







Caracterización estructural de recubrimientos químicos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente

Structural characterization of heat treated electroless Ni-P-Al₂O₃ coatings

R. González-Parra ^a, G. Agredo-Díaz ^b, R. Valdez-Navarro ^a, A. Covelo-Villar ^a
M. Hernández-Gallegos ^a, A. Barba-Pingarrón ^{a*}

^a División de Ingeniería Mecánica e Industrial, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, CDMX, México.
^b Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del estudio de los cambios microestructurales que ocurren en recubrimientos químicos de níquel sobre un sustrato de aluminio, sin partículas y con la adición de partículas de óxido de aluminio, tal como se depositan y posteriores a la aplicación de un tratamiento térmico a 300 °C y 400 °C, durante una hora. La caracterización de los revestimientos obtenidos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía interferométrica, microdureza, microanálisis y difracción de rayos X. Los recubrimientos experimentan, luego del tratamiento térmico aplicado, un cambio estructural que los lleva, de una condición inicial amorfa a una condición cristalina, acompañado de un proceso de endurecimiento por precipitación que provoca un incremento de la microdureza de los recubrimientos. Se observa, asimismo, que la presencia de las partículas de óxido de aluminio, en la proporción empleada, no tiene efecto relevante en las transformaciones estructurales de los depósitos, respecto al revestimiento sin partículas.

Palabras Clave:

Recubrimientos químicos compuestos de Niquelado químico, Tratamiento térmico, Endurecimiento por precipitación, Difracción de Rayos X, Microdureza.

Abstract

This paper presents the results from the study of the microstructural changes that occur in composite electroless nickel coatings on aluminium, without particles and with the addition of aluminum oxide particles, as they are deposited and after the application of heat treatment at 300°C and 400°C for one hour. The characterization of the coatings was carried out by means of scanning electron microscopy, interferometric microscopy, microhardness, microanalysis and X-ray diffraction. After the heat treatment, the coatings undergo a structural change that takes them from an initial amorphous condition to a crystalline condition, accompanied by a precipitation hardening process that causes an increase in the microhardness of the coatings. It is also observed that the presence of aluminium oxide particles, in the proportion used, has no relevant effect on the structural transformations of the deposits, compared to the coating without particles.

Keywords:

Composite electroless nickel coatings, Heat Treatment, Precipitation Hardening, X Ray Diffraction, Microhardness.

1. Introducción

Desde su inicial descubrimiento en la década de 1940, los procesos de niquelado químico (electroless nickel plating, en inglés), han experimentado un crecimiento en cuanto a sus opciones, así como en la variedad de sus aplicaciones, en virtud de sus particulares y ventajosas características. El mecanismo de aplicación de esta clase de procesos es la reducción química autocatalítica de iones níquel (Ni²⁺). Para ello, los iones presentes en una solución de sales de níquel se reducen, a través de la acción

de una sustancia que funciona como reductor, (la más común es el hipofosfito de sodio, aunque compuestos de base boro también se han empleado para cumplir con esa función), sin el uso de corriente eléctrica. Los recubrimientos resultantes (en el caso de usar hipofosfito de sodio como sustancia reductora), son aleaciones Ni-P (usualmente entre 3 y 18%, en peso) y los baños comúnmente empleados son de carácter ácido (Barba *et al.*, 2021). De hecho, las propiedades de estos recubrimientos están en función del contenido de fósforo de los revestimientos, lo que, a su vez, depende del pH de la solución empleada. Entre las

*Autor para la correspondencia: arbapin5@gmail.com

Correo electrónico: rafael.parra@comunidad.unam.mx (Rafael González-Parra), dgagredod@unal.edu.co (Gilberto Agredo-Díaz), raulvaldez@hotmail.com (Raúl Valdez-Navarro), acovelov@gmail.com (Alba Covelo-Villar), mahdz2010@comunidad.unam.mx (Miguel Hernández-Gallegos), arbapin5@gmail.com (Arturo Barba-Pingarrón)

principales cualidades de este tipo de recubrimientos se puede resaltar la homogeneidad en el espesor de los depósitos, independientemente de la geometría del sustrato y la condición autocatalítica del proceso. Es posible, con la adecuada preparación en cada caso, niquelar químicamente una gran cantidad de materiales metálicos con diferentes grados de dificultad (en ese sentido, por ejemplo, resulta más complicado niquelar químicamente al magnesio y al aluminio y sus correspondientes aleaciones, debido a la formación espontánea de capas de óxido en ambos, lo que conlleva a la aplicación de un proceso de preparación muy específico para esos materiales) y también diversos materiales poliméricos y cerámicos.

En principio, en función del contenido de fósforo en los depósitos, la dureza disminuye a medida que se incrementa el porcentaje de fósforo. Por otro lado, ese mismo aumento trae aparejado una mejora en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos (Barba *et al.*, 2021).

