto que el contenido de fósforo de los recubrimientos de Ni-P obtenidos con este procedimiento es uno de los factores que determinan en gran medida su resistencia a la

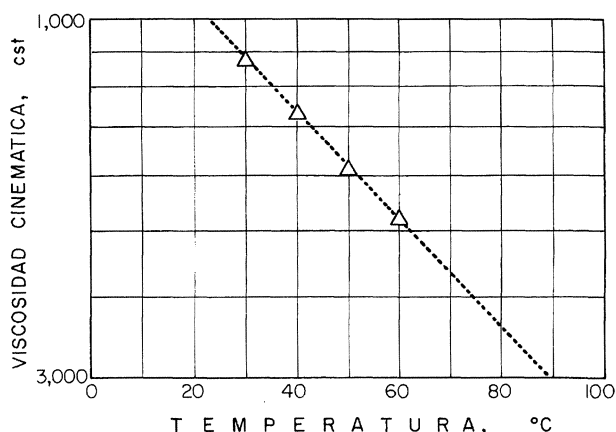


FIG. 2.— Efecto de la temperatura sobre la viscosidad cinemática de la solución de depósito.

Fig. 2.— *Effect of the temperature versus the cinematic viscosity of the solution.*

TABLA II— Análisis cuantitativo de los recubrimientos Ni-P depositados por reducción química autocatalítica en función del régimen de flujo

TABLE II— *Quantitative analysis of the Ni-P electroless coatings according to the flow regime used*

Régimen de flujo	P, % en masa	Ni, % en masa
Laminar	8,038	91,962
Transición	7,140	92,860
Turbulento	8,322	91,678

corrosión, es importante dilucidar si existe una relación entre este parámetro y las condiciones de flujo en las cuales se desarrolla la reacción de deposición por reducción química autocatalítica. De acuerdo con algunos estudios (9) realizados en procesos de deposición en inmersión total, en condiciones experimentales iguales a las de este trabajo, se obtiene un contenido de fósforo en el recubrimiento del 8,15 % en masa.

Partiendo de lo anterior y considerando la tabla II, se observa que los recubrimientos obtenidos tanto en régimen de flujo laminar como turbulento presentan un contenido de fósforo muy cercano al obtenido por inmersión total y que las diferencias observadas no son significativas. En el contenido de fósforo de los recubrimientos obtenidos en el régimen de flujo de transición, se observa que presentan una diferencia del 1 % en masa, lo cual no es significativo si se tiene en cuenta que un inadecuado control del valor de pH puede producir variaciones de hasta el 6 % (1 y 9).

3.3. Morfología de los recubrimientos

3.3.1. Régimen laminar

El análisis de la morfología de los recubrimientos obtenidos en condiciones de trabajo de flujo laminar (Re hasta 2.100), muestra que están formados por pequeños glóbulos alineados en dirección radial respecto a la superficie del tubo. Algunas zonas (Fig. 3) revelan que el tamaño de la mayoría de los glóbulos es menor de 10 μm , aunque se observan algunos con tamaño de hasta de 20 μm . Además, no se aprecia presencia de poros o grietas.

3.3.2. Régimen de transición

En condiciones de trabajo de régimen de transición ($2.100 < Re < 4.000$), el aspecto morfológico de los recubrimientos presenta (al igual que en el

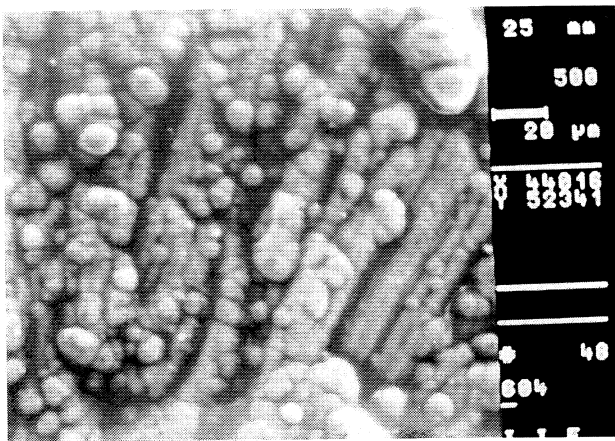


FIG. 3.— Aspecto morfológico del recubrimiento obtenido en régimen laminar. $\times 500$.

