Caracterización mecánica y morfológica del recubrimiento en doble capa del Electroless Nickel sobre un acero AISI 1040

Cristian Eduardo Ávila Mendoza, Julián David Ruiz Guiza

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Mecánico

Director

Alberto David Pertúz Comas

PhD. Ingeniería Mecánica.

Codirector

Nelson Jesús Gomes Vieira

M.Sc. Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Esta tesis está dedicada principalmente a Dios por permitirme cumplir el sueño de ser INGENIERO MECÁNICO de la Universidad Industrial de Santander, siendo mi guía en todo el proceso, bendiciéndome y dándome fuerzas para continuar en cada etapa de este. A mi hermosa hija MARIANA AVILA VILLABONA, a quien amo con todas las fuerzas de mi corazón y quien desde su llegada ha llenado mi vida de felicidad, cariño y motivos de sobra para superarme cada día, siendo ella el motor fundamental para llevar a cabo y culminar con éxito este logro. A mis padres, quienes con su apoyo incondicional fueron determinantes para lograr este anhelado triunfo, llenando mi vida con valiosos consejos y guiándome en cada paso de mi formación tanto personal como profesional. Para ellos gracias infinitas por darme la vida y estar siempre a mi lado, los amo.

A mis hermanas que han vivido este proceso a mi lado siendo siempre una motivación para cumplir esta meta.

A mis tías Sandra y Martha quienes han estado siempre pendientes con su apoyo incondicional.

Finalmente, a todas aquellas personas que me han acompañado y han aportado ese granito de arena en este proceso, a Juliana González quien jugó un papel fundamental por su cooperación desinteresada, el apoyo y la motivación constante durante la realización de esta tesis.

A mi compañero de proyecto Julián Ruiz con quien hoy y después de mucho esfuerzo compartimos la dicha de ser Ingenieros Mecánicos.

Mil gracias a todos.

CHRISTIAN EDUARDO AVILA MENDOZA

Dedicatoria

Hoy es un día muy especial tanto para mí como para mi familia y por eso primeramente quiero dar gracias a Dios y a la Virgen María por haberme dado la oportunidad de cumplir el sueño de ser INGENIERO MECANICO de una de las mejores universidades del país, a mis padres que sin su amor y su apoyo tanto emocional como económico no hubiese podido culminar con este logro, este objetivo tan anhelado es tanto de ellos como mío, por eso mil y mil gracias, solo me queda decirles infinitas gracias y que los amo con todo mi corazón.

A mis hermanas y mi cuñado que siempre estuvieron pendiente de las cosas que tenía que hacer y entregar, sus regaños y llamados de atención me han servido para ser una mejor persona.

A mi prima casi hermana Lili que estuvo siempre pendiente con sus consejos y llamados de atención que sirvieron para fortalecer mi proceso de formación en la universidad y fuera de ella.

Al Negrito y a Carlín que formaron parte de este proceso desde el comienzo hasta el día de hoy, tanto en las buenas como en las no tan buenas, gracias por sus consejos y sus regaños porque me han servido para tomar mejores decisiones.

No puedo terminar este pequeño escrito sin mencionar a María, que ha sido una de las personas más especiales que he podido conocer en todos los aspectos, siempre con una sonrisa dando lo mejor de sí sin recibir nada a cambio.

Y al resto de grupo de los caletos, fueron tiempos muy buenos que ojalá con la ayuda de Dios se puedan volver a realizar.

A mi compañero de proyecto Cristian, agradecerle por estar presente y pendiente de las actividades que estaban pendientes por hacer y que gracias a esos esfuerzos hoy por fin podemos decir que somos Ingenieros Mecánicos.

Por último, agradecer a cada una de las personas que de alguna u otra forma estuvieron pendientes de este proceso que hoy concluye.

Gracias y mil gracias a todos ustedes.

JULIAN DAVID RUIZ GUIZA

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo desean expresar sus más sinceros agradecimientos a:

Al PhD Alberto David Pertuz Comas, director del proyecto de grado, por brindarnos la idea para la realización del proyecto, estar pendiente de los avances y aportes que sugirió para mejorar la calidad del libro presentado.

Al MSc. Nelson Jesús Gomes Vieria, codirector del proyecto por brindarnos información de cada uno de los procesos realizados y sus sugerencias en varios aspectos del proyecto de grado.

A la Sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander por permitirnos realizar en sus instalaciones los respectivos análisis para cada una de las muestras tratadas durante la realización de este trabajo.

A todos los docentes de la UIS, por el tiempo dedicado con nosotros, por cada una de sus enseñanzas y consejos pues nos han servido para ser mejores personas tanto ética como profesionalmente.

Finalmente, a la Universidad Industrial de Santander y a la Escuela de Ingeniería Mecánica por brindarnos los equipos necesarios para poder formarnos de una mejor manera y así llegar a ser egresados de una de las mejores universidades del país.

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 15

1. Objetivos 18

1.1 Objetivo general 18

1.2 Objetivos específicos 18

2. Marco teórico 19

2.1 Electroless Nickel 19

2.2 Origen de la técnica ‘’Electroless Nickel’’ 20

2.3 Aplicaciones a nivel industrial 21

2.4 Antecedentes 22

2.5 Efectos del recubrimiento según las condiciones aplicadas 22

2.6 Recubrimientos realizados con aleación Ni-P 23

2.7 Caracterización de recubrimientos Electroless Nickel 24

2.8 Referentes teóricos 25

2.8.1 Acero al carbono 1040. Propiedades de diseño 25

2.8.2 Aplicaciones 26

2.8.3 Propiedades mecánicas del acero 26

2.8.4 Tratamientos térmicos para las muestras recubiertas con Electroless Nickel 27

3. Pruebas que se realizaran 28

3.1 Microscopía Electrónica de barrido 28

3.2 Difracción de rayos x 30

3.3 Micro- indentación 31

3.4 Modelo matemático. 32

4. Metodología de investigación 34

4.1 Selección y procedimiento experimental 34

4.2 Recubrimiento de probetas 34

4.3 Tratamiento térmico 36

4.4 Corte y pulido de probetas 37

4.5 Pruebas realizadas 38

4.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 38

4.5.2 Difracción de rayos X (DRX) 38

4.5.3 Line Scan 39

4.5.4 Medición de propiedades mecánicas (Indentación) 39

4.5.5 Modelo matemático 40

5. Resultados y análisis de resultados 41

5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 41

5.2 Difracción de rayos X (DRX) 45

5.3 Line Scan 48

5.4 Medición de propiedades mecánicas (indentación) 52

5.5 modelo matemático 58

6. Conclusiones 63

Bibliografía 66

Apéndices 71

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1. Tabla propiedades mecánicas del acero 1040 26

Tabla 2. Tratamiento térmico del acero 1040 26

Tabla 3. Protocolos de tratamiento térmico para cada una de las muestras 34

Tabla 4. Composición de los baños químicos de recubrimiento. 35

Tabla 5. Tratamientos aplicados a las probetas 36

Tabla 6. Nivel de concentración de los elementos presentes en la muestra P-02 50

Tabla 7. Promedio de cada una de las dimensiones en las muestras 53

Tabla 8. Dureza compuesta obtenida a diferentes cargas de indentación para las probetas P-0, P-01 y P-02 55

Tabla 9. Dureza compuesta obtenida a diferentes cargas de indentación para las probetas P-03 y P-04 56

Tabla 10. Dureza del recubrimiento Ni-P (HS) obtenidas para los tres modelos. 58

Tabla 11. Dureza del recubrimiento Ni-P obtenidas para el modelo de Korsunsky 59

Tabla 12. Coeficiente de correlación para cada una de los modelos 61

Lista de figuras

Pág.

Figura 1. Reacción química del recubrimiento 20

Figura 2. Montaje del baño de recubrimiento Ni-P 20

Figura 3. Escala de tamaños capaces de ser visualizados con diferentes tipos de microscopio ... 28

Figura 4. Microscopio y esquema de funcionamiento 29

Figura 5. Comportamiento de los rayos sobre una superficie 30

Figura 6. Perfil de una huella producida por un indentador piramidal (durante y después de la aplicación de la carga) 31

Figura 7. Curva de carga - desplazamiento producido durante el contacto 32

Figura 8. Calentamiento de las probetas P-02 y P-04. 36

Figura 9. Calentamiento de la probeta P-03 37

Figura 10. Pulido tipo espejo muestra P-03 38

Figura 11. Vista superior de la muestra con un tamaño de imagen de 100 micrómetros 41

Figura 12. Vista frontal de la muestra con un tamaño de imagen de 500 micrómetros 41

Figura 13. Visualización micrografía del corte transversal que se realizó a la muestra P-03 de imagen de 100 micrómetros 42

Figura 14. Vista frontal de la muestra con un tamaño de imagen de 50 micrómetros 42

Figura 17. Dimensiones del espesor del recubrimiento visto desde el corte transversal para la muestra P-04 43

Figura 16. Identificación del recubrimiento para la muestra P-04 44

Figura 17. Identificación de las microgrietas del sustrato rellenas por el ENP en la muestra P-04 44

Figura 18. Difractograma para la muestra con recubrimiento sin tratamiento térmico (muestra P-01) 45
Figura 19. Difractograma de la muestra P-03 46
Figura 20. Difractograma general de la muestra P-02 47
Figura 21. Difractograma general de la muestra P-04 48
Figura 22. Representación de la muestra P-01 para la identificación de elementos 49
Figura 23. Nivel de concentración de los elementos presentes en la muestra P-01 49
Figura 24. Representación de la muestra P-02 para la identificación de elementos 50
Figura 25. Identificación de los elementos presentes en la muestra P-03 mediante la técnica Line Scan 51
Figura 26. Relación del porcentaje en peso vs la distancia recorrida 52
Figura 27. Representación de las dimensiones medidas en las muestras 53
Figura 28. Ecuación extraída de la norma ASTM E384 usada para realizar el cálculo de dureza 53
Figura 29. Huella formada por un indentador tipo vickers con una carga de 200 gf sobre la muestra P-04 54
Figura 30. Huella formada por un indentador tipo vickers con una carga de 50 gf en la muestra P-03 54
Figura 31. Curvas de dureza con respecto a la carga aplicada para cada una de las probetas 56
Figura 32. Variación de dureza con respecto a la carga aplicada (a). Dureza del sustrato; (b). Dureza probeta P-04. 57
Figura 33. Variación de dureza con respecto a la carga según el modelo de Korsusky para las probetas P-01 P-02 P-03 y P-04 60

Lista de apéndices

Pág.

Apéndice A. Hoja de especificaciones para la prueba de difracción de rayos X..... 71

Apéndice B. Difractograma por rangos del recubrimiento en la muestra P-02..... 73

Apéndice C. Difractograma del recubrimiento con tratamiento térmico de la muestra P-04..... 75

Apéndice D. Ficha técnica de las fases cristalinas presentes en la muestra P-02..... 77

Apéndice E. *Ficha técnica de las fases cristalinas presentes en la muestra P-04*..... 88

Apéndice F. Ecuaciones usadas para el cálculo de la dureza con sus respectivas cargas..... 91

Resumen

Título: Caracterización mecánica y morfológica del recubrimiento en doble capa del Electroless Níckel para un acero 1040 al carbono. *

Autores: Cristian Eduardo Ávila Mendoza y Julián David Ruiz Guiza**

Palabras clave: Electroless Nickel, EDX Mapping, micrografía, morfología, caracterización, indentación, acero 1040.