Otro aspecto a destacar es que es posible aplicar tratamientos térmicos a los recubrimientos. Ello ha sido ampliamente documentado y los trabajos de diferentes autores (Keong *et al.*, 2003 *et al.*, 2003, Guo *et al.*, 2003), son una buena evidencia de ello. En términos generales, los tratamientos térmicos de baja temperatura (del orden de 200 a 300°C) se reportan como de poco efecto en las propiedades de los recubrimientos. La temperatura y tiempo de tratamiento que provoca cambios más favorables en las propiedades de los recubrimientos (en particular en los revestimientos de alto contenido de fósforo, esto es más allá de 8-9% en peso), en especial en lo relativo a su microdureza, es el tratamiento a 400°C/1 hora. En general hay acuerdo en que esos cambios están asociados a procesos de cristalización (dado que los depósitos Ni-P de alto P, son predominantemente amorfos) y de formación y precipitación del fosfuro de níquel (Ni₃P) y, a mayores temperaturas, tienden a provocarse aumentos de tamaño de los precipitados del propio Ni₃P, con lo cual la microdureza tiende a disminuir.

A cambio de esas favorables modificaciones en las propiedades de los recubrimientos, el proceso de cristalización conlleva la disminución de la resistencia a la corrosión de los depósitos que, en la condición amorfa original presentan una excelente resistencia a la corrosión, particularmente, ante medios ácidos (Pacheco *et al.*, 2008).

Algunas variantes que se han desarrollado respecto a los recubrimientos químicos de níquel han consistido en agregar un tercer elemento, esto es Ni-P-(X), entre los que conviene destacar la adición de Mo, W, Cu, Zn, Sn y Re, evento con el cual vienen asociadas modificaciones que, inciden en mejoras en la resistencia al desgaste y a la corrosión, según el elemento y la cantidad agregada al baño de niquelado químico. La adición, en términos generales, origina un baño más inestable y una menor velocidad de obtención del depósito (Vargas *et al.*, 2006; Palaniaoa *et al.*, 2007).

Otra modificación que se ha aplicado de manera amplia es los llamados niquelados químicos compuestos en los que, se han añadido al baño partículas duras, básicamente de carácter cerámico (SiC, Al₂O₃, Si₃N₄, diamante, WC, TiO₂, BN, SiO₂ y algunas más) y otras de cualidades lubricantes, como teflón o disulfuro de molibdeno, adiciones con las que ha sido posible mejorar su comportamiento en condiciones de desgaste. (Alirezai *et al.*, 2007; Biswas A. *et al.*, 2016; León C. *et al.*, 2019). En general, se han logrado resultados favorables en ese sentido e incluso ha sido posible lograr un buen balance entre una adecuada

resistencia al desgaste, acompañada de una muy buena resistencia a la corrosión.

Tanto en los recubrimientos químicos de níquel con adición de un tercer elemento como en los recubrimientos químicos compuestos de níquel se han aplicado tratamientos térmicos, aunque en este último sentido, se ha reportado un menor número de trabajos al respecto.

En lo relativo a los recubrimientos químicos compuestos Ni-P-Al₂O₃, se reporta un consenso en que la adición de dichas partículas colabora de manera efectiva a la mejora de la resistencia al desgaste de los depósitos. (Alirezai *et al.*, 2007; León *et al.*, 2019; Hu *et al.*, 2018).

En algunas investigaciones (Alirezai *et al.*, 2004), se señala como, en función de la cantidad de partículas de Al₂O₃ adicionadas, su presencia influye en la velocidad de formación del depósito y ligado a la geometría de las partículas, también en su rugosidad y microdureza, las cuales se incrementarán en relación con el aumento en la cantidad de partículas de alúmina agregadas.

En un trabajo posterior, el mismo grupo de investigadores (Alirezai *et al.*, 2007) reporta los resultados encontrados al someter a un ensayo de desgaste tipo Pin on Disc un acero al carbono niquelado químicamente con adición de partículas de óxido de aluminio, encontrando que la mayor mejora en la resistencia al desgaste, se presenta cuando los recubrimientos químicos compuestos Ni-P-Al₂O₃ se tratan térmicamente a 400°C/ una hora, debido a la presencia, especialmente, de Ni₃P. Asimismo, se reporta que luego de un tratamiento a 600°C, la dureza se disminuye. Añadido a lo anterior, desde su punto de vista, señalan que el mecanismo de desgaste dominante es de tipo abrasivo.

En otro trabajo más reciente (León *et al.*, 2019), se indica que cuando se probaron en condiciones diferentes, esto es por medio de una prueba de desgaste del tipo recíprocante, la velocidad de desgaste de los recubrimientos químicos compuestos Ni-P-Al₂O₃ disminuye hasta en un orden de magnitud, con relación a los recubrimientos químicos Ni-P. Asimismo, que la aplicación de tratamientos térmicos provoca un aumento de la cohesión de las partículas de alúmina a la matriz y ello se refleja también en la disminución del coeficiente de fricción de los revestimientos. En este tipo de ensayo se señala la presencia de mecanismos tanto de desgaste adhesivo como abrasivo y la formación de una capa triboquímica.

