EFECTO DE LAS NANOPARTÍCULAS DE DIAMANTE SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN Y LA DUREZA DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS CON MATRIZ DE NÍQUEL

Diamond nanoparticles effect into corrosion resistance and microhardness of composite coatings with Nickel matrix

RESUMEN

Los recubrimientos compuestos de nanopartículas de diamante en una matriz de Níquel (Ni-D), fueron aplicados sobre un sustrato de acero 1016. El efecto que ejercen algunas variables que intervienen en el proceso de electrodeposición como: densidad de corriente, velocidad de agitación y concentración de partículas en el baño, en la dureza y la resistencia a la corrosión, se estudiaron mediante un diseño factorial completamente aleatorizado 2^k. Las nanopartículas de Diamante modifican la morfología y mejoran la dureza de los recubrimientos considerablemente, mientras que la resistencia a la corrosión no presenta cambios considerables respecto a un recubrimiento de níquel puro.

PALABRAS CLAVES: Diamante, Electrodeposición, Nanopartículas, Níquel, Recubrimientos.

LUZ AMIRA TORRES M
Ingeniera Química, Postulante a Maestría en Ingeniería.
Grupo de Corrosión y Protección
Universidad de Antioquia
luza14@hotmail.com

JORGE A. CALDERÓN G
Ingeniero Metalurgico, DsC.
Docente
Universidad de Antioquia
jacalder@udea.edu.co

ABSTRACT

Nickel matrix composites coatings reinforced with Diamond nanoparticles (Ni-D), were applied onto steel 1016 substrate. The influence of the main variables in the electroplating like: current density, stirred speed and the particles concentration into the bath, on microhardeness and corrosion resistances, were studied by means of a completely randomized 2^k factorial design. The diamond nanoparticles modify the morphology and enhance the microhardness considerably, While the corrosion resistance doesn't presents considerable changes compared with pure Nickel coating.

KEYWORDS: Diamond, Electrodeposition, Nanoparticles, Níkel, Coatings.

1. INTRODUCCIÓN

A medida que la tecnología avanza, el sector industrial tiene la necesidad de emplear materiales que se ajusten adecuadamente a las funciones requeridas dentro de un determinado proceso. Los adelantos tecnológicos apuntan al desarrollo de materiales resistentes, duraderos y de bajo costo. Dentro de estos adelantos se encuentran los recubrimientos compuestos, los cuales representan una buena alternativa, cuando el material se somete a condiciones extremas de corrosión, desgaste y alta temperatura. Por ejemplo los sistemas para generación de energía eléctrica y energía nuclear, turbinas a gas y a diesel, pistones y cilindros en máquinas diversas, sufren problemas de corrosión y desgaste, pero estos problemas mejoran notablemente cuando se aplica un recubrimiento adecuado [1-2].

Los recubrimientos compuestos de una matriz metálica a la cual se le incorporan micro, submicro o nanopartículas de materiales no metálicos y óxidos metálicos, se pueden producir mediante diversas técnicas, como deposición física de vapor, deposición química, deposición térmica y electrodeposición. La matriz esta compuesta generalmente de un metal resistente a la corrosión como el Níquel puro (Ni), las aleaciones de Ni-Cr y NiP, Aluminio, etc. La segunda fase dispersa puede ser un oxido de gran dureza (Al_2O_3, TiO_2), carburos (SiC, WC), nitruros (Si_3N_4) o diamante [1,3,4].

Los recubrimientos compuestos de Níquel-diamante (Ni-D) comienzan a ser estudiados, debido a las excelentes propiedades físicas y químicas del diamante, tales como: alta dureza, bajo coeficiente de fricción y resistencia total al ataque de ácidos y bases.

Fecha de Recepción: 24 Mayo de 2007
Fecha de Aceptación: 3 Agosto de 2007

Este trabajo presenta de manera comparativa respecto al niquelado puro, el estudio de la resistencia a la corrosión, la dureza, la morfología y la composición de los recubrimientos compuestos de Ni-D.