Descripción

A medida que avanzan los estudios realizados sobre los recubrimientos utilizados en los metales, se puede observar una notable mejoría en las propiedades mecánicas tales como resistencia al desgaste, vida útil, acabado superficial, anticorrosión, entre otras. Dentro del trabajo de investigación propuesto se desea estudiar la posible variación de las propiedades mecánicas y características morfológicas de las probetas de acero al carbono 1040 de geometría rectangular plana, especificadas respectivamente de la siguiente manera, (P-00) sin recubrimiento "sustrato base de acero 1040", (P-01) recubierta con ENP simple sin tratamiento térmico, (P-02) recubierta con ENP simple y tratamiento térmico respectivo, (P-03) y (P-04) recubiertas con ENP doble capa y tratamiento térmico respectivo. Los recubrimientos son realizados mediante la técnica Electroless Nickel (EN), con una aleación de Ni-P en doble capa que posee un porcentaje de fósforo (P) DEL 14%, dichas muestras han experimentado un respectivo tratamiento térmico modificando con ello su fase cristalina. Partiendo de lo mencionado anteriormente se realizará la caracterización morfológica de los recubrimientos mediante Microscopía Electrónica de barrido (SEM) (Ramírez, 2014) a nivel superficial y de un corte transversal, a su vez se realizará un análisis elemental mediante la técnica Line Scan (Altamirano, 2015), donde se podrá ver semicuantitativamente la distribución y los porcentajes de hierro, níquel y fósforo presentes en la muestra. En cuanto al análisis de las fases cristalinas formadas en el recubrimiento se llevará a cabo un estudio de difracción de rayos X (DRX) (Manrique, 2015) a nivel superficial para determinar dichas fases, por último, se realizarán pruebas de indentación (Meza, 2006) a cada una de las muestras después de un tratamiento previo de lijado y pulido, los resultados obtenidos se normalizarán mediante un modelo matemático que permitirá determinar la dureza de la película del recubrimiento (Prasanta, 2011).

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas, Escuela de Ingeniería mecánica, Director: Alberto David Pertúz Comas, Ingeniero mecánico, PhD. Codirector: Nelson Jesús Gomes Vieira Químico, M.Sc.

Abstract

Title: Mechanical and morphological characterization of double layer coating of Electroless nickel for a carbon 1040 steel*

Authors: Cristian Eduardo Ávila Mendoza y Julián David Ruiz Guiza**

Keywords: Electroless Nickel, EDX mapping, micrography, morphology, characterization, indentation, 1040 steel.

Description

As the studies carried out on the coatings used in metals progress, there is a notable improvement in mechanical properties such as wear resistance, service life, surface finish, and anti-corrosion, among others. Within the proposed research work it is desired to study the possible variation of the mechanical properties and morphological characteristics of the 1040 flat rectangular geometry carbon steel specimens, specified respectively as follows, (P0) without coating "1040 steel base substrate", (P-01) coated with single ENP without heat treatment, (P-02) coated with simple ENP and respective heat treatment, (P-03) and (P-04) coated with double layer ENP and respective heat treatment. The coatings are made using the Electroless Nickel (EN) technique, with a double-layer Ni-P alloy that has a phosphorus percentage (P) of 14%, these samples have undergone a respective heat treatment thereby modifying its crystalline phase. Based on the aforementioned, the morphological characterization of the coatings will be carried out by scanning electron microscopy (SEM) at the surface level and of a cross-section, in turn an elementary analysis will be carried out using the Line Scan technique. Where you can see semi-quantitatively the distribution and percentages of iron, nickel and phosphorus present in the sample. As for the analysis of the crystalline phases formed in the coating, an X-ray diffraction study (DRX) will be carried out at the surface level to determine these phases, finally indentation tests will be carried out to each of the samples after a previous sanding and polishing treatment, the results obtained will be normalized by means of a mathematical model that will allow determining the hardness of the coating film.

* Degree Work

** Faculty of Physical-Mechanical Engineering, School of Mechanical Engineering, Director: Alberto David Pertúz Comas, Mechanical Engineer, PhD. Co-director: Nelson Jesús Gomes Vieira, Chemist, M.Sc.

Abreviaturas y símbolos

A_p: Constante usada en el modelo matemático

B_p: Constante

C_p: Constante

H_F: Dureza de la película presente en la muestra.

H_s: Dureza del sustrato

BSE: Electrones retrodispersados

BSED: Electrón detector para observar variación de composición.

C: Carbono

Cr: Cromo

Cu: Cobre

D: Diagonal de la huella marcada por el indentador

DRX: Difracción de rayos X

EN: Electroless Níquel

ENP: Electroless Nickel

ETD: Electrón detector para observar morfología

f: Función que depende del espesor del recubrimiento y la diagonal generada por el indentador.

gf: Gramo-fuerza

Gpa: Gigapascales

h: Profundidad de la huella

Hc: Valor de la dureza combinada

Hg: Mercurio

Kv: Kilovatios

m: Pendiente de la regresión lineal aplicada en el modelo matemático

Mn: Manganeso

Mo: Molibdeno

Ni: Níquel

Ni3P: Fosfuro de Níquel

Ni-P: Níquel-Fósforo

P: Fósforo

P-01: Probeta 1

P-02: Probeta 2

P-03: Probeta 3

P-04: Probeta 4

PH: Potencial de Hidrógeno.

PMMA: Portamuestras de polimetalcrilato

R-x: Rayos x

S: Azufre

SE: Electrones secundarios

SEM: Microscopía y electrónica de barrido

Si: Silicio

T: Temperatura

t: Espesor del recubrimiento

ʎ: Longitud de onda

Zrv: Capas finas de indentación

Φ: Ángulo de inclinación del indentador

Introducción

A lo largo de los años, ha ido avanzando la tecnología y con ella, los diferentes estudios realizados en pro del descubrimiento de características especiales y propias de algunos materiales y su implementación. De acuerdo con lo anterior, resulta necesario utilizar materiales que satisfagan las necesidades de los procesos que se lleven a cabo, es decir, que cumplan con todos los requerimientos exigidos para terminarlo exitosamente. En este sentido, la mayoría de las investigaciones, estudios y trabajos que han estado orientadas en el campo de los materiales se han dedicado a contribuir en la búsqueda de características que mejoren notablemente la resistencia al desgaste, tengan más duración en el tiempo, mayor anticorrosión y que sus precios sean más bajos o económicos.

Los estudios y avances que se han efectuado en relación con los recubrimientos metálicos han generado mayores oportunidades de implementación y se han convertido en buenas alternativas en el campo de los materiales, ya que, ayudan al material cuando este se somete a altos niveles de temperatura, corrosión y desgaste. Por esta razón es de gran importancia este tipo de aportes y descubrimientos, pues, estos tipos de materiales son utilizados en diversos campos a nivel industrial como por ejemplo en la electrónica, petroquímica, en sistemas para la generación de energía eléctrica, turbinas, pistones y cilindros, herramientas entre otras usados en distintas máquinas que son afectadas constantemente por la corrosión y el desgaste (Tristancho, 2015).

La electrodeposición de níquel sobre una superficie que puede ser metálica o no metálica se hace con el fin de proteger las piezas y mejorar algunas propiedades. Esto se debe a que el níquel cuenta con buenas propiedades de anticorrosión y excelente resistencia al desgaste. Por este motivo se hace tan importante el estudio realizado en esta investigación ya que la aleación de níquel

fósforo presente en los recubrimientos ofrece mayor resistencia a la corrosión, durabilidad y dureza en comparación con un recubrimiento de níquel puro.

Así pues, estos recubrimientos de níquel-fosforo son esenciales, debido a que el material presenta notable mejora en sus propiedades, como una elevada resistencia a la corrosión en diferentes medios tanto ácidos, básicos y salinos, entre otras características importantes a nivel industrial que gracias a los estudios realizados podrían ser determinadas y que permitirán tener una mejor proyección de su aplicación a nivel industrial.

Siempre se ha tenido la necesidad de dominar el medio que nos rodea a través del descubrimiento y conocimiento de los materiales que la naturaleza nos ofrece y de esta manera encaminar el desarrollo con base a estos conocimientos obtenidos para transformar materiales y fabricar herramientas que nos ayuden a desempeñar las labores diarias.

Es por este motivo que se realizará este estudio sobre el recubrimiento Electroless Níckel o Níquel fosforado, el cual forma parte de un proceso comercial bien conocido de mejoramiento de sustratos metálicos, que ha encontrado numerosas aplicaciones en muchos campos debido a sus excelentes propiedades tales como resistencia a la corrosión y al desgaste, buena lubricidad, alta dureza y ductilidad aceptable.

La caracterización del recubrimiento en doble capa de Electroless Nickel nos permitirá conocer, a través de diferentes técnicas de caracterización, aspectos como la morfología, composición de fases cristalinas y el comportamiento mecánico, esto con el fin de determinar que mejoras se pueden introducir al uso actual del recubrimiento obteniendo una mejor proyección de su aplicación a nivel industrial.

Estas propiedades están sujetas a varios factores entre ellos el contenido de porcentaje en peso del fosforo en el recubrimiento y el tipo de tratamiento térmico que se le aplica, siendo estos

dos parámetros determinantes en propiedades como la dureza, la adherencia, la resistencia a la corrosión, la flexibilidad del material, entre otras.

En nuestro caso el porcentaje de fosforo tendrá un valor fijo, que es alrededor del 14% y analizaremos el cambio en las propiedades mediante variaciones en el tratamiento térmico, específicamente en las temperaturas y tiempos de tratamiento, así como las diferencias entre las propiedades adquiridas al aplicar un recubrimiento de doble capa con respecto al recubrimiento simple.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Caracterizar el recubrimiento Electroless Nickel de doble capa sobre un acero AISI 1040 y comparar sus propiedades tribológicas con respecto al recubrimiento de capa simple.

1.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar morfológicamente los recubrimientos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX).
2. Analizar la distribución de los elementos constituyentes a lo largo de la superficie estudiada mediante la técnica Line Scan
3. Determinar las fases cristalinas formadas en el recubrimiento usando la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX).
4. Ejecutar ensayos de dureza mediante la técnica de microindentación Vickers bajo las normas ASTM B733 y ASTM E384.
5. Validar los resultados de los ensayos de dureza tanto para la capa simple como para la capa doble a nivel superficial utilizando modelos matemáticos propuestos para estos casos.

2. Marco teórico

2.1 Electroless Nickel

A la hora de implementar la técnica Electroless Nickel se lleva a cabo un único proceso, en el cual, para obtener características distintas en el recubrimiento es importante cambiar o variar las condiciones establecidas en dicho proceso. La técnica Electroless Nickel (deposición química no electrolítica) es un método autocatalítico, que consiste en la reducción de iones metálicos en solución y la deposición de una película de espesor específico, todo esto en ausencia de una fuente externa de corriente eléctrica. La película resultante es un codepósito formado por el metal y un elemento no metálico proveniente del agente reductor empleado (Gomes N. A.-V.-C., 2019).

El Electroless Nickel se utiliza normalmente como tratamiento para mejorar el desempeño de acero al carbono en ambientes medianamente húmedos o corrosivos, así como en situaciones de desgaste o fricción. Este tratamiento se puede aplicar en piezas de aluminio y acero al carbón, incluso en el interior de tubos y en superficies de difícil acceso, la uniformidad del depósito de Níquel en las piezas es una de sus virtudes (Gomes, 2019).