Conviene señalar también que la adición de partículas, en términos generales, influye en la menor estabilidad del baño, lo que habitualmente incide en la necesidad de añadir al propio baño, alguna sustancia que colabore a la estabilidad, siendo lo más común, el empleo de muy pequeñas cantidades de plomo. Ante este panorama, un factor también importante es el conseguir una velocidad de agitación adecuada, que asegure la presencia de las partículas en el seno de la solución recubridora y, asimismo, colabore a que se pueda lograr el mayor número de partículas codepositadas, lo que, sin duda, puede colaborar en la mejora de la dureza y la resistencia al desgaste del propio revestimiento. Para ello, según se recomienda en (Bolarín *et al.*, 2005), habrá una velocidad de agitación óptima y puede colaborar, sin duda, el uso de algún agente dispersante.

Una aplicación más reciente se puede encontrar en el trabajo de (Hu *et al.*, 2018) en el que se lograron depósitos Ni-P con adición de partículas de óxido de aluminio, de tamaño nanométrico, sobre un material de base magnesio, lo que redundó en una mejora también, de la resistencia al desgaste y un incremento de la microdureza.

Este trabajo está orientado a revisar la evolución estructural de recubrimientos químicos Ni-P, con adición de partículas de óxido de aluminio, cuando se somete a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y su comparación con el recubrimiento simple sin adición de partículas.

2. Desarrollo experimental

Los recubrimientos se realizaron en un sustrato de láminas de aluminio comercial, de sección cuadrada de 1 cm de lado. Las probetas fueron, lavadas con agua y jabón usando un cepillo de cerdas de dureza media, seguido de un enjuague en agua corriente y la inmersión en una disolución de NaOH al 5% en peso, a 40°C, durante 90 segundos. Luego de otro enjuague, las piezas se colocaron en una disolución 1:1 de ácido nítrico y fluoruro de amonio, a temperatura ambiente, durante 2 minutos y un enjuague más. Posteriormente las muestras pasaron a una inmersión en una disolución de 15 gramos/litro de óxido de zinc, 300 gramos/litro de hidróxido de sodio, 3 gramos/litro de cloruro férrico, 1.5 gramos/litro de ácido salicílico y 8 gramos/litro de gluconato de sodio, en la que estuvieron 45 segundos, a temperatura ambiente, seguido de un enjuague en agua corriente.

El niquelado químico con adición de 2% en peso de partículas de óxido de aluminio, (tamaño promedio de un micrómetro con una pureza de 98%), se realizó siguiendo una formulación ya reportada en (González et al, 2019), a un pH de 4.6-4.7, valorada con un pH-metro, marca Metrohm, modelo 620, dotado con compensador de temperatura. El pH se ajustó añadiendo amoníaco y se utilizó una temperatura de 80-85°C, durante 60, 90 y 120 minutos, proporcionada por un calefactor modelo Agimatic-N, que puede alcanzar una temperatura máxima de 350°C. Se empleó una velocidad de agitación de 60 revoluciones por minuto, de tipo mecánico, mediante un agitador magnético. Se agregaron 1 y 2%, en peso de partículas de óxido de aluminio.

Una parte de las piezas recubiertas se sometieron a tratamientos térmicos en un horno de resistencia eléctrica, tipo mufla, Marca Hobersal, Modelo JB-20, que permite una temperatura máxima nominal de 1100°C y una variación de +/- 5°C. Los ciclos de tratamiento aplicados fueron 300°C/1 hora y 400°C/1 hora, con posterior enfriamiento al aire. El espesor se evaluó siguiendo la Norma ASTM B487-20 (ASTM, 2020) para lo cual, las muestras se cortaron en sección transversal, se prepararon metalográficamente mediante el lijado con lijas de carburo de silicio hasta la número 800 y se pulieron con pasta de diamante de 5 y 1 micrómetro. Para la observación microscópica, se utilizó un microscopio electrónico de barrido, modelo Esteroescan 360 Leica, empleando electrones secundarios.

Adicionalmente, se llevaron a cabo observaciones en un microscopio interferométrico marca Zygo, modelo NewView100, a fin de obtener una medición y las variaciones de la rugosidad superficial de los recubrimientos. Las observaciones en el microscopio interferométrico se realizaron sobre probetas de 3.5 cm de largo por 2.0 cm de ancho niqueladas químicamente con y sin adición de partículas de óxido de aluminio, con y sin aplicación de tratamientos térmicos, empleándose un objetivo de 40X. Para realizar el microanálisis se utilizó una Microsonda marca Cameca, modelo SX50. Se trabajó con cristales analizadores de LiF, un voltaje de 20kV, ángulo de salida de 40°, un tiempo de adquisición de 30 segundos y una intensidad de corriente de 20nA. Para cada muestra analizada, se realizó la medición se efectuó la determinación en 5 a 7 diferentes puntos de los revestimientos.

Para valorar la dureza se empleó un microdurómetro marca Akashi modelo MVK-HO, siguiendo la norma ASTM B-578-21 (ASTM, 2021). Empleándose las piezas de recubrimientos químicos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ con y sin tratamiento térmico aplicado, utilizándose cargas de 25 gramos para las capas de menor espesor y de 100 gramos para el resto, aplicando la carga durante 15 segundos en 10 a 15 sitios diferentes para cada una de las capas.