2. METODOLOGÍA

Los recubrimientos compuestos de Ni-D fueron electrodepositados desde una suspensión de nanopartículas de diamante (tamaño promedio 4 nm-sintetizado por PlasmaChem) en una solución típica Watts (Tabla 1). Las nanopartículas se dispersaron en la solución mediante agitación magnética durante 24 horas y 5 minutos en el ultrasonido antes de la electrodeposición. Los recubrimientos de Ni y Ni-D fueron aplicados sobre un sustrato de acero AISI 1016 el cual se limpió y decapó según las normas ASTM B183 e ISO 9226 [6,7]. La electrodeposición se realizó empleando un electrodo de disco rotatorio acoplado a un potenciostato-galvanostato (AUTOLAB) y la temperatura de la solución se controló empleando un baño termostatizado con recirculación (INDULAB). Una malla de platino con suficiente área efectiva se empleo como ánodo inerte y un electrodo de calomel saturado fue usado como electrodo de referencia.
Siguiendo un diseño experimental factorial 2^k completamente aleatorizado con replica, se depositaron los recubrimientos compuestos de Ni-D variando la densidad de corriente, la agitación del baño y la concentración de nanopartículas de Diamante en los niveles que se presentan en la Tabla 2.

Composición del baño Watts		**Condiciones de electrodeposición**	
$NiSO_4.6H_2O$	300 g/L	pH	4,6
$NiCl_2.6H_2O$	40 g/L	Temperatura	50ºC
H_3BO_3	30 g/L	Tiempo	45 minutos

Tabla 1. Composición del baño Watts y condiciones de electrodeposición.

Variables	**Nivel I**	**Nivel II**
Densidad de corriente (A/dm^2)	2	5
Agitación del baño (rpm)	400	900
Concentración de partículas de Diamante a incorporar (g/L)	10	20

Tabla 2. Niveles evaluados para los recubrimientos compuestos de Ni-D

Para evaluar la cinética de electrodeposición se realizaron curvas de polarización catódicas comenzando desde el potencial de circuito abierto (PCA) hasta un sobre potencial de 900 mV, a una velocidad de barrido de 0.3 mV/s. La resistencia a la corrosión de los depósitos fue evaluada mediante impedancia electroquímica (IE) en una solución 0.5M de NaCl. La IE fue medida en el PCA en un rango de frecuencias de 60 kHz hasta 5 mHz con una perturbación de 5mV de amplitud. La morfología de los recubrimientos se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada a Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopía óptica (MO). La microdureza se determinó empleando un microdurómetro Vickers (Shimadzu Type M.), aplicando cargas que no penetran más de un 15% del espesor del recubrimiento y de forma perpendicular al mismo, durante 10 s [8]. Se siguió la norma ASTM E384 [9].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización morfológica:

Las micrografías obtenidas de los recubrimientos de Níquel puro mediante SEM y MO, muestran una morfología regular y compuesta principalmente por cristales en forma de poliedros (Figura 1). Una morfología similar fue observada por L.Benea para recubrimientos electrodepositados a 4 A/dm^2 [4,5].