Fig. 3.— Morphological aspect of the coating obtained working in a laminar flow regime. $\times 500$.

régimen laminar) glóbulos alineados en dirección radial respecto a la superficie del tubo; sin embargo, en el régimen de transición, se presenta, como una característica del recubrimiento, un aspecto uniforme en cuanto a la dirección de los glóbulos y una superficie más lisa en la que el tamaño de los glóbulos es superior a $20 \mu\text{m}$ y sin apreciarse la existencia de poros (Fig. 4).

3.3.3. Régimen turbulento

El análisis morfológico de los recubrimientos obtenidos en condiciones de flujo turbulento ($Re >$

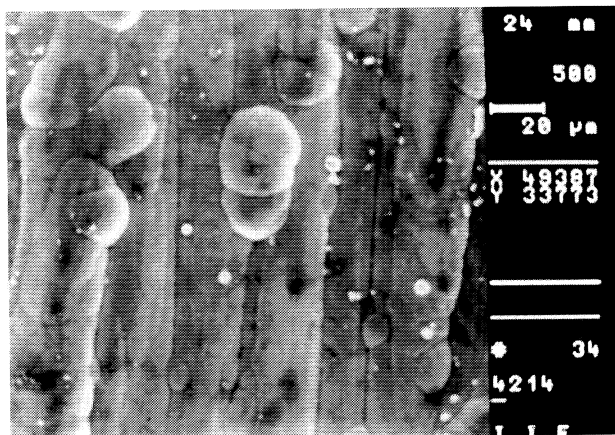


FIG. 4.— Aspecto morfológico del recubrimiento obtenido en régimen de transición. Se observa un aspecto uniforme en la formación de los cordones de glóbulos. $\times 500$.

Fig. 4.— Morphological aspect of the coating obtained working in a transition flow regime. A uniform aspect in the formation of the globular arrays is observed. $\times 500$.

4.000), muestra dos aspectos diferentes. En el rango de Reynolds de 4.000 a 10.000 (Fig. 5), se observa que la dirección de los glóbulos es la misma (alineados en dirección radial respecto a la superficie del tubo). En cambio, a números de Reynolds mayores de 10.000, se observa que la dirección de los cordones de glóbulos sigue el sentido del flujo de la solución niquelante (en dirección longitudinal respecto a la superficie del tubo), siendo, a su vez, de menor tamaño (Fig. 6).

La morfología de los recubrimientos es diferente dependiendo del régimen de flujo, observándose el aspecto más uniforme en el régimen de transición. No se determinó porosidad en los recubrimientos originada por el hidrógeno que permaneciera adherido a la superficie de los tubos. En general, la liberación de hidrógeno, que ocurre durante la reacción de reducción de los iones níquel, puede causar imperfecciones en el recubrimiento (principalmente poros, grietas y espesor no uniforme) si no se desprende eficazmente de la superficie de reacción (1, 5 y 8).

3.4. Efecto del número de Reynolds sobre la velocidad de deposición

La figura 7 muestra los resultados del efecto del régimen de flujo sobre el espesor del recubrimiento. En la misma es posible observar las diferencias de los métodos utilizados para el cálculo del espesor; el comportamiento de las curvas de ajuste de los datos experimentales es idéntico; sin embargo, se observa que la curva de ajuste para un espesor

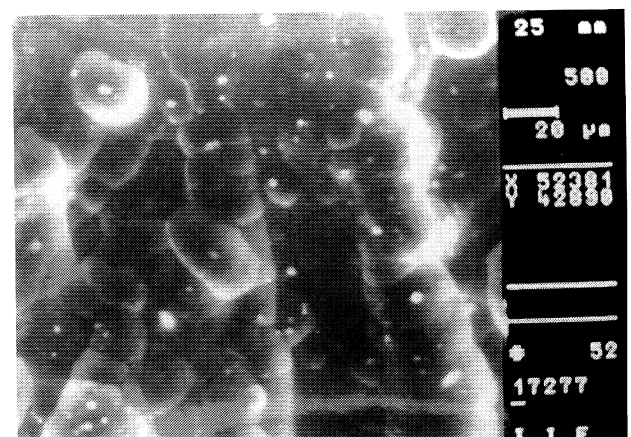


FIG. 5.— Formación de glóbulos de los recubrimientos obtenidos en régimen turbulento en el rango de número de Reynolds comprendido entre 4.000 y 10.000. $\times 500$.

Fig. 5.— Globules formation of the coatings obtained working in a turbulent flow regime in the 4,000 - 10,000 Reynolds range. $\times 500$.