Dentro de este proceso se pueden obtener tres tipos de recubrimientos que van a depender de la cantidad de fósforo (P) que haya sido depositado en la muestra, estos son:

1. De bajo contenido en fósforo (2-5 %)
2. De medio contenido en fósforo (6-9 %)
3. De alto contenido en fósforo (> 10%)

Las propiedades de los recubrimientos varían según el porcentaje de fósforo que está presente en la aleación.

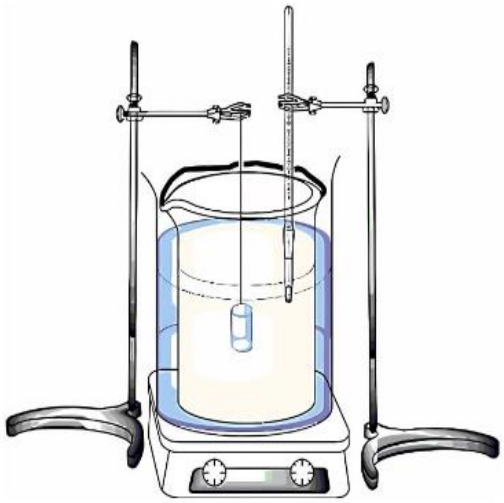
Figura 1. *Reacción química del recubrimiento*

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + H_2O \xrightarrow[\text{surface}]{\text{catalytic active}} Ni + 2H^+ + H(HPO_3)^- \quad [1]$$

$$HPO_2^- + H_2O \xrightarrow[\text{surface}]{\text{catalytic active}} H(HPO_3)^- + 1/2H_2 \quad [2]$$

El montaje del sistema para realizar el recubrimiento de la muestra de acero al carbono se presenta a continuación:

Figura 2. *Montaje del baño de recubrimiento Ni-P*



Este procedimiento consiste en la inserción de las muestras en un baño de recubrimiento con sus correspondientes temperaturas para luego poder realizar el tratamiento térmico.

2.2 Origen de la técnica ‘’Electroless Nickel’’

Inicialmente, G. Bird en el año 1837 describió los electro-depósitos de níquel por primera vez, cuando electrolizó una solución con sulfato y cloruro de níquel por unas cuantas horas en un

electrodo de platino y obtuvo un depósito de cristales de níquel (Hernández D. U., 2013). Ahora bien, para entender la historia de los recubrimientos níquel, es importante resaltar cómo se descubrió el concepto de recubrimiento, debido a que, nace probablemente cuando se observa la anatomía de tres seres vivos, en donde el recubrimiento que los aísla del medio ambiente está conformado por la piel, pues, es la que protege al organismo de los animales de cualquier factor externo. En este sentido, la primera aleación fue obtenida en el año 1845 por el químico francés Adolphe Wurtz, cuando realizaba sus estudios sobre la reducción del Níquel con ácido hipofosforoso, pues además de esto, experimentaba con el hipofosfito de sodio, el cual, generaba una solución oscura, específicamente un polvo negro, que más adelante descubrirían que era una aleación de níquel con fósforo (Hernández D. U., 2013).

Años después, exactamente en 1944, Brenner y Riddell observaron que cuando utilizaban en sus estudios el hipofosfito de sodio en un baño, se obtienen espesores mayores y fue ahí como descubrieron que no hacía falta corriente eléctrica para que se depositara parte de la solución en cualquier superficie. En este proceso, solo se necesitaba sumergir la pieza metálica en un baño de NiCl. Esto facilitó que Brenner propusiera el mecanismo para la formación de la aleación de níquel-fósforo en donde se origina una reducción de iones directa. Dicho mecanismo actualmente ha sido modificado y sigue en proceso de estudio (Hernández D. U., 2013)[10].

2.3 Aplicaciones a nivel industrial

La técnica Electroless Nickel brinda a la industria en general una tecnología muy amplia, confiable y útil a la hora de cumplir a cabalidad con las funciones y los parámetros requeridos en las diferentes aplicaciones encontradas actualmente. En este sentido, es importante aclarar que es utilizada industrialmente en piezas nuevas o usadas, específicamente en las piezas usadas con el

fin de modificar sus dimensiones, las cuales, han sido alteradas por desgaste, uso o errores en el mecanizado de estas. Adicionalmente, corrige los daños que se han generado en el proceso ocasionados por algunos golpes o desprendimientos. Y en general, es una solución bastante eficaz, puesto que, es aplicada con el fin de ofrecer una alta protección de cualquier metal o aleación que esté expuesta al desgaste, la corrosión y la erosión en cierto proceso (Gomes N. A.-V.-C., 2019).

Por su parte, la electrodeposición a lo largo de los años ha sido aplicada en muchos sectores como el automotriz, eléctrico, metalúrgico, aeronáutico, ya que permite obtener mejoras tanto en la pureza como en las propiedades de los depósitos (Hernández D. U., 2013).

2.4 Antecedentes

A partir de la búsqueda orientada por palabras claves como caracterización, recubrimiento Electroless Nickel y propiedades tribológicas en relación con el recubrimiento Ni-P (Gomes, 2019), se han analizado cuatro (4) artículos de investigación encontrados en bases de datos como las adscritas a la Universidad Industrial de Santander, CIDETEQ, redalyc, LAReferencia, entre otras. En este sentido, se intentará abordar las investigaciones que hayan sido realizadas en los últimos años, específicamente entre los años 2007 hasta el 2018.

2.5 Efectos del recubrimiento según las condiciones aplicadas

En el año 2007, se efectuó un trabajo de investigación relacionado con Electroless Nickel *‘’Deposición Electroless de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión’’* Para la obtención de resultado, se prepararon recubrimientos Ni-

P Por tecnología auto catalítica (Electroless) y se estudió la morfología y capacidad anticorrosiva en función del contenido de fósforo, ya que, su finalidad era obtener recubrimientos con diferentes concentraciones de fósforo, con dos grados de acidez, pH básico y pH ácido (Dominguez, 2017).

Respecto a los resultados, se puede observar que para cada uno de los grados de acidez se tienen aspectos diferentes en el recubrimiento, liso en el medio ácido y nodular en el medio básico. También se obtuvo mediante medidas de polarización que hubo mayor protección y/o capacidad anticorrosiva en los recubrimientos con más concentración de fósforo que los otros. El contenido de fósforo de los recubrimientos Ni-P se puede controlar mediante la variación de las condiciones de ensayo. Adicionalmente, no se observó el efecto esperado en relación con la teoría, pues se formaron capas con un depósito liso gracias al pH y la temperatura. En relación con la estabilidad de los baños, se puede concluir que es esencial un control de las condiciones de operación, en este caso, la temperatura, debido a que, es definitiva en la operación pues con un sobrecalentamiento mayor a 4 o 5ºC con respecto al límite establecido puede ocasionar un recubrimiento descontrolado.

2.6 Recubrimientos realizados con aleación Ni-P

Ahora bien, en el año 2013 se llevó a cabo estudio llamado *''ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Ni-P''*, el cual, tenía como finalidad obtener depósitos de Ni-P mediante la aplicación de corriente directa con contenidos de fósforo controlados. Para ello, se procedió a realizar un estudio volatamperometrico de los iones en solución (Ni2+, H3PO3, H+) utilizando un potenciostato/galvanostato (BioLogicSP-150)

mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría lineal y técnicas de inversión de potenciales (Dominguez, 2017).

De acuerdo con lo anterior, se puede concluir que la aleación de Ni-P los resultados indican que el electro depósito de la aleación de Ni-P se debe a una reacción química que se presenta en la superficie del electrodo debido a la presencia de un intermediario (PH3) el cual se forma de manera electroquímica y que reacciona con el níquel en solución para generar la aleación. Para el estudio del efecto del tratamiento térmico se observó mediante microscopía de fuerza atómica y difracción de rayos X que un tratamiento térmico hasta 500°C precipita una fase intermetálica de fosfuro de níquel (Ni3P) de elevada dureza y al aumentar aún más la temperatura se va disminuyendo la dureza y se va volviendo quebradiza, lo que hace que se tenga que controlar la temperatura la evitar que se fragilice el recubrimiento. En este sentido, se encontró que los mejores resultados de las soluciones en orden descendente fueron; el Cloruro de Sodio con 2M, Cloruro de níquel (O75M), Sulfato de níquel (0.65M), ácido bórico con (0.15M) y el ácido fosforoso con (0.1M), todas tratadas a 500 °C por una hora puesto que, poseen las mejores propiedades de dureza y resistencia al desgaste (Dominguez, 2017).

2.7 Caracterización de recubrimientos Electroless Nickel

En el año 2018, se realizó un estudio denominado *''Caracterización por microscopía electrónica de barrido del recubrimiento no electrolítico de níquel (Electroless Nickel) sobre piezas de hierro boronizado''* (Gomes N. A.-V.-C., 2019). El objetivo principal de este proyecto fue determinar la factibilidad en el uso del recubrimiento llamado Electroless Nickel, en el reforzamiento anticorrosivo de piezas boronizadas, las cuales, pueden presentar grietas a la hora de ser utilizadas.

En primer lugar, se emplearon muestras industriales de tubería de acero al carbono J55 boronizado, todo esto, basado en el proceso EndurAlloyMR) (Gomez, 2019). Seguidamente, se recubrieron y se trataron térmicamente las probetas para luego realizar la caracterización morfológica por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB) (Ramírez, 2014). Por su parte, la distribución de la zona de contacto entre el recubrimiento y el compuesto intermetálico fue ejecutada mediante la técnica EDX-Mapping, y la zona de difusión se determinó empleando la técnica EDX-LineScan (Altamirano, 2015).

Los resultados del estudio y de la caracterización previamente realizada permitieron constatar que realmente existe una zona de difusión de aproximadamente 5 μm entre el recubrimiento y el compuesto metálico, lo que hace que tenga una buena adherencia y mayor eficiencia en el cubrimiento de microgrietas y protección anticorrosiva de piezas boronizadas.

2.8 Referentes teóricos

2.8.1 Acero al carbono 1040. Propiedades de diseño. El acero es una aleación de hierro y carbono que es básicamente hierro altamente refinado. Se emplea cuando se necesitan propiedades mecánicas relativamente elevadas, se trabaja bien y puede templarse hasta el núcleo, conveniente para piezas forjadas medianas y pequeñas y las propiedades obtenidas del medio de tratamiento térmico aplicado, de la forma y el tamaño de las piezas. Este acero es clasificado como un acero dulce o de bajo contenido de carbono ya que su contenido oscila entre un 0.25 y un 0.4 % de contenido de carbono (BRITO, 2008).