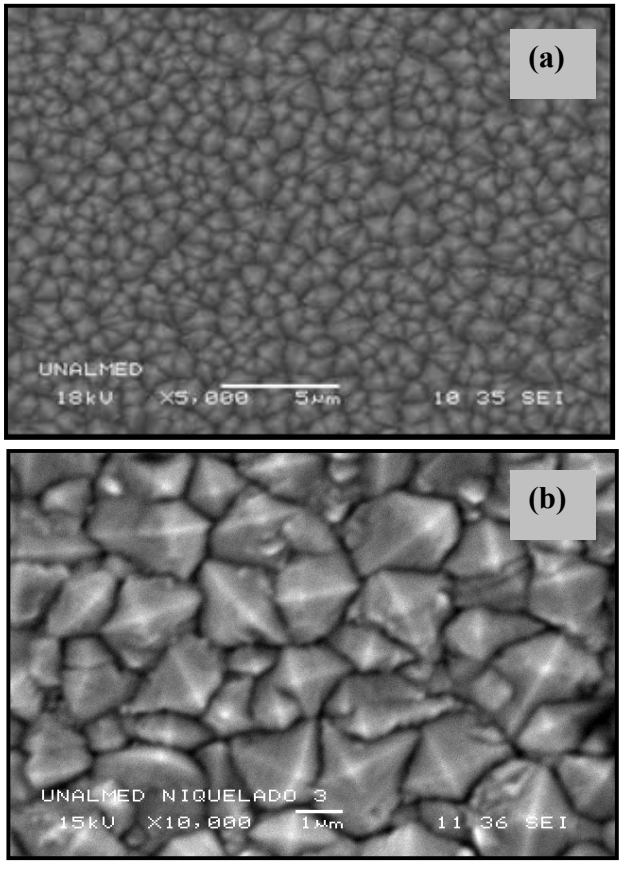

Figura 1. Imagen SEM de un recubrimiento de Níquel puro (2 A/dm^2, 400 rpm). (a) 5000X. (b) 10.000X

La morfología de los recubrimientos compuestos de Ni-D no exhiben la simetría regular de los recubrimientos de Níquel puro (Figura 2), la superficie se observa irregular debido a que la incorporación de las nanopartículas perturba el crecimiento de los cristales de Níquel y como resultado de esto se tienen tamaños de grano más pequeños y la estructura es más compacta [9,10].

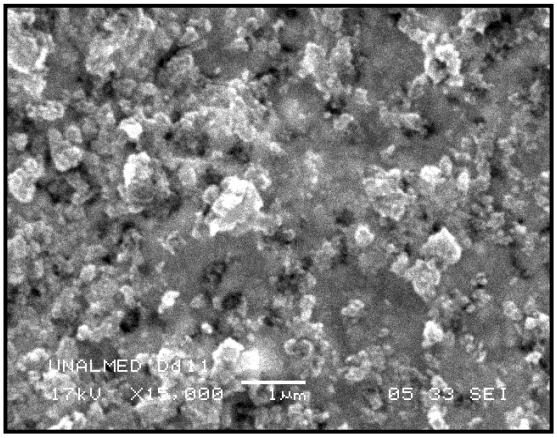

Figura 2. Recubrimiento compuesto de Ní-D obtenido a 5A/dm^2, 900 rpm y una concentración de diamante de 20g/L.

3.2. Microanálisis cuantitativo de Diamante:

La microscopia Electrónica de Barrido acoplada a EDS (Figura 3), mostró diferencias significativas en la cantidad de carbono para cada uno de los recubrimientos obtenidos y aunque esta técnica no es confiable para cuantificar Carbono, los espectros dan una idea de la cantidad incorporada en los recubrimientos, mas no de la cantidad total. Sin embargo sirven para fines comparativos entre las condiciones de deposición. Adicionalmente, se considera que la cantidad de carbono presente en el espectro debido al filamento del equipo es el mismo para todas las medidas; por lo tanto las diferencias que se presentan entre los valores de Carbono se deben a las condiciones de electrodeposición.

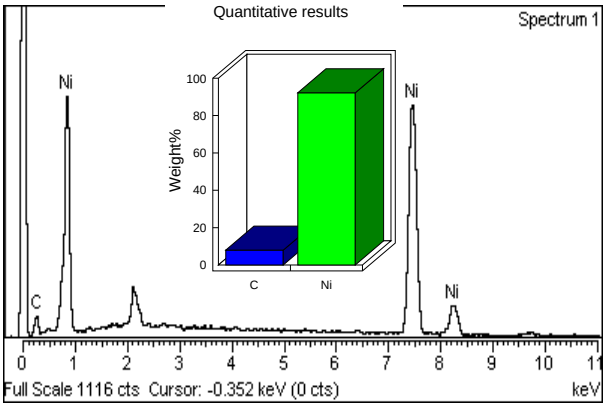

Figura 3. Microanálisis composicional con EDS sobre Recubrimientos Ni-D.