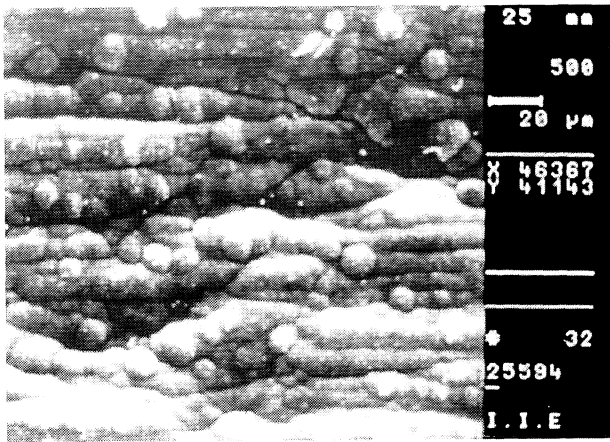


FIG. 6.— Aspecto morfológico de los recubrimientos obtenidos en régimen turbulento ($Re > 10.000$) se observa el cambio de dirección de los cordones de glóbulos. $\times 500$.

Fig. 6.— Morphological aspect of the coatings obtained working in a turbulent flow regime ($Re > 10,000$) the direction change of the globules arrays is observed. $\times 500$.

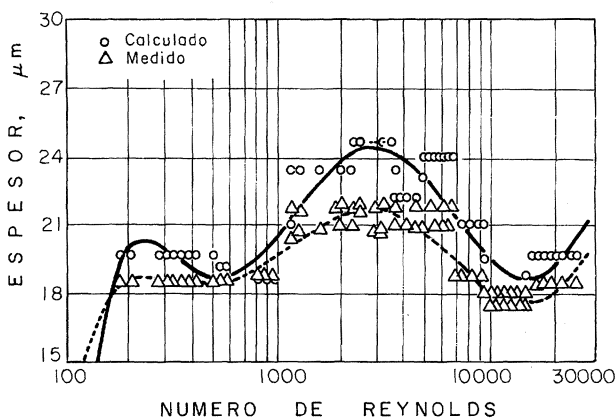


FIG. 7.— Efecto del número de Reynolds sobre el espesor de recubrimiento medido y calculado.

Fig. 7.— Effect of the Reynolds number on both the measured and the calculated coating thickness.

calculado sobrepasa a la correspondiente a un espesor medido.

A este respecto, cabe mencionar que de acuerdo con estudios previos (9) se realizó una comparación entre ambos métodos de medida de espesores y no se encontraron diferencias significativas en los resultados. No obstante, hay que señalar que el estudio se realizó con probetas de forma rectangular y el proceso de deposición fue por inmersión total. Los datos del espesor calculado difieren hasta $3 \mu\text{m}$ con respecto al correspondiente a espesor medido. La posible justificación de estas diferencias puede deberse a que este procedimiento es un método no destructivo, más rápido, y que el espesor se infiere

por la ganancia en peso de la probeta de acuerdo con el área de reacción y, aquí, los errores se pueden introducir en el momento de pesar la probeta antes y después del ensayo, en la medida del área de reacción y por la posible oxidación de las áreas que no estuvieran en contacto con la solución niquelante. A partir de a estos resultados, se puede decir que para procesos de inmersión parcial (deposición selectiva) el método de espesor medido es más exacto que el de ganancia de peso (espesor calculado).

Con respecto a los regímenes de flujo, se observó, en general, que el espesor de las probetas variaba de la siguiente manera: en régimen laminar, se obtuvieron espesores uniformes en un amplio rango de número de Reynolds con tendencia a incrementar al acercarse al régimen de transición, siendo en este intervalo donde se obtuvieron los espesores más altos. Al pasar al régimen turbulento, los espesores tienden a disminuir hasta un mínimo situado alrededor del número de Reynolds 12.000, a partir del cual existe un ligero incremento del espesor hasta el 25.000.

De acuerdo con resultados obtenidos en procesos de inmersión total con la misma fórmula de solución niquelante e iguales condiciones de trabajo (pH y temperatura), el espesor máximo obtenido es de $22 \mu\text{m}$ (9). A partir de esto y comparando con los resultados de este trabajo, se observa que en el régimen de transición es donde se obtuvieron los espesores máximos, muy cercanos al valor mencionado anteriormente ($22 \mu\text{m}$ para inmersión total frente a $21,5 \mu\text{m}$ para inmersión parcial).