2.8.2 Aplicaciones. Dentro de las aplicaciones más comunes se tiene:

- Palancas de frenos
- Pernos
- Bielas
- Chavetas
- Tornillos
- Cigüeñales
- Engranajes

Tabla 1. *Tabla propiedades mecánicas del acero 1040*

PROPIEDADES MECÁNICAS			
	D<16mm	D=17-40 mm	D>41 mm
Sy (N/mm2)	460	400	350
Sut (N/mm2)	650-800	630-780	60-750
Elongación	16%	18%	19%

Nota: Full mecánica 2014

Tabla 2. *Tratamiento térmico del acero 1040*

TRATAMIENTO TÉRMICO DEL MATERIAL				
TRATAMIENTO	TEMPERATURA °C	MEDIO DE ENFRIAMIENTO	DUREZA	
			RC	HBN
NORMALIZADO	870 -- 890	AIRE		190 (Max)
RECOCIDO	840 -- 860	HORNO		170 (Max)
TEMPLE	830 -- 850	AGUA	58 (Max)	
REVENIDO	200 -- 620		52 (Max)	228 (Max)
CEMENTACIÓN				

Nota: Aceros especiales e inoxidables SUMINDU

2.8.3 Propiedades mecánicas del acero. El comportamiento mecánico de un material es el reflejo de la relación entre su respuesta o deformación ante una fuerza o carga aplicada. Dentro de las

principales propiedades a analizar se tiene el límite de resistencia, límite de fluencia, alargamiento y dureza (Victoria González, 2005).

2.8.4 Tratamientos térmicos para las muestras recubiertas con Electroless Nickel. Los tratamientos térmicos aplicados a las piezas recubiertas se hacen con el fin de obtener mejores propiedades en el material como las que serán mencionadas a continuación (Hernández J. C., 2012):

- Resistencia a la corrosión
- Resistencia al desgaste
- Aumentar la dureza
- Disminuir los coeficientes de fricción
- Facilitar la soldadura

Y en consecuencia presentan las siguientes ventajas:

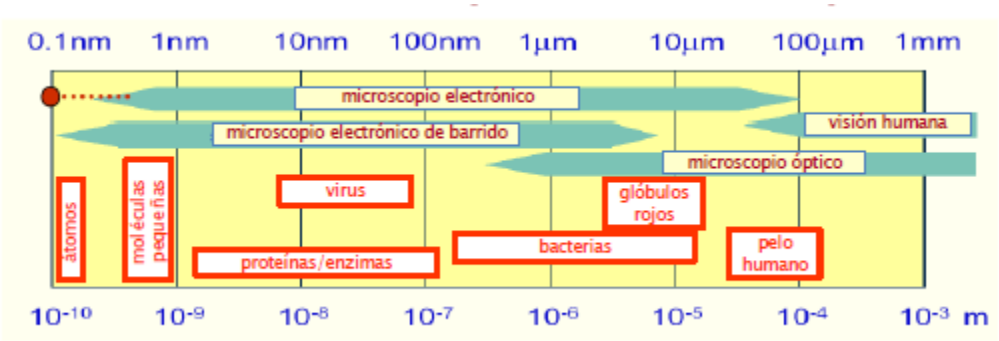
- Aumenta la vida útil de las piezas
- Permite el uso de materiales más corrientes en lugar de materiales más caros.
- Mayor lubricidad
- Mayor adherencia

3. Pruebas a realizar

3.1 Microscopía Electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas en ingles SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de esta para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes (INFRARED, 2020).

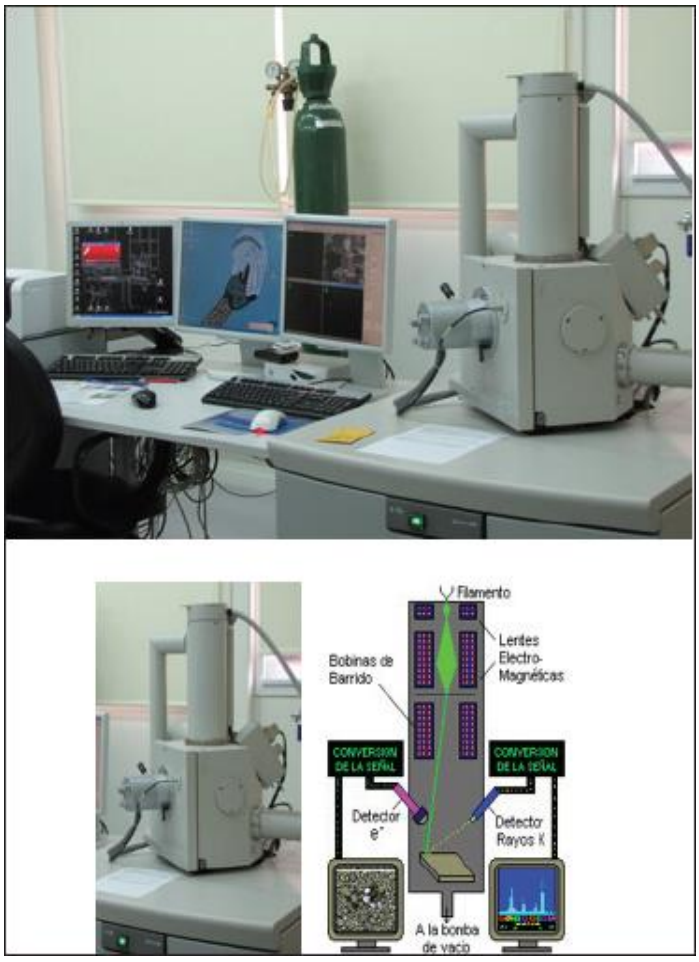
Figura 3. *Escala de tamaños capaces de ser visualizados con diferentes tipos de microscopio*



Todos los microscopios electrónicos de barrido constan de un canon electrónico en una columna de alto vacío, del orden de 10-5 mm de Hg, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía (5 – 30 kV). Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada (Ipohorski, 2013).

Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra, que son procesadas y visualizadas en el sistema final de observación (monitor o pantalla de computadora). El canon electrónico es el primer componente de la columna del microscopio y es el que produce el haz de electrones. Consta de un filamento emisor de electrones que son luego acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable entre unos 5 y 30 kV (Ipohorski, 2013).

Figura 4. *Microscopio y esquema de funcionamiento*



3.2 Difracción de rayos x

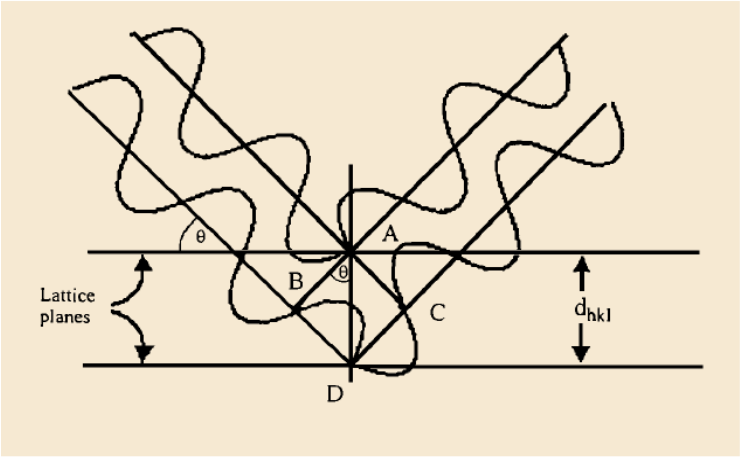
La interacción de los rayos X con la materia esencialmente ocurre mediante dos procesos (Politécnica, 2020):

a) Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía, constituyen la radiación dispersada exactamente con la misma λ que la radiación incidente (es la que origina el fenómeno de la difracción).

b) Los fotones pueden sufrir una serie de choques inelásticos al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la T de la muestra o da lugar al fenómeno de fluorescencia.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos dispersados que se refuerzan mutuamente. La difracción es, por tanto, esencialmente un fenómeno de dispersión. Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados (Politécnica, 2020).

Figura 5. *Comportamiento de los rayos sobre una superficie*



3.3 Micro- indentación

La micro-indentación es una técnica versátil que se utiliza para estudiar las propiedades mecánicas de las películas delgadas sobre el sustrato. La técnica de nano indentación con detección de profundidad proporciona un registro continuo de la variación de la carga de indentación con la profundidad de penetración en el espécimen y esta técnica tiene una alta resolución incluso en la escala de carga baja. Actualmente, se está aplicando la técnica de nano-sangría para determinar la dureza y el módulo de Young. Este artículo caracteriza las propiedades mecánicas de las películas de polímero ultrafino y su aplicación (Lucchini, 2009).

El ensayo de indentación, consiste en presionar un indentador sobre la superficie dejando una impresión sobre el material como se muestra en la figura 6. Dependiendo de la carga máxima aplicada y de la geometría de la huella dejada se puede obtener el valor de la dureza que no es más que la presión de contacto media durante la carga máxima, esto equivale a definirla como la resistencia de un material a ser deformado permanentemente. Hoy en día uno de los indentadores más utilizado es el tipo Vickers (Lucchini, 2009).

Figura 6. *Perfil de una huella producida por un indentador piramidal (durante y después de la aplicación de la carga)*

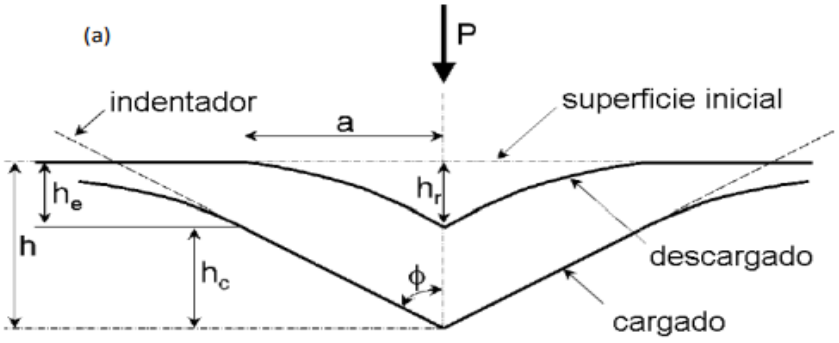
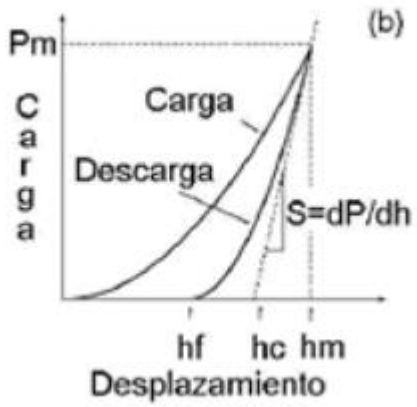


Figura 7. *Curva de carga - desplazamiento producido durante el contacto*



3.4 Modelo Matemático.

Es un modelo en el cual se utilizan una serie de fórmulas matemáticas o ecuaciones con las cuales se representa la relación entre algunas variables, parámetros y restricciones específicas que varían según el objetivo buscado por el autor y lo que este quiere demostrar de manera simplificada.

Para el desarrollo de este trabajo serán utilizados tres modelos matemáticos con los cuales se obtendrán los valores de dureza de la película en cada una de las probetas para luego compararlos entre sí. Para ello se utilizarán los datos obtenidos en los ensayos mecánicos de indentación. Dentro de los tres modelos propuestos encontramos:

El primer modelo propuesto por (Tuck et al, 2001), los cuales proponen el modelo de la siguiente manera.

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k \cdot Z_r^{\,x}} \quad (1)$$

$$Z_r = \frac{h}{t} \quad (2)$$

Donde Hc: dureza del compuesto; Hs: dureza del sustrato; Hf: dureza de la película; k y x representan una dureza adimensional, un parámetro de transición y un exponente de potencia, que dependen del modo de deformación y la geometría.

El segundo modelo propuesto por (Puchi-Cabrera, 2002), donde postula el modelo de la dureza de la siguiente manera.

$$H_c = H_s + (H_f - H_s) \cdot \exp(-k \cdot Z_r^{n}) \quad (3)$$

$$Z_r = \frac{h}{t} \quad (4)$$

Donde k y n representan parámetros materiales que caracterizan el cambio de dureza.