En relación con los estudios de Difracción de Rayos X, Se empleó un Difractómetro Marca Siemens Modelo D-500, de Geometría Bragg Brentano $\Theta/2\Theta$, usándose la radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5418$ Angstroms) a 30mA y 40kV realizando barridos de 10 a 100°, con tamaño de paso de 0.05° y tiempos entre pasos de 3 segundos.

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra la variación promedio del espesor obtenido en los recubrimientos en función del tiempo de proceso, para un recubrimiento químico compuesto con 2% de partículas de Al₂O₃, observando que los valores del espesor medio oscilaron entre 10 y 12 micrómetros/hora, que puede considerarse como una velocidad de obtención del depósito normal en procesos industriales de niquelado químico. Adicionalmente, se aprecia que la presencia de las partículas no modifica sustancialmente los valores de los espesores conseguidos, que resultaron de espesor uniforme, independientemente de la geometría del sustrato. Es importante señalar que los valores representados corresponden a los valores promedios tomados en 5 puntos del recubrimiento.

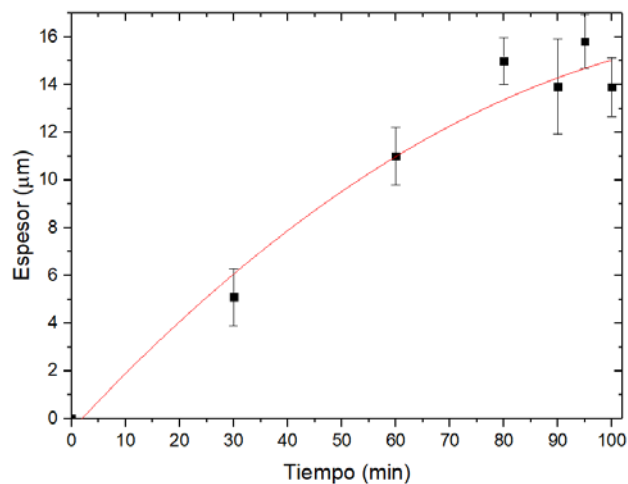


Figura 1. Espesor del recubrimiento en función del tiempo de obtención del depósito de recubrimientos Ni-P-Al₂O₃

La composición química, obtenida mediante WDS (microsonda electrónica), mostró que los recubrimientos químicos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃, oscilaron entre 86.7-88.13 % en peso de Ni y 11.87-13.24 % en peso de P, considerándose, como un depósito de alto fósforo, acorde a lo usualmente indicado en la terminología de este tipo de procesos.

Con el fin de analizar la morfología de los recubrimientos y el efecto de las partículas, en la figura 2 se presenta una imagen de microscopía electrónica de barrido del perfil de un recubrimiento químico compuesto Ni-P-2%Al₂O₃, con y sin tratamiento térmico. En estas micrografías es posible observar espesores de recubrimiento de 22 micrómetros y 14 micrómetros, la uniformidad del espesor, independientemente de la geometría del

sustrato, y adicionalmente, es posible destacar la buena adherencia y una tendencia de las partículas de óxido de aluminio, de forma predominantemente esférica, a aglomerarse y a distribuirse de forma uniforme, lo cual se incrementa con la aplicación del tratamiento térmico.

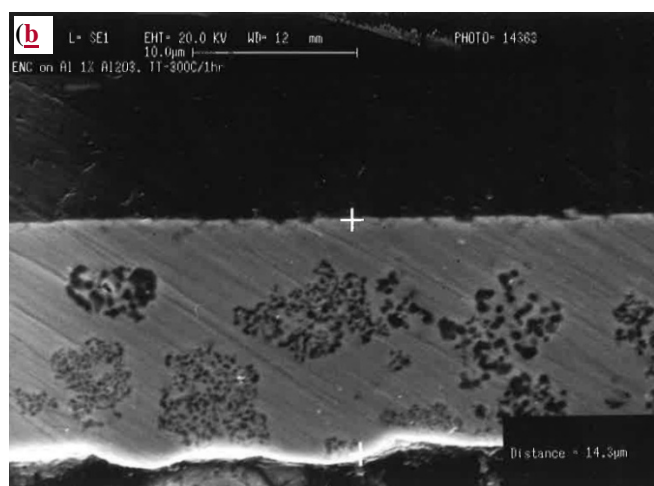
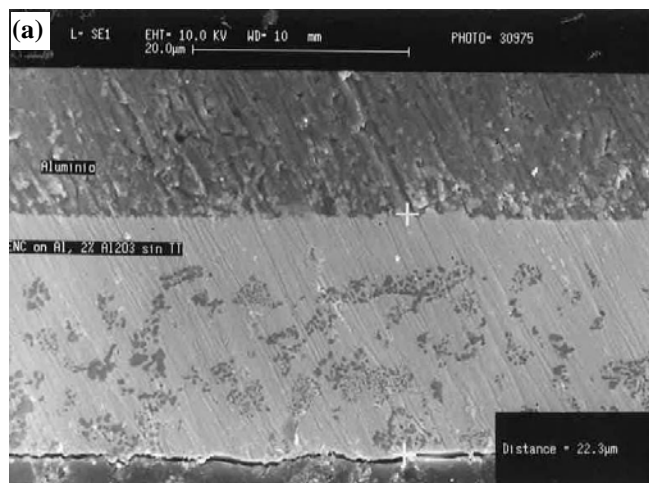


Figura 2. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del perfil (corte axial) de recubrimientos (a) Ni-P-2%Al₂O₃ sin y (b) Ni-P-2%Al₂O₃ con tratamiento térmico 300 °C durante 1 h.