En la Tabla 3 se observa como la cantidad de nanopartículas incorporadas en el depósito, aumenta cuando aumenta la concentración de partículas en el baño, la velocidad de agitación y la densidad de corriente aplicada. Tanto la velocidad de agitación, como la concentración de partículas muestran una influencia significativa sobre la cantidad de partículas incorporadas, mientras que el efecto de la densidad de corriente es menor.

Recubrimiento obtenido con 20 g/L de Diamante en el baño	**% C**	**Recubrimiento obtenido con 10 g/L de Diamante en el baño**	**% C**
5 A/dm^2,900 rpm	15.35	5 A/dm^2,900 rpm	9.41
5 A/dm^2,400 rpm	11.19	5 A/dm^2,400 rpm	8.72
2 A/dm^2,900 rpm	13.78	2 A/dm^2,900 rpm	8.95
2 A/dm^2,400 rpm	11.03	2 A/dm^2,400 rpm	7.85

Tabla 3. Porcentaje de Carbono en los recubrimientos compuestos de Ni-D, dado por EDS.

3.3. Cinética del proceso de electrodeposición:

3.3.1. Curvas de polarización catódicas: Las curvas de polarización catódicas realizadas en la solución Watts a diferentes velocidades de rotación del electrodo de disco rotatorio para los recubrimientos de Níquel puro, muestran una relación lineal entre el potencial y la corriente como lo reporta L. Benea [5]. Además, no se observa influencia del transporte de masa en el proceso de electrodeposición de estos recubrimientos, puesto que no hay variación de la corriente cuando se varía la velocidad de rotación del electrodo (Figura 4).

En los recubrimientos compuestos de Ni-D, se observa un desplazamiento de la curva de polarización hacia valores más positivos del potencial a medida que aumenta la velocidad de rotación. Esto indica que la incorporación de las nanopartículas beneficia el proceso de electrodeposición del metal, lo cual se ve reflejado en un incremento en la eficiencia del proceso de aproximadamente 1.5% por encima de lo obtenido en un recubrimiento de Níquel puro (≈92%) (Figura 4). La presencia de las nanopartículas hace que exista un control mixto, potencial y transporte de masa en la cinética de electrodeposición, situación que no se observa en el metal puro.

En las curvas de polarización se puede observar que a bajos potenciales de polarización catódica la corriente es similar para todos los recubrimientos, este comportamiento se puede asociar a la reducción de los iones Hidrogeno [11]. Posteriormente, al incrementar la polarización, la curva muestra un ascenso casi lineal, correspondiente a la zona de reducción y deposición del Níquel.

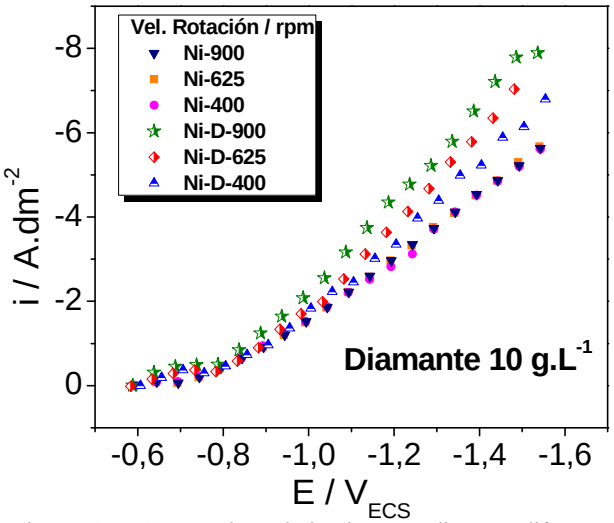

Figura 4. Curvas de polarización catódicas a diferentes velocidades de rotación, para los recubrimientos compuestos de Ni-D y Níquel puro.