El tercer modelo propuesto por (Korsunsky et al, 1998), donde postulan la dureza de la siguiente manera.

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k + Z_r^{2}} \quad (5)$$

$$Z_r = \frac{h}{t} \quad (6)$$

Dónde: Hc: dureza del compuesto; d: promedio de las diagonales; Hs: dureza del sustrato; Hf: dureza de la película; t: espesor del recubrimiento; y k un parámetro que describe la geometría de penetración del indentador.

4. Metodología de investigación

4.1 Selección y procedimiento experimental

Para el desarrollo de este proyecto se utilizaron 5 probetas de acero al carbono AISI 1040, cuyas propiedades mecánicas se muestran en la tabla 1, dichas probetas presentan una geometría rectangular plana con las siguientes dimensiones: 2,5 cm x 2 cm con un espesor de 0,5 cm, de las cuales 4 fueron recubiertas con Electroless Nickel-Phosphurous (ENP) y tratadas térmicamente como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 3. *Protocolos de tratamiento térmico para cada una de las muestras*

Muestra	Protocolo de tratamiento térmico
P-00	Muestra patrón , sin recubrimiento ni tratamiento térmico
P-01	Capa Simple: No se realizó ningún tratamiento térmico.
P-02	Capa Simple: 400 °C/1h → 200°C/5h → 400 °C/1h
P-03	Doble capa: → 1^{era} capa 400°C/1h → 2da capa 200 °C/ 5h
P-04	Doble capa: → 1^{era} capa 200°C/5h → 2da capa 200 °C/ 5h → 400°C/1h

4.2 Recubrimiento de probetas

A cada una de las probetas se le realizó un tratamiento previo de desengrase y un decapado ácido, para eliminar cualquier impureza u óxido de la superficie. Adicionalmente, se llevó a cabo una activación ácida para preparar la superficie del metal para la deposición química.

- Desengrase N° 1. Se sumergió el monolito durante 24 horas en acetona. Luego se retiró y se dejó secar al aire por cinco minutos.

- Desengrase N° 2. Se sumergió el monolito en una solución desengrasante que constó de 10 g l-1 de carbonato de sodio y 5 g l-1 de fosfato trisódico, a una temperatura de 85 °C por 5 minutos. Luego se retiró del baño de desengrase y se enjuagó con agua destilada.
- Decapado. Se sumergió el monolito en una solución de ácido nítrico al 15 %p/p por 15 minutos para los monolitos de aluminio y 2 minutos para los monolitos de cobre. Luego se retiró del baño y se enjuagó con agua destilada
- Activación superficial. Se sumergió el monolito en una solución de ácido sulfúrico al 15 %p/p, a una temperatura de 60 °C por 40 segundos. Luego se retiró del baño de activación y se enjuagó con agua destilada.

Una vez desengrasada y activada la superficie, se procedió a sumergir las piezas inmediatamente en el baño de deposición química que tuvo una composición de acuerdo con la relación de níquel y fósforo que se desee obtener. Para ello, se partió de la relación de sulfato de níquel / hipofosfito de sodio reportada por Sha y colaboradores [22]. La composición base fue optimizada empleando buffers específicos para mantener un pH estable durante el desarrollo de la deposición, los cuales fueron obtenidos en un estudio previo al presente trabajo. En la tabla 4 se detalla la composición de cada uno de los baños empleados. La temperatura de trabajo fue de 90°C y los recubrimientos fueron realizados en tiempos de 8 horas continuas. Aquellas probetas en las cuales se les realizó una capa de recubrimiento doble, las condiciones empleadas fueron las mismas que las descritas para la primera capa.

Tabla 4. Composición de los baños químicos de recubrimiento.

	Constituyentes del baño			
	Sulfato de níquel ($g\ l^{-1}$)	Hipofosfito de sodio ($g\ l^{-1}$)	Ácido propiónico ($g\ l^{-1}$)	Dodecilsulfato sódico (SDS) ($g\ l^{-1}$)
Baño Ácido (pH 4-5)	40	25	5	0,5

4.3 Tratamiento térmico

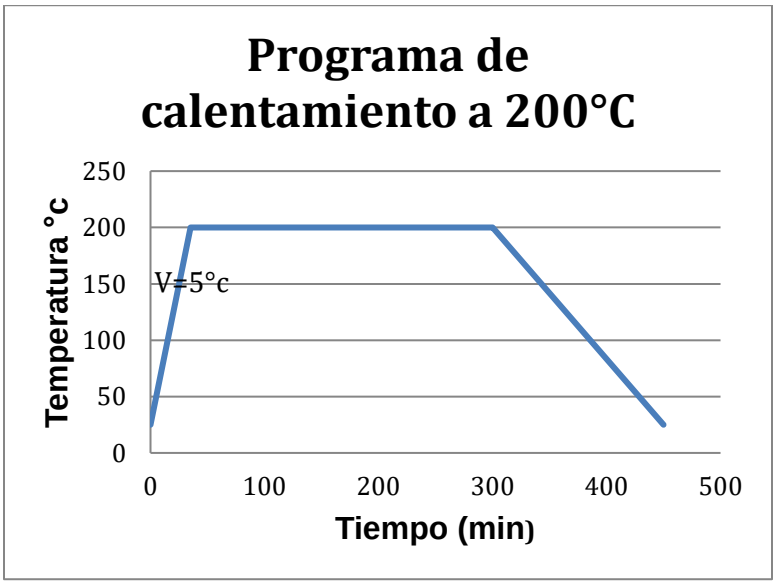
Los tratamientos térmicos de las probetas fueron realizados a presión atmosférica y en aire, usando un horno de calentamiento tipo mufla y los protocolos de calentamiento específicos señalados en la tabla 5.

Tabla 5. *Tratamientos aplicados a las probetas*

Muestra	Tipo de tratamiento
P-00	Patrón de metal base sin recubrimiento. No tiene tratamiento térmico
P-01	Metal base con un recubrimiento y sin tratamiento térmico
P-02	Metal base con un recubrimiento y tratamiento térmico a 200 °C por 5 h y 400 °C por una hora
P-03	Metal base con un primer recubrimiento tratado térmicamente a 400 °C por 1 hr y un segundo recubrimiento con un tratamiento a 200 °C por 5 hr
P-04	Metal base con un primer recubrimiento tratado térmicamente a 200 °C por 5 hr y un segundo recubrimiento con un tratamiento a 200 °C por 5 hr y luego a 400 °C por 1 hr

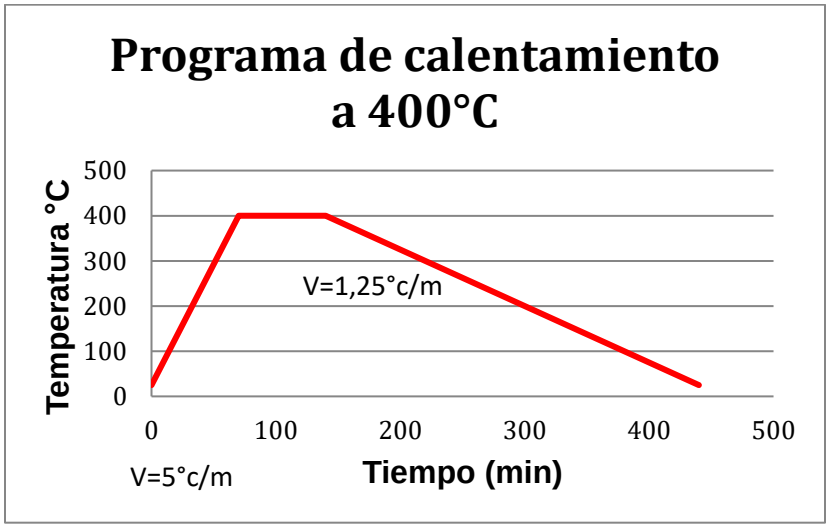
En la gráfica se puede apreciar el programa de calentamiento realizado para las muestras P-02 y P-04 donde la temperatura de calentamiento es igual para la primera etapa, con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 5°C/ min y 1,25°C respectivamente.

Figura 8. *Calentamiento de las probetas P-02 y P-04.*



Para el siguiente sistema de calentamiento que es el aplicado inicialmente a la muestra P-03 se realiza a 400°C durante un tiempo de una hora y se deja enfriar hasta llegar a la temperatura ambiente (25°C), este programa fue realizado con una velocidad de calentamiento y de enfriamiento de 5°C/min y 1,25°C/min respectivamente.

Figura 9. *Calentamiento de la probeta P-03*

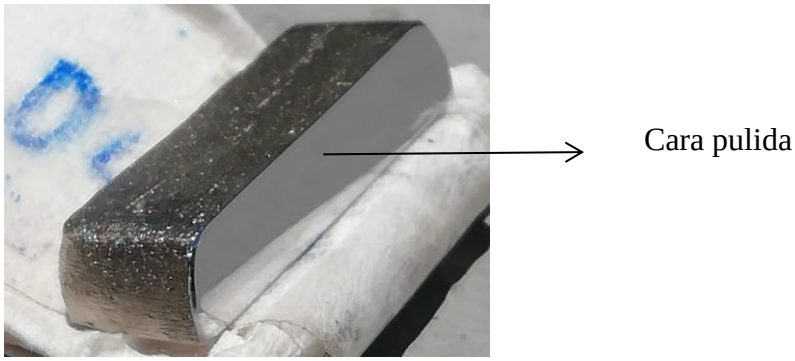


4.4 Corte y pulido de probetas

Para realizar el corte de las piezas se hizo uso de una tronzadora que cuenta con un disco con incrustaciones de diamante y a su vez un baño de taladrina que actúa como refrigerante para evitar el calentamiento de estas. El corte realizado fue de tipo transversal, una vez obtenidos estos cortes se procede a desbastarlos de tal manera que las caras quedaran planas. El desbaste de dicha sección se realizó aumentando progresivamente el tamaño de las lijas hasta llegar a una de 2000 teniendo en cuenta que la presión ejercida no fuese demasiado elevada para producir distorsiones que afectaran el recubrimiento o temperaturas demasiado elevadas en la superficie, finalmente se realizó un pulido tipo espejo utilizando la pulidora automática BUEHLER MetaServ™ 250

GRINDER-POLISHER que posee paños giratorios en los cuales se vierte alúmina para obtener el pulido requerido y así realizar el estudio de la difusión del recubrimiento ENP en el sustrato.

Figura 10. *Pulido tipo espejo muestra P-03*



4.5 Pruebas realizadas

4.5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM). Para realizar esta prueba se colocaron cada una de las muestras sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón, las imágenes fueron tomadas en el laboratorio de microscopía ubicado en la Sede Guatiguará de la UIS, mediante un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650** con un voltaje de aceleración de 15 Kv, examinando la variación de la composición mediante un Back Scattered Electron Detector (BSED) y observando la morfología mediante un detector Everhart Thornely ETD.

4.5.2 Difracción de rayos X (DRX). Estas pruebas se realizaron por medio de un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría da Vinci (Cu Kα (λ= 1,5418 Å). En el cual se realizó el montaje de las muestras ubicadas directamente en un Porta muestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal, con el fin de estudiar las

fases cristalinas formadas durante el tratamiento térmico que fue realizado previamente a cada una de las muestras.