La rugosidad de los recubrimientos obtenidos (Ra), se determinó a partir de los datos extraídos de la observación en el microscopio interferométrico, cuyos resultados se presentan en la Tabla 1. La Ra mostrada es el promedio de 5 mediciones en la superficie de cada uno de los recubrimientos.

Tal como se aprecia en la tabla 1, la rugosidad de los recubrimientos incrementa notablemente con la incorporación de las partículas duras, de 0.321 Ra a 1.542 Ra, para el recubrimiento sin y con partículas, respectivamente, lo cual es esperable por la presencia de estas partículas, que modifican la condición superficial de recubrimiento.

Adicionalmente, en esta misma tabla, es posible observar un incremento muy notable en la rugosidad cuando el recubrimiento se somete a tratamiento térmico, lo que se atribuye a un cambio de la estructura cristalina, lo cual se deberá corroborar mediante análisis de difracción de RX, aspecto que se mostrará en los siguientes apartados.

Tabla 1. Rugosidad de los recubrimientos obtenidos, bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico. Valorado mediante microscopía interferométrica.

Recubrimiento Condición	Rugosidad, Ra (micrómetros)
Ni-P sin partículas, sin tratamiento térmico	0.321
Ni-P-2% Al ₂ O ₃ , sin tratamiento térmico,	1.542
Ni-P-2% Al ₂ O ₃ , 300°C/1 hora	2.042
Ni-P-2% Al ₂ O ₃ , 400°C/1 hora	2.398

Para completar la caracterización física de los recubrimientos, se determinó la microdureza, obteniendo para el recubrimiento de Ni-P simple, sin tratamiento térmico, una microdureza de 500 Vickers. La adición de 2% de partículas de Al₂O₃, produjo un ligero aumento de la microdureza a 510 Vickers. En contraste, ese mismo tipo de recubrimiento Ni-P simple tratado a 300°C/1 hora incrementó su valor de dureza a 850 Vickers y a 1000 Vickers luego del tratamiento térmico a 400°C/1 hora. En este sentido, la adición de ese porcentaje de partículas, por sí mismo, ocasiona un incremento de la rugosidad, sin embargo, no se refleja en un aumento sustancial del valor de la microdureza.

Los resultados obtenidos muestran que la elevación de los valores de dureza se asocia con la aplicación de los tratamientos térmicos, y por lo tanto, estos tratamientos son responsables de la modificación de las propiedades de superficie y mecánicas. Esto se relaciona con el cambio en la estructura cristalina del recubrimiento. Por otra parte, el aumento de la rugosidad generado por la adición de Al₂O₃ podría contribuir favorablemente al comportamiento al desgaste debido a que las partículas representan potencialmente un obstáculo que dificulta los posibles procesos de deslizamiento entre las superficies en contacto durante un proceso de desgaste. Lo cual depende de la cantidad de partículas, su geometría y su microdureza.

Con base a lo anteriormente comentado, y debido a la relevancia de la influencia de la estructura cristalina sobre las propiedades físicas de los recubrimientos, se determinó la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos mediante Difracción de Rayos X. Las figura 3 y 4 presentan una muestra de los difractogramas de los diferentes recubrimientos químicos de níquel obtenidos.

Tal como se observa en la figura 3, donde se presentan los difractogramas de los recubrimientos Ni-P y Ni-P-Al₂O₃ sin tratamiento térmico, se aprecia, para el recubrimiento simple de Ni-P, un pico ancho alrededor de 45 ° de 2θ, lo cual es característico del níquelado químico amorfo. Adicionalmente, en este difractograma se observan unos picos de difracción que se identifican como correspondientes al Aluminio metálico, asociados al sustrato empleado para la obtención, ya que los RX penetran lo suficiente para detectar la presencia de este material.

De manera similar, el difractograma correspondiente al recubrimiento compuesto Ni-P-2%Al₂O₃ sin tratamiento térmico, mostrado en la figura 3, muestra el mismo pico ancho alrededor de 45° de 2θ, indicando una matriz de Ni-P amorfa, junto a un grupo de picos de difracción, los cuales se identificaron como los característicos de alpha-Al₂O₃ cristalina y los de Al-metálico del sustrato, lo cual confirma que el recubrimiento compuesto es Ni-P con partículas cristalinas de Al₂O₃.