3.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión:

Los recubrimientos compuestos de Níquel puro y Ni-D fueron evaluados mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a potencial de circuito abierto (PCA) en una solución de NaCl 0.5M. En las Figuras 5 y 6 se presentan los diagramas de impedancia del acero desnudo y del acero recubierto con Níquel puro, respectivamente. Se observa que el recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión del sustrato de acero, reflejado en un aumento en la resistencia a la polarización. La resistencia a la polarización se lee al extrapolar al eje real los diagramas de impedancia en el límite de bajas frecuencias.

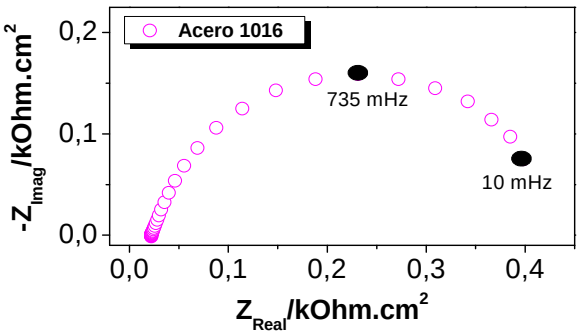

Figura 5. Diagrama de impedancia obtenido a PCA en solución 0.5M de NaCl para el acero AISI 1016.

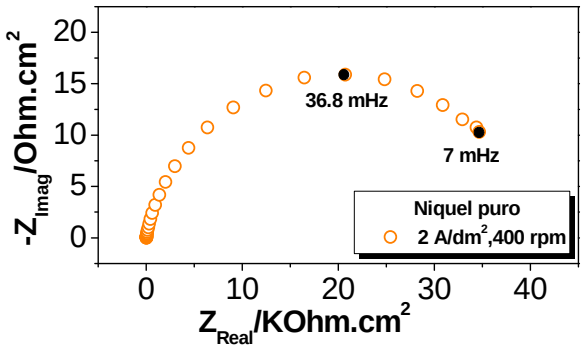

Figura 6. Diagramas de impedancia obtenidos a PCA en solución 0.5M de NaCl, para un recubrimiento de Níquel puro.

En la Figura 7 se presentan los diagramas de impedancia de los recubrimientos Ni-D en solución de cloruros. Se observó que los recubrimientos compuestos presentan un aumento del 37.5% en la resistencia a la polarización, respecto a los recubrimientos de Níquel puro, cuando son obtenidos a altas velocidades de rotación del electrodo y alta concentración de partículas en el baño (900 rpm y 20 g/L).

El diagrama de impedancia muestra que para una misma velocidad de rotación, el incremento en la densidad de corriente mejora las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. Un comportamiento similar se observa al incrementar la velocidad de rotación a una misma densidad de corriente.

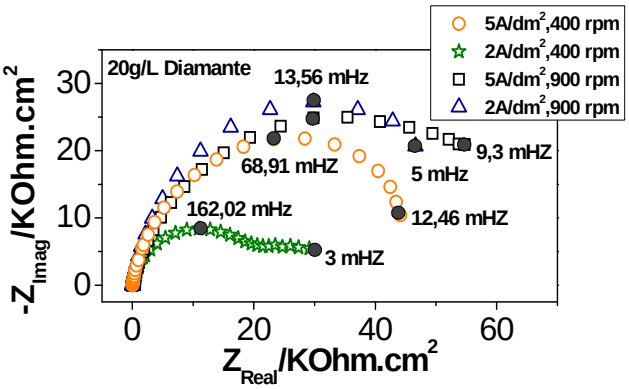

Figura 7. Diagramas de impedancia obtenidos a PCA en solución 0.5M de NaCl, para los recubrimientos de Ni-D electrodepositados a una concentración de 20 g/L de Diamante.