El registro de datos se realizó mediante el ensayo DRX-06 con un rango entre 10° y 90° (2 theta), un tiempo por paso de 0,6 s, paso de 0,02035° (2 theta) con un tiempo de duración de aproximadamente 40 minutos y 46 segundos por cada medida.

Una vez identificados los picos de las fases obtenidos de la prueba realizada en cada una de las muestras y luego de normalizar los datos utilizando el Software QualX, se procede a comparar los resultados de difracción con las bases de datos del programa con la finalidad de encontrar el comportamiento de las fases cristalinas presentes en cada una de las probetas analizadas.

4.5.3 Line Scan. Al igual que para la prueba de microscopía, las muestras fueron ubicados sobre stubs metálicos con cinta adhesiva de carbón. Esta prueba se hizo con el fin de poder ver la distribución semicuantitativa de los elementos presentes en cada una de las muestras que fueron tratadas previamente. Este análisis fue realizado en la Sede Guatiguará en el mismo microscopio (FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650**) en el que se hizo la prueba de microscopia y con el mismo voltaje de aceleración de 15 KV.

4.5.4 Medición de propiedades mecánicas (Indentación). La ejecución de estas pruebas se realizó usando un micro- indentador de acuerdo con la norma ASTM E384-17 y ASTM B733. Los diferentes ensayos realizados se efectuaron mediante un indentador piramidal de base cuadrada a temperatura ambiente utilizando diferentes cargas (25, 50, 100, 200 y 300 gf) para cada una de las muestras. El tiempo de penetración para cada una de las cargas fue de 15 segundos manteniéndose

constante dicha carga y la distancia entre huella y huella fue de mayor o igual a 2,5 veces el tamaño de la huella de la carga ejecutada anteriormente, esto con el fin de que las deformaciones hechas por cada una de las cargas no se afectaran entre sí como lo estipula la norma.

4.5.5 Modelo matemático. Se aplicaron cada uno de los tres modelos matemáticos propuestos con el fin de obtener los valores de dureza de la película presente en las muestras (P-01 y P-02) alimentando dichos modelos con los datos tomados de las pruebas de indentación y comparando los resultados de dureza obtenidos entre cada uno de los modelos, por otro lado para las probetas (P-03 y P-04) con ENP doble capa se utilizaron nuevamente los tres modelos propuestos pero con un procedimiento distinto donde se evaluó el valor de la dureza de manera individual para cada capa.

5. Resultados y análisis de resultados

5.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la realización de esta prueba a cada una de las muestras se le tomó una serie de imágenes para observar la morfología del recubrimiento y su interacción con la superficie de la muestra. Estas imágenes fueron tomadas en varios aumentos para poder identificar las diferentes características presentes.

Para la muestra P-01:

Figura 11. *Vista superior de la micrografía tomada a la muestra con un mag de 600x*

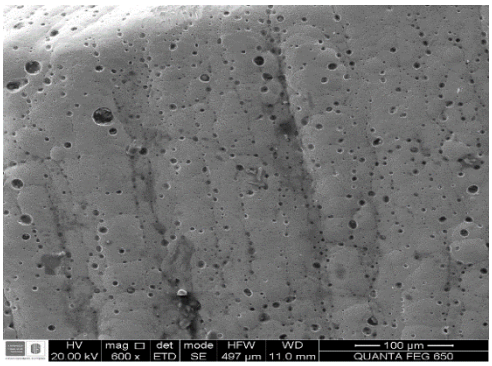


Figura 12. *Vista frontal de la micrografía tomada a la muestra en la sección transversal con un mag de 600x*

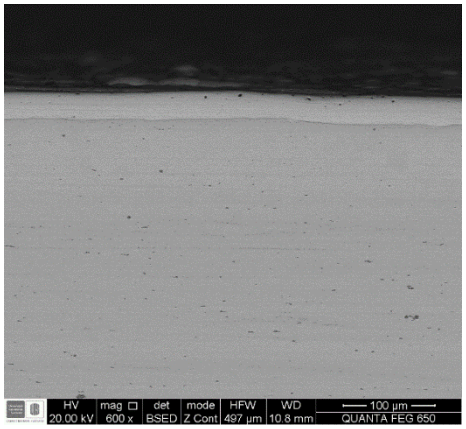


Figura 13. *Visualización micrografía del corte transversal que se realizó a la muestra P-03 de imagen con un mag de 150x*

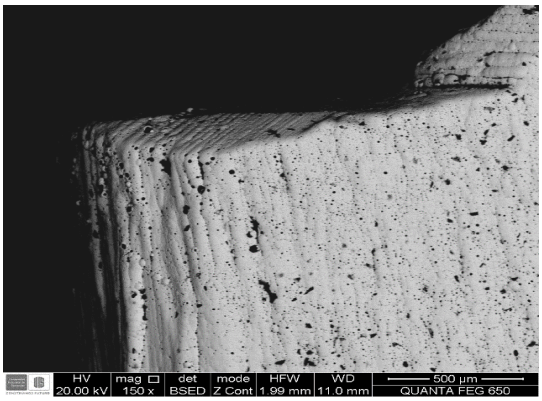
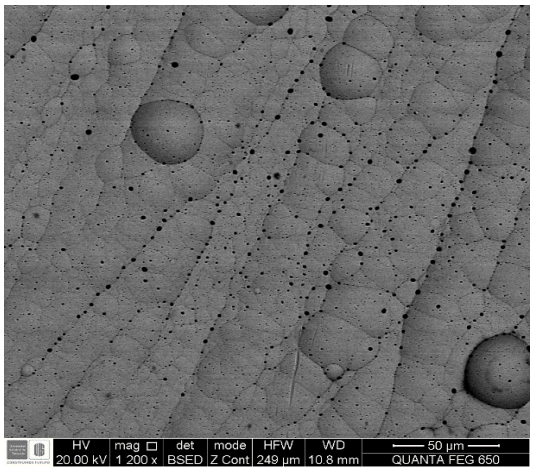


Figura 14. *Vista frontal de la muestra con un tamaño de imagen con un mag de 1200x*



En la figura 12, se puede observar que el recubrimiento presenta una buena adherencia a la superficie del sustrato, copiando completamente su geometría sin dejar espacios o burbujas entre ambos materiales**.**

La figura 13 corresponde a las micrografías del corte transversal que se realizó a la muestra P-03, en ellas se puede apreciar una morfología uniforme en el crecimiento del recubrimiento con la presencia de algunos poros en los primeros 20 **µ**m (micrómetros) del ENP.

En cuanto a su morfología estos recubrimientos presentan una superficie de tipo nodular que es llamada tipo coliflor, que es el tipo de morfología característica de los recubrimientos Ni-P, debido a la forma y distribución ordenada de los nódulos presentes en la micrografía. Estos estudios fueron realizados por Seifzadeh y colaboradores quienes realizaron un estudio de un recubrimiento de fósforo sobre una aleación de magnesio (D. Seifzadeh, 2016). Estos reportan la formación del arreglo típico de coliflor e indican que es característico de los recubrimientos amorfos (sin tratamiento térmico posterior al recubrimiento). Baskaran y colaboradores estudiaron la influencia de los agentes estabilizantes en los baños de deposición química, empleando como sustrato láminas de cobre grado ETP (Baskaran, 2006). Realizaron ensayos a un pH de 4,5 y diversas composiciones de baño, y obtuvieron la misma estructura de coliflor. Los autores plantean que la rápida formación de núcleos se debe a la alta velocidad de deposición que poseen los baños realizados a un pH entre 4 y 7. Estas altas velocidades favorecen el crecimiento nodular preferencialmente en la dirección Z, en lugar de las direcciones X y Y, debido al constante y rápido suministro de átomos de níquel y fósforo provenientes de los precursores en el baño.

Figura 15. *Dimensiones del espesor del recubrimiento visto desde el corte transversal para la muestra P-04*

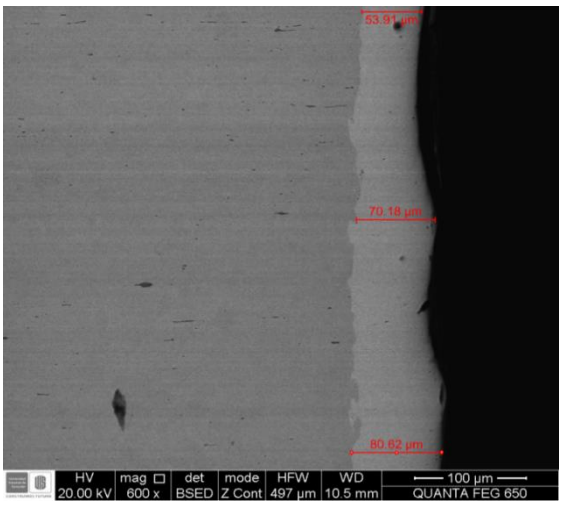
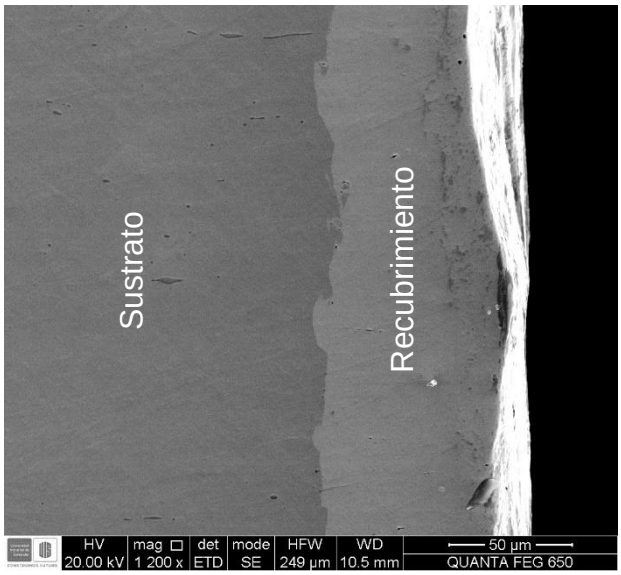
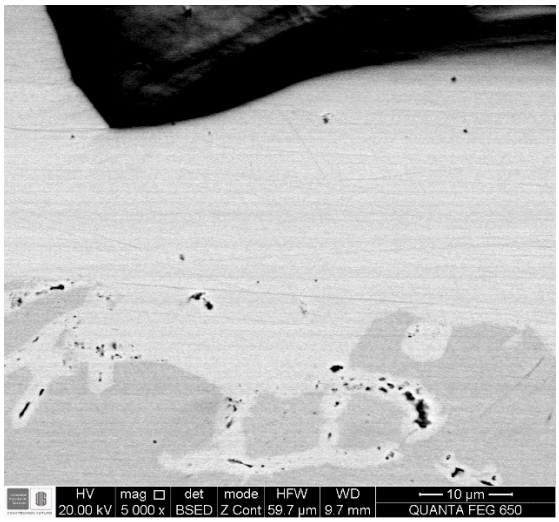


Figura 16. *Identificación del recubrimiento para la muestra P-04*



Las figuras 15 y 16 corresponden a las micrografías del corte transversal realizado a la muestra P-04, en la muestra se observa una mejor difusión del ENP en el sustrato copiando la superficie y exhibiendo una cantidad menor de poros a la observada en la micrografía de la muestra P-03. En la figura 15 se logra percibir claramente el espesor del recubrimiento y su uniformidad en toda la superficie del sustrato.