La figura 4 muestra los difractogramas de un recubrimiento químico compuesto Ni-P-2%Al₂O₃, sometido a dos diferentes tratamientos térmicos, 300°C/1 hora y 400°C/1 hora. Lo primero

a destacar es la presencia de dos fases cristalinas Ni y Ni₃P que, predominantemente, constituyen las fases presentes en el recubrimiento tratado térmicamente; también se detecta la presencia de picos de difracción correspondientes a la fase Al₂O₃, y Al metálico, atribuidos a la presencia de partículas de Al₂O₃ co-depositadas con el Ni-P, y al sustrato, respectivamente.

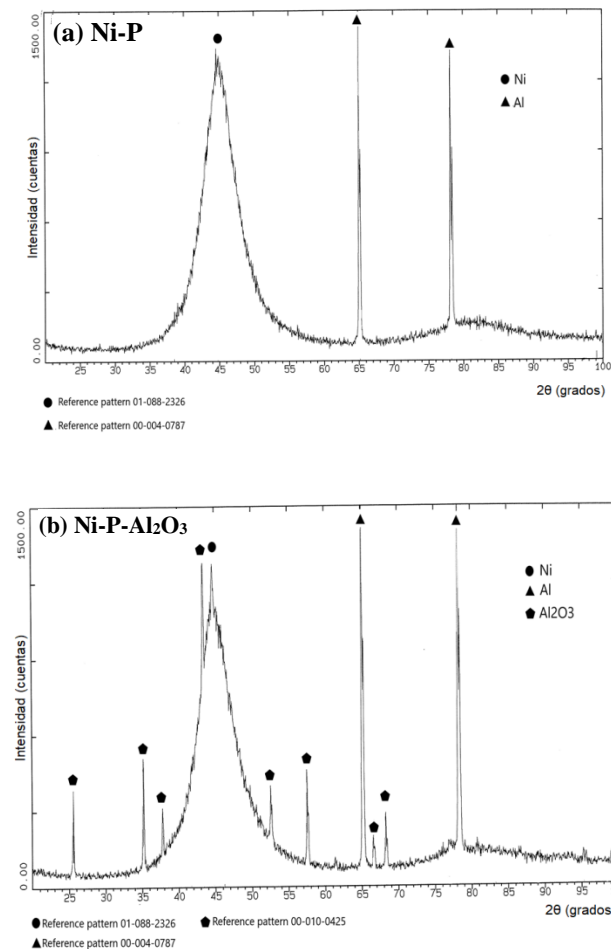


Figura 3. Difractogramas del recubrimiento de (a) Ni-P simple y (b) Ni-P-2%Al₂O₃, ambos tal como se obtienen, sin tratamiento térmico.

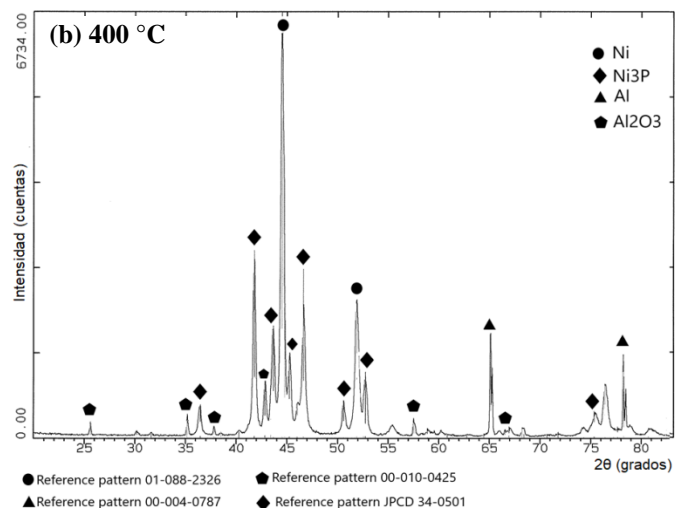
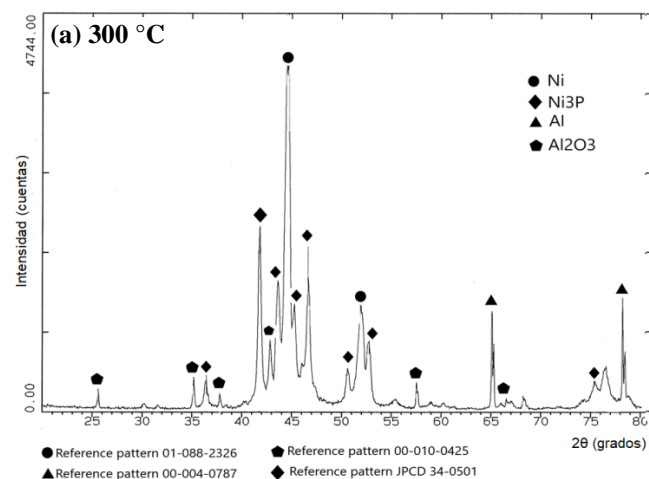


Figura 4. Difractogramas del recubrimiento Ni-P-2%Al₂O₃ sometidos a tratamiento térmico: (a) 300 °C y (b) 400 °C, ambos durante 1 h.