3.5. Evaluación de la Microdureza de los recubrimientos de Níquel y Ni-D:

Mediante un Microdurómetro Vickers, se aplicaron cargas de 25gf para los recubrimientos con espesores entre 14-16 µm y cargas de 50gf para los recubrimientos con espesores entre 39-41 µm. El espesor de los recubrimientos esta directamente relacionado con la densidad de corriente aplicada, es por eso que los espesores de los recubrimientos obtenidos a una misma

densidad de corriente, presentan valores similares (Tabla 4 y Figura 8).

i (A/dm^2)	Velocidad de rotación (rpm)	Concentración de Diamante (g/L)	Espesor del recubrimiento (µm)
2	400	10	14
5	400	10	40
2	900	10	15
5	900	10	40
2	900	20	14
5	900	20	39
2	400	20	15
5	400	20	39.5

Tabla 4. Espesor de los recubrimientos compuestos de Ni-D

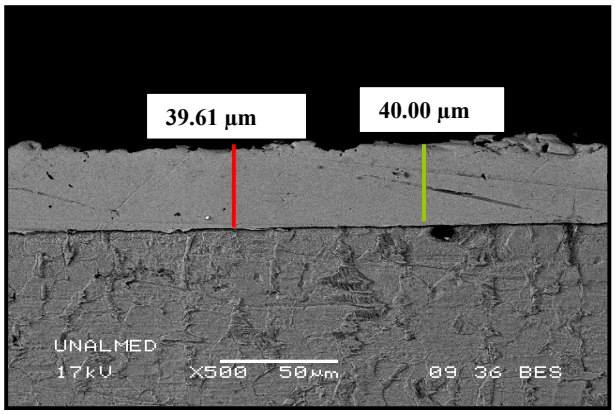

Figura 8. Imagen SEM en corte transversal de un recubrimiento de Ni-D, obtenido a 5 A/dm^2, 400 rpm y 20 g/L de Diamante.

Un recubrimiento de Níquel puro presenta una microdureza de aproximadamente 270 HV, mientras que para los recubrimientos de Ni-D este valor varia entre 473 y 927 HV, dependiendo de las condiciones de electrodeposición. Estos resultados muestran que la incorporación de nanopartículas de Diamante en la matriz de Níquel, mejora la dureza entre un 75 y 138% para los recubrimientos obtenidos a una concentración de Diamante en el baño de 10 g/L. Cuando la concentración de Diamante en el baño Watts aumenta a 20 g/L, el valor de la microdureza se incrementa hasta en un 243,3%. (Tabla 5 y Figura 9). Otros trabajos reportan valores de microdureza para este tipo de recubrimientos compuestos entre 540 y 650 HV, incorporando nanoparticulas con tamaños promedio entre 40 y 25 nm [10,11,13]

Muestra	Condiciones de electrodeposición
D1	Recubrimientos de Níquel puro
D11,D18	Ni-SiC obtenidos a 5 A/dm^2, 70g/L SiC, 900 y 400 rpm respectivamente.
D17, D12	Ni-SiC (2 A/dm^2, 70g/L SiC, 900 y 400 rpm)
D16, D13	Ni-SiC (2 A/dm^2, 20g/L SiC, 900 y 400 rpm)
D15, D14	Ni-SiC (5 A/dm^2, 20g/L SiC, 900 y 400 rpm)

Tabla 5. Nomenclatura para las diferentes condiciones de electrodeposición.

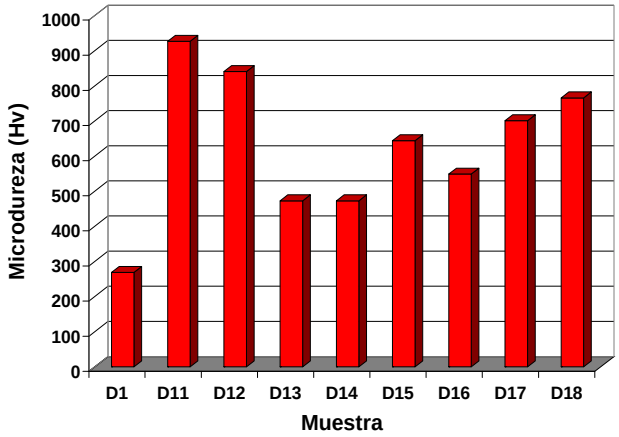

Figura 9. Microdureza de los recubrimientos compuestos de Ni-D

4. CONCLUSIONES

4.1. Los recubrimientos compuestos de Ni-D presentan mejor resistencia a la corrosión que los recubrimientos de Níquel puro, cuando son obtenidos a altas velocidades de rotación del electrodo y alta concentración de partículas en el baño.

4.2. La presencia de las nanopartículas en los recubrimientos de Níquel, mejora su microdureza hasta en un 243,3%.

4.3. La incorporación de nanopartículas de Diamante en la matriz de Níquel, tiene un efecto positivo sobre el proceso de electrodeposición, haciéndolo más eficiente.

4.4. El transporte de masa influye durante el proceso de electrodeposición de los recubrimientos compuestos Ni-D.

4.5. Las nanopartículas de Diamante cambian la morfología de los recubrimientos de Níquel, haciéndolos más compactos.

5. BIBLIOGRAFÍA

[1] I. Garcia, J. Fransaer, J. P. Celis. "Electrodeposition and sliding wear resistance of nickel composite coatings containing micron and submicron SiC particles", Surface Coatings and Technology, vol 148 p.p. 171-178, 2001.

[2] I.Garcia, A.Conde, G.Langelaan, J.Fransaer, J.P.Celis. "Improved corrosion resistance through microstructural modifications induced by codepositing SiC-particles with electrolytic nickel", Corrosion Science, vol 45 p.p. 1173-1189, 2003

[3] H. Wang, S. Yao, S. Matsumura**. "**Electrochemical preparation and characterization of Ni/SiC gradient deposit", Journal of Materials Processing Technology, vol 145, p.p. 299-302, (2004)

[4] L.Benea, P.L.Bonora, Borello, S.Martelli. "Wear corrosion properties of nano-structured SiC–nickel composite coatings obtained by electroplating", Wear, vol 249, p.p. 995-1003, 2000.

[5] L. Benea, P.L.Bonora, Borello, S.Martelli. "Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition", Solid State Ionics, vol 151, p.p 89–95, 2002.

[6] *ASTM Standard practice for preparation of low–carbon steel for electroplating,* ASTM Standard B183. 1997.

[7] *ISO Methods of determination of corrosion rates of standard specimens for the evaluation of corrosivity*, ISO Standard 9226.1986.

[8] B. Jönsson, S.Hongmark. "Hardness measurements of thin films". Thin solid films. Vol 114, p.p. 257-269, 1984.

[9] *ASTM Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials,* ASTM Standard E 384. 2005.

[10] L. Du, B. Xu, Sh. Dong, H. Yang, W. Tu. "Study of tribological characteristics and wear mechanism of nano-particle strengthened nickel-based composite coatings under abrasive contaminant lubrication", Wear, vol. 257, p.p. 1058–1063, 2004.

[11] L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, T. Xu . "Effects of nano-diamond particles on the structure and tribological property of Ni-matrix nanocomposite coatings", Materials Science and Engineering A, vol. 390, p.p. 313-318, 2005.

[12] M. Schelsinger, M. Paunovic. *Moden electroplating*. Cuarta edición. New York: Wiley, 2000, p 120

[13] W. Lee, S. Tang, K. Chung. "Effects of direct current and pulse-plating on the co-deposition of nickel and nanometer diamond powder", Surface and Coatings Technology, vol. 120–121, p.p. 607–611, 1999.

Agradecimientos: *Al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) y a la Universidad de Antioquia por el apoyo financiero.*