Figura 17. *Identificación de las microgrietas del sustrato rellenas por el ENP en la muestra P-04*



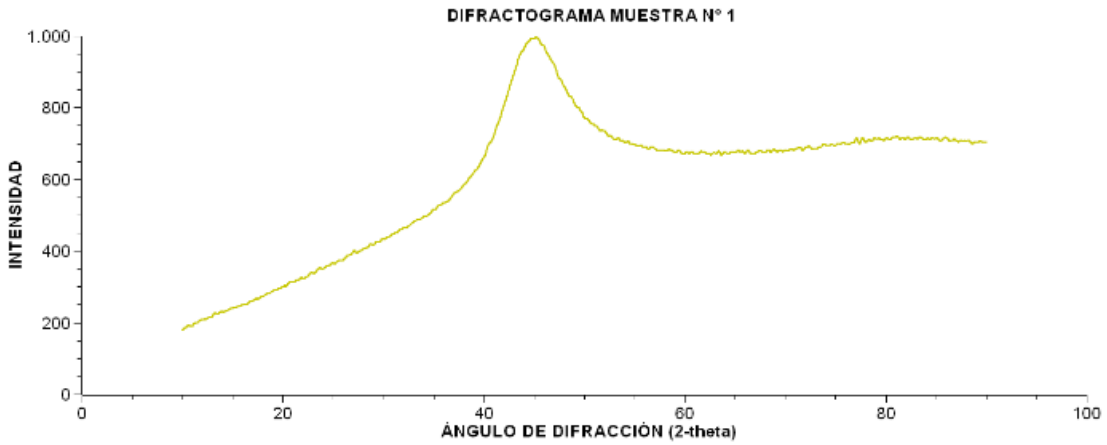
En la figura 17 se puede identificar una zona con microgrietas en el sustrato en las cuales se formó y difundió el recubrimiento rellenándolas casi en su totalidad.

5.2 Difracción de rayos X (DRX)

Para el análisis de los datos obtenidos en las pruebas realizadas se hizo uso del software QualX 2.0 en combinación con tres bases de datos open source de difractogramas, que nos permite identificar las fases cristalinas presentes en la muestra al igual que la información de cada una de estas fases. También se empleó el software SciDavis, el cual nos permitió realizar el tratamiento de los datos obtenidos en los difractogramas.

A continuación, se podrán ver las fases presentes en cada muestra.

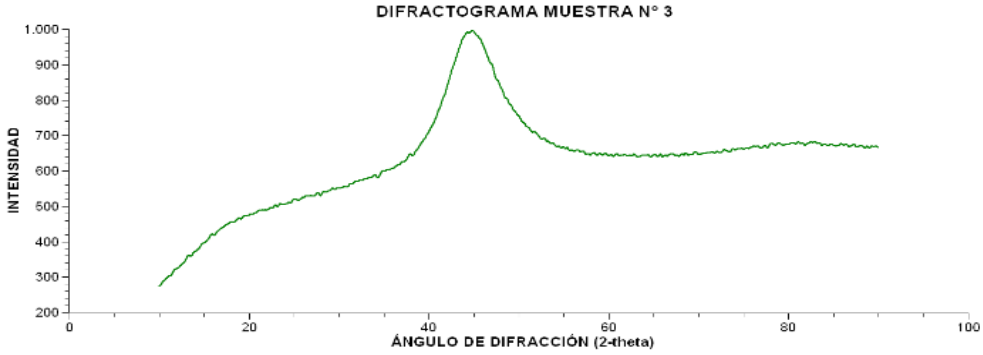
Figura 18. *Difractograma para la muestra con recubrimiento sin tratamiento térmico (muestra P-01)*



La figura 18 corresponde al difractograma del recubrimiento de una capa sin tratamiento térmico. Se puede apreciar que el resultado muestra una tendencia característica de recubrimientos amorfos (materiales sin cristalinidad), con un máximo entre 42-43°. Este comportamiento ha sido reportado en la bibliografía por estos autores (S. B. Antonelli, 2006) quienes trabajaron con

recubrimientos ENP en el intervalo de concentraciones en fósforo de 2% a 14% sobre sustratos de cobre y cobalto, obteniendo en comportamiento amorfo en los DRX y una tendencia al estrechamiento de la señal única a 42-43° en función del contenido de fosforo. Apachitei y colaboradores (Duszczyk, 2000), obtuvieron el mismo comportamiento al realizar recubrimientos de 2% a 10,5 % en fósforo sobre sustratos de aluminio. En ambos casos el comportamiento se atribuye al alto contenido de níquel que poseen los recubrimientos, produciendo una tendencia a la formación de máximos de intensidad en la zona en el intervalo entre los ángulos (Θ =40-45°), la cual corresponde con la máxima señal para la fase cristalina cubica de níquel metálico.

Figura 19. *Difractograma de la muestra P-03*

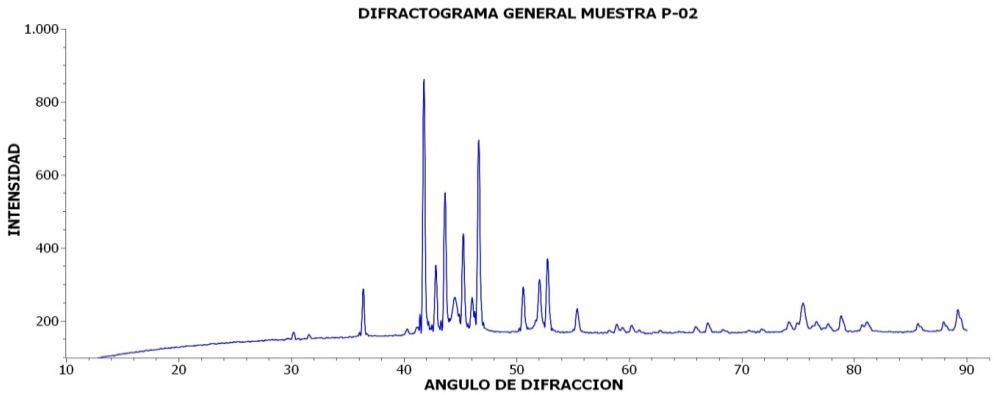


El mismo comportamiento amorfo se observa para la muestra P-03 en la figura 19. El cual se puede atribuir al protocolo de tratamiento térmico empleado, en el cual se realizó un tratamiento a 400 °C a la primera capa depositada y luego de depositar la segunda capa se realizó un tratamiento a 200 °C. Se ha reportado ampliamente (K. G. Keong, 2000) (J. N. Balaraju, 2007) que la temperatura mínima para la obtención de fases cristalinas es de 250 °C, es por ello que al ser tratada la última capa con 200 °C es de esperar que no se formen fases en dicha capa y que la tendencia sea la misma que para recubrimientos amorfos.

Muestra P-02.

Para la identificación de cada una de las fases presentes en la muestra, esta se dividió en tres partes.

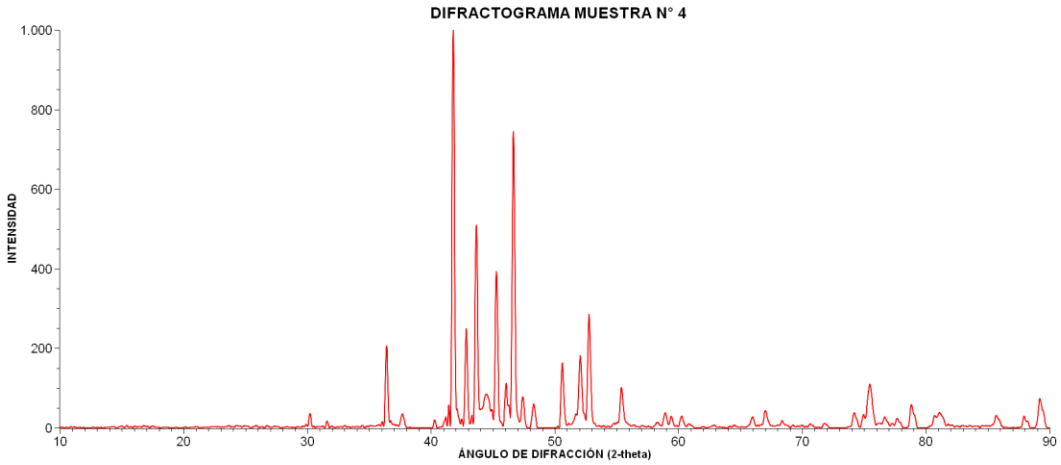
Figura 20. *Difractograma general de la muestra P-02*



Para la muestra P-02 (ENP capa simple) (Figura 20) se evidencia la formación de diferentes fases cristalinas como se puede observar en la figura 20 mostrando un comportamiento típico para recubrimientos tratados a 400 °C/1h, en el cual el ENP cristaliza a níquel metálico cubico y la fase de fosfuro de níquel Ni_3P, la cual ha sido reportada (K. G. Keong, 2000)como la fase más estable de fosfuro que se forma en el recubrimiento.

Muestra P-04.

Figura 21. *Difractograma general de la muestra P-04*



Para la identificación de cada una de las fases cristalinas el difractograma general se dividió en tres partes.

Para el caso de la muestra DC-04 (figura 21) se observó la cristalización a níquel metálico cubico y la fase de fosfuro de níquel Ni_3P, como fases principales, además de la aparición de algunas señales principales para las fases metaestables Ni_2P y NiP, reportadas por Azumi y colaboradores (K. Azumi, 2003) por formarse a temperaturas bajas y que se pueden atribuir a la zona de difusión entre las dos capas, gracias al tratamiento realizado a la primera capa de 200°C/5h y el poco tiempo empleado en el tratamiento de la segunda capa a 400°C, lo que impidió una transformación completa de toda la capa hacia la formación de la fase más estable Ni_3P.

5.3 Line Scan

Para la identificación de los elementos presentes en las muestras P-01 y P-02 se escogió una parte específica de la probeta que está señalada con un signo más (+), con base en este análisis

se puede apreciar semicuantitativamente la cantidad de Ni, P y O. Esta prueba fue realizada a las piezas que ya estaban recubiertas con ENP.

Figura 22. *Representación de la muestra P-01 para la identificación de elementos*

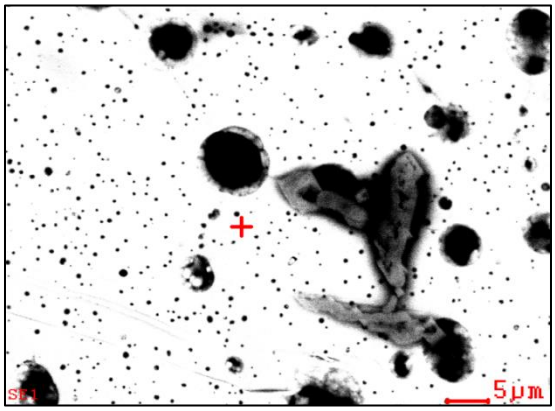


Figura 23. *Nivel de concentración de los elementos presentes en la muestra P-01*

Elemento	Porcentaje (%)
C	23,4
O	1,21
P	9,82
Ni	65,57

De igual modo este análisis puntual fue realizado para la muestra P-02 donde se pueden identificar los elementos presentes en un punto específico señalados por el signo más (+).