De las figuras 3 y 4, se infiere la evidencia de que estos tratamientos térmicos han provocado que ocurra, en alguna medida, el proceso de cristalización de los recubrimientos. Las fases Ni y Ni₃P, corresponden a las que indica el diagrama de fases Ni-P, mostrado en la Figura 5 (Fukuda et al., 2018).

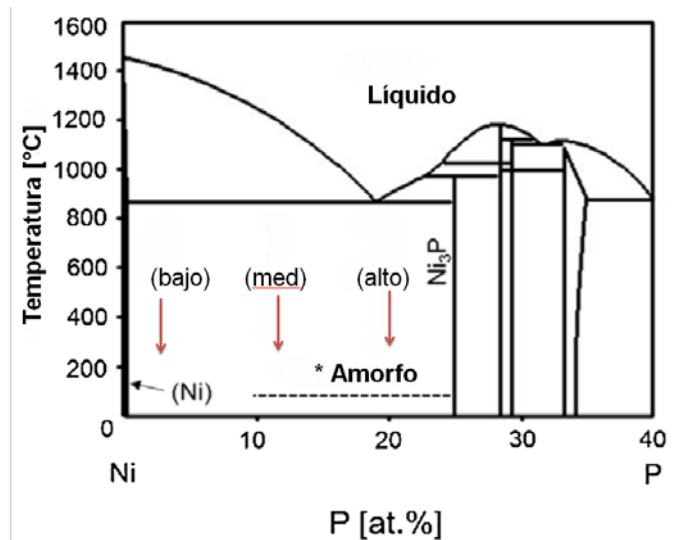


Figura 5. Diagrama de equilibrio del sistema Ni-P (Fukuda et al, 2018).

De acuerdo al diagrama de fases, si el porcentaje de fósforo es de 11.5% en peso, indicaría que el depósito está constituido por aproximadamente un 65% de Ni₃P (tetragonal de cuerpo centrado, bct) y un 35% de Ni cristalino (cúbico de caras centradas, fcc). Si el contenido de fósforo es de alrededor de 13.5% en peso, las fases presentes son aproximadamente 80 % de Ni₃P y 20 % Ni.

Si se observan con detalle los valores máximos del eje de ordenadas de los Rayos X mostrados en las figuras 3 y 4, son más elevados para el caso de las piezas tratadas térmicamente a 400 °C, respecto a las tratadas a 300 °C. Dado que este valor, de modo indirecto, puede representar cualitativamente el grado de avance del proceso de cristalización, resulta lógico poder deducir que dicho proceso se ha llevado a cabo, en mayor medida, a 400 °C.

Acorde a lo descrito por diferentes autores, cabe esperar que para las muestras tratadas térmicamente a 400°C, el proceso de

crystalización, prácticamente ha concluido y que en el caso de las piezas tratadas a 300°C, los depósitos están constituidos por una parte cristalina y otra amorfa. Pudiera plantearse que a medida que el porcentaje de fósforo de los recubrimientos se incrementa, disminuye la estabilidad térmica del sistema y ello facilita la transformación. Puede establecerse que la adición de partículas de óxido de aluminio, en las proporciones usadas en este trabajo, no modifica, sustancialmente, el proceso de cristalización.

A partir de los resultados anteriores es posible explicar el incremento de microdureza de los recubrimientos tratados térmicamente, en función del proceso de cristalización y de un mecanismo de endurecimiento por precipitación del sistema Ni y Ni₃P (Guo et al, 2003, Keong et al, 2002, Vargas et al, 2006, Balaraju et al, 2006, Biswas et al, 2016). Este mecanismo ha sido observado en recubrimientos Ni-P y recubrimientos compuestos Ni-P-Al₂O₃ tratados térmicamente (León et al, 2019). Partiendo de la idea de la prácticamente nula solubilidad del fósforo en el níquel (Fukuda et al., 2018) y conjuntándolo con la aparición de las fases cristalinas Ni y Ni₃P se deduce que durante estos cambios se ha dado un proceso de difusión de átomos de níquel para formar los cristales de Ni, cuando se ha proporcionado la suficiente energía térmica para que suceda esta transformación y, acompañando a este proceso, átomos de fósforo difunden para dar lugar, al asociarse al níquel, a la formación del fosforo Ni₃P, que a través de un mecanismo de precipitación, alcanzarían su tamaño y distribución más apropiada cuando se tratan a 400°C/1 hora, es decir, aunque el proceso puede iniciar desde temperaturas menores, el mayor endurecimiento estaría asociado a ese ciclo térmico.

4. Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos de Ni-P simple y de Ni-P compuesto con refuerzo de partículas de Al₂O₃, los cuales mostraron espesor uniforme, en el rango de 15-20 micrómetros, independiente de la presencia de partículas de refuerzo. Los recubrimientos compuestos mostraron una distribución homogénea de partículas, las cuales se aglomeraron durante el proceso de formación del depósito. La presencia de partículas de alúmina incrementó la rugosidad superficial y, ligeramente, la microdureza. Este mismo efecto fue observado al realizar tratamiento térmico a temperaturas de 300 °C y 400 °C, lo cual se concluye que es consecuencia de la cristalización de la fase amorfa, obtenida en todos los casos al preparar el recubrimiento de niquelado químico de alto contenido de fósforo. Lo anterior permite concluir que el tratamiento térmico de los recubrimientos de niquelado químico es un modo de controlar la microdureza del recubrimiento, mientras que la adición de partículas, representa un incremento sustancial en la rugosidad del depósito.