Otra consideración importante es la tendencia observada en el régimen turbulento y la que se aprecia en el análisis de morfología. Conviene tener en cuenta que el cambio de la dirección de los cordones de glóbulos está situado exactamente en la misma zona de Reynolds en la que el espesor es mínimo y a partir del cual tiende a incrementarse. Por otro lado, se ha mencionado que una variable determinante del proceso de deposición es la agitación de la solución para homogeneizar la composición del baño niquelante y desprender las burbujas de hidrógeno generado durante la reacción de reducción. Para el caso del presente estudio, es claro que el régimen de flujo de la solución niquelante será quien determine la homogeneidad de la composición de la solución y el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno en la superficie de reacción.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que las velocidades alcanzadas en régimen laminar no son suficientes para homogeneizar la composición de la solución y para desprender eficazmente las burbujas de hidrógeno, motivo por el cual los espesores obtenidos fueron menores que el esperado

para un proceso de inmersión total (22 μm). El régimen de transición, que es en el que se obtuvo el máximo espesor (21,5 μm), parece ser la condición ideal para llevar a cabo el proceso de deposición para la protección de superficie interna de tubería, ya que los valores obtenidos son casi iguales a los conseguidos con procesos de inmersión total. En cuanto al régimen turbulento, donde cabría esperar una mejor homogeneización de la solución y desprendimiento de burbujas del área de reacción, parece ser que las velocidades de flujo son demasiado altas para llevar a cabo eficazmente la reacción de reducción del proceso.

4. CONCLUSIONES

- El régimen de flujo no presenta efecto significativo alguno sobre el contenido de fósforo del recubrimiento.
- El régimen de flujo afecta a las características morfológicas de los recubrimientos. En régimen laminar y de transición, la morfología es globular alineada en dirección radial respecto a la superficie de la probeta y tiende a ser lisa a medida que aumenta el número de Reynolds. En régimen turbulento, se presentan dos aspectos: el morfológico en Reynolds comprendidos entre 4.000 y 10.000 sigue siendo globular con apariencia lisa y alineada de igual manera que en régimen laminar y de transición; posteriormente, en el intervalo $10.000 < Re < 25.000$, los glóbulos quedan alineados en la dirección del flujo de la solución niquelante.
- El método de inspección microscópica (medida del espesor) es el más recomendado para la medición de espesores en procesos de deposición por reducción química autocatalítica para la protección de superficies internas de tuberías.
- En régimen de flujo laminar, los espesores obtenidos fueron bajos (18,5 μm), observándose una tendencia al incremento al acercarse al régimen de transición. Las velocidades de flujo alcanzadas en régimen laminar parecen no ser suficien-

tes para obtener un depósito adecuado del recubrimiento.

- En el régimen de flujo de transición se obtuvieron los espesores máximos (21,5 μm), muy cercanos a los obtenidos en condiciones ideales de inmersión total (22 μm). También se observó una tendencia a la disminución de este comportamiento al acercarse al régimen turbulento. El régimen de flujo de transición es la condición ideal para realizar la protección de superficie interna de tubería.
- En el régimen turbulento se apreciaron dos tendencias; en primer lugar una disminución del espesor del número de Reynolds del 4.000 al 12.000 (21,5 - 17,5 μm) seguida de un ligero aumento del número de Reynolds del 12.000 al 25.000 (17,5 - 18,5 μm), siendo en este punto donde se presenta un cambio en la morfología de los recubrimientos. En el régimen turbulento, el tiempo de residencia del paso de la solución niquelante no es suficiente para que se lleve a cabo la reacción de reducción de los iones níquel.

REFERENCIAS

- (1) WOOD, G.W. *Metals Handbook (Surface Cleaning, Finishing and Coating)*. 9th Ed. American Society for Metals (ASM). Vol 5. 1982: 219-243.
- (2) SPENCER, L.P. *Met. Finish.*, 72 (10), 1974: 35-45.
- (3) BRENNER, A. Symposium on Electroless Nickel Plating. ASTM STP 265. American Society for Testing Materials, 1959: 1-2.
- (4) BARKER, B.D. *Surf. Technol.*, 12, 1981: 77-88
- (5) FELDSTEIN, N., y AMODIO, P.R. *Plating*, 56 (11), 1969: 1.246-1.250.
- (6) GUTZEIT, G. *Plating*, 47, 1960: 63-70.
- (7) DE MINGER, C.H. *Electrodeposition Surf. Treat.*, 3, 1985: 261-273.
- (8) DUNCAN, R.N. *Finishers Manage.*, 26, 1981: 5.
- (9) D'GRANDA, S., PORCAYO-CALDERÓN, J. y col. Incremento en la vida útil de materiales instalados en calderas mediante la aplicación de recubrimientos metálicos. Convenio IIE-CONACYT PVT/MM/NAL/86/3399. Nov., 1988: 102-261.