Figura 24. *Representación de la muestra P-02 para la identificación de elementos*

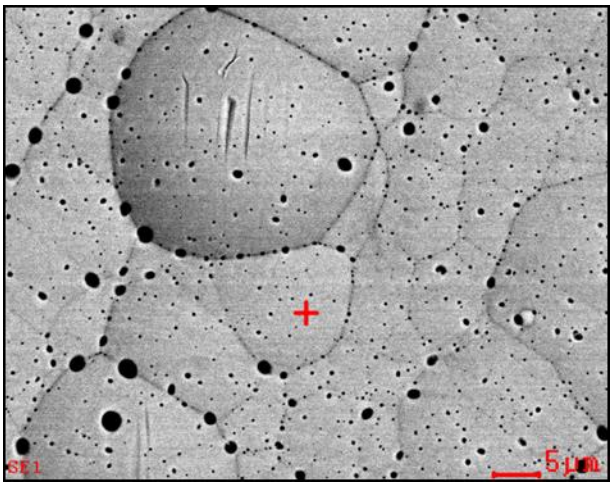


Tabla 6. Nivel de concentración de los elementos presentes en la muestra P-02

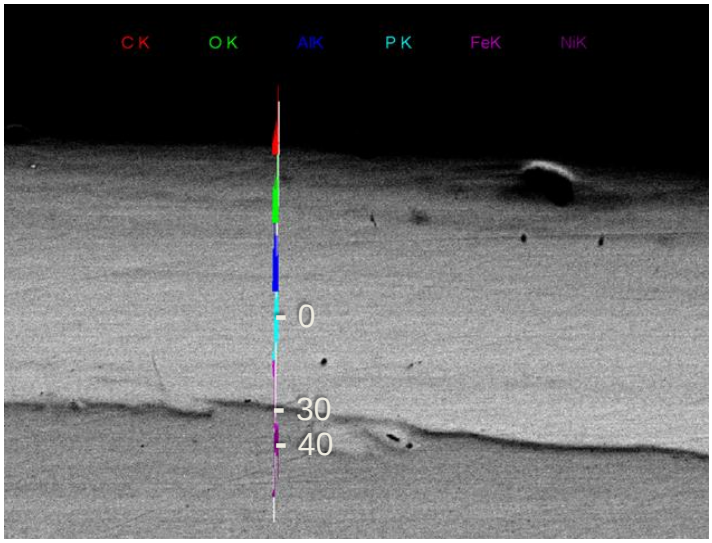
Elemento	Porcentaje (%)
C	4,58
O	0,84
P	12,27
Ni	82,31

Uno de los ítems más importantes planteados en la investigación es el estudio de la morfología y la distribución de los elementos presentes a lo largo de la sección transversal de las muestras recubiertas, esto con el fin de determinar la existencia de una zona de difusión entre el ENP y el sustrato.

En la figura 24 se puede ver la micrografía de la zona analizada para la muestra P-03, en este caso la sección transversal Y sobre ella una línea que muestra el recorrido realizado por el detector EDX el cual realizó un barrido de 70 µm que atravesó la zona de frontera entre el recubrimiento y el sustrato tomando datos en 628 puntos distintos a lo largo del mismo y

registrando de esta manera las concentraciones relativas de cada uno de los elementos presentes a lo largo del recorrido realizado.

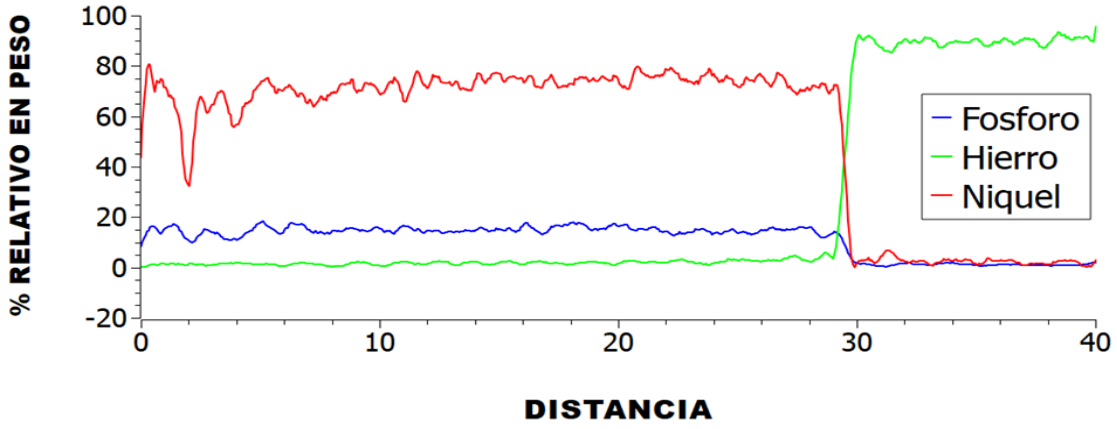
Figura 25. *Identificación de los elementos presentes en la muestra P-03 mediante la técnica Line Scan*



Por otro lado en la figura 25 se muestra el comportamiento del porcentaje relativo en peso de cada uno de los elementos a lo largo del recorrido con respecto a la distancia, allí se puede observar que entre el punto de partida del análisis (0 µm) hasta llegar a 28 µm, aproximadamente la cantidad de hierro presente es casi nula y por el contrario el porcentaje de níquel llega a más del 80% y el fosforo se mantiene en un 14 % aproximadamente, una vez se llega a este punto se puede apreciar un cambio significativo en el comportamiento de dichas concentraciones a lo largo de unas 4 µm, donde los porcentajes de níquel y fosforo presentes disminuyen notablemente y por el contrario el porcentaje de hierro aumenta progresivamente hasta llegar al 100 %. Uno de los aspectos a destacar según los resultados obtenidos y las imágenes dadas mediante el análisis edx-line Scan es la presencia de los elementos hierro, níquel y fosforo en la zona fronteriza entre el recubrimiento y el sustrato mostrando también una variación en su concentración y confirmando

de esta manera que existe una difusión del Ni-P en la superficie del sustrato Y corroborando a su vez que entre las distancias correspondientes a 28 µm y 31 µm existe una zona de difusión en la cual hay una fuerte interacción entre ambos materiales, teniendo en cuenta esto se realizó el mismo análisis para la muestra P-04 (figura 26), la cual arrojo como resultado un patrón de comportamiento similar a la muestra anterior y confirmando de nuevo la presencia de una zona de interacción entre los elementos presentes.

Figura 26. *Relación del porcentaje en peso vs la distancia recorrida*



5.4 Medición de propiedades mecánicas (indentación)

Como primera medida se tiene La representación de la muestra sometida a la prueba seguida de una tabla con sus respectivas dimensiones y promedio.

Figura 27. *Representación de las dimensiones medidas en las muestras*

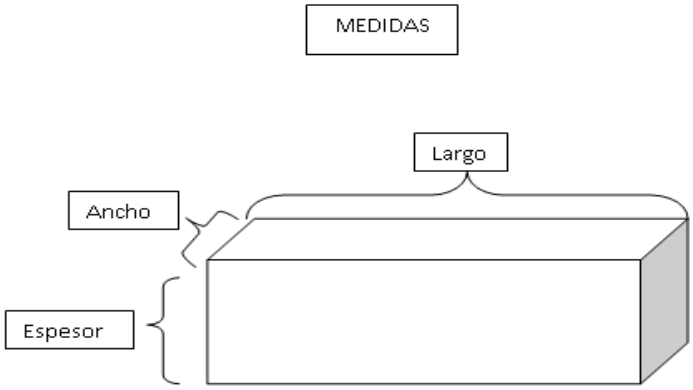


Tabla 7. Promedio de cada una de las dimensiones en las muestras

Medidas	P-00	P-01	P-02	P-03	P-04
Promedio Ancho	18,9mm	11,1mm	10,7 mm	8,9mm	9,6mm
Promedio Largo	24,3mm	29,9mm	24mm	23.3mm	20,2mm
Promedio Espesor	4,9mm	5,4mm	5,5mm	5,2mm	5,4mm

Se realizó el estudio con respecto a la de la dureza del recubrimiento mediante pruebas de microindentación siguiendo los parámetros de la norma (ASTM E384 - 17, 2017).

Figura 28. *Ecuación extraída de la norma ASTM E384 usada para realizar el cálculo de dureza*

$$HV = 1.000 \times 10^3 \times P/A_s = 2.000 \times 10^3 \times P \sin(\alpha/2)/d^2$$

or

$$HV = 1854.4 \times P/d^2$$

where:
P = force, gf,
A_s = surface area of the indentation, μm^2,
d = mean diagonal length of the indentation, μm, and
α = face angle of the indenter, 136° 0′ (see Fig. 2).

Las imágenes mostradas a continuación son algunas de las huellas hechas por el indentador de tipo Vickers mediante el proceso en las muestras que fueron sometidas a esta prueba.

Figura 29. Huella formada por un indentador tipo Vickers con una carga de 200 gf sobre la muestra P-04

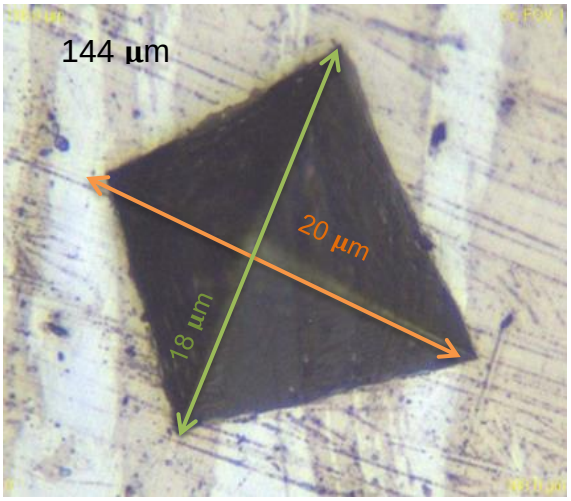
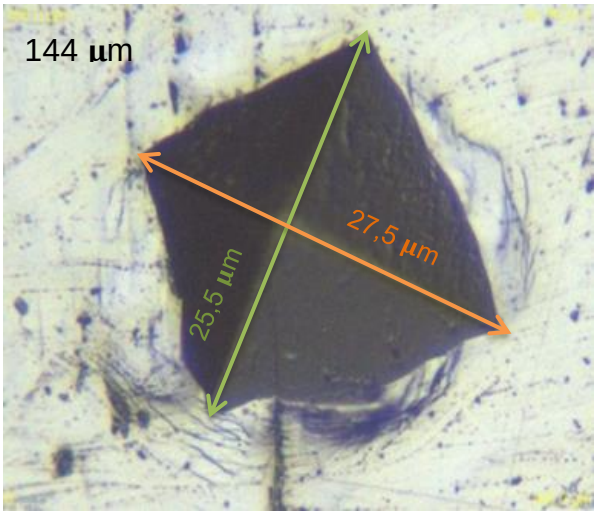


Figura 30. Huella formada por un indentador tipo Vickers con una carga de 50 gf en la muestra P-03



En la figura 29 se aprecia que el material presente buena resistencia, aunque la carga aplicada es bastante alta comparada con las anteriores, en esta ocasión el material es más resistente debido a los tratamientos realizados sobre la muestra y el recubrimiento aplicado.

En la figura 30 se puede observar la fragilidad del material presente en la superficie de la capa del recubrimiento y el sustrato, esta fragilidad se produce a nivel radial en los vértices de la indentación realizada que son promovidas por la recuperación elástica del sustrato.

Los diferentes