Agradecimientos

Los autores de CENISA manifiestan su agradecimiento al Programa PAPIIT de la DGAPA UNAM, a través del Proyecto PAPIIT IT 101221 “Desarrollo de Tecnologías Alternativas de Modificación de Superficies para la Mejora de Materiales de Potencial Industrial” por el apoyo brindado para este trabajo.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Agarwala R. C. Agarwala V. (2003). Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sādhanā* 28: 3-4. 475–493.
- Alirezaei, S., S. M. Monirvaghefi, M. Salehi, and A. Saatchi. (2004). “Effect of Alumina Content on Surface Morphology and Hardness of Ni–P–Al₂O₃(α) Electroless Composite Coatings.” *Surface and Coatings Technology* 184:2 170–175.
- Alirezaei, S., S. M. Monirvaghefi, M. Salehi, and A. Saatchi. (2007). “Wear Behavior of Ni-P and Ni-P-Al₂O₃ Electroless Coatings.” *Wear* 262 (7–8): 978–985. doi:10.1016/j.wear.2006.10.013
- Arima K., T., Tokunaga, Y., Tokura, Y., & Taguchi, Y. (2020). Stability of multiferroic phase and magnetization-polarization coupling in Y-type hexaferrite crystals. *Physical Review B*, 101(7), 1–17.
- ASTM B487-20. Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of Cross Section.
- ASTM B578-2021. Standard Test Method for Microhardness of Electroplated Coatings
- Balaraju, J. N., T. S. N. Sankara Narayanan, and S. K. Seshadri. (2006). “Structure and Phase Transformation Behaviour of Electroless Ni–P Composite Coatings.” *Materials Research Bulletin* 41 (4): 847–860. doi:10.1016/j.materresbull.2005.
- Barba P. A. et. al. (2021). Niquelado químico. Capítulo en: *Texto Iberoamericano de Ingeniería de Superficies*. r: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería,
- Biswas A, Das S.K, Sahoo P. (2016) Effect of heat treatment duration on tribological behavior of electroless Ni-(high)P coatings. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 149, 1, 012045. DOI: 10.1088/1757-899X/149/1/012045
- Bolarín-Miró A.M, Prieto-García F. Méndez M.A, Sánchez-de Jesús, F. (2005). Efecto del sistema de agitación sobre la codeposición de alúmina en recubrimientos de niquelado químico compuesto. *Superficies y vacío* 18:1. 38-46.
- Fukuda S. Shimada K. Izu N., Miyazaki H. Iwakiri S. Hirao (2018). K. Effects of phosphorus content on generation and growth of cracks in nickel-phosphorus platings owing to thermal cycling. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29:11688–11698. doi: 10.1007/s10854-018-9267-X
- González R., Agredo G., Barba A. et al. (2019). Efecto del niquelado químico en la resistencia a la corrosión de piezas de acero fabricadas por Manufactura Aditiva. *Memorias del IX Congreso Internacional de Ingeniería Mecánica, Mecatrónica y Automatización*. Bogotá, Colombia.
- Guo Z., Keong K. G., Sha W. (2003). Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *Journal of Alloys and Compounds* 358. 112–119.
- Hu et al.(2018). Deposition Process and Properties of Electroless Ni-P-Al₂O₃ Composite Coatings on Magnesium Alloy. *Nanoscale Research Letters* 13:198. https://doi.org/10.1186/s11671-018-2608-0.
- Vargas L, Barba A., Bolarín A.M, Sánchez F. (2006). Age Hardening of Ni-P-Mo electroless deposit”. *Surface Engineering* 22:1, 58-62. https://doi.org/10.1179/174329406X84976.
- Keong K. G., Sha W., Malinov S. (2003). Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing. *Surface and Coatings Technology* 168. 263–274.
- León-Patiño, C. A., García-Guerra J, Aguilar-Reyes E. A.. (2019). “Tribological Characterization of Heat-Treated Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ Composite Coatings by Reciprocating Sliding Tests.” *Wear* 426–427: 330–340.
- Pacheco D., León O., Liscano S., Gil I. (2008). Influencia de la temperatura de tratamiento térmico sobre la velocidad de corrosión de recubrimientos autocatalíticos Ni-P. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 12(47), 65-72.
- Palaniappa M., Seshadri S. K.(2007). Structural and phase transformation behaviour of electroless Ni–P and Ni–W–P deposits. *Materials Science and Engineering A* 460–461 638–644.
- Sarret M., C. Müller, A. Amell.(2006). Electroless NiP micro and nano composite coatings. *Surface and Coatings Technology* 201 389–395.
- Sudagar J. Muraliraja R, Tamilarasan T.R., Udayakumar S., Selvakumar A.. (2019). Electroless Composite Coatings. Capítulo en: *Electroless Nickel Plating*. 359-409. CRC Press DOI: 10.1201/9780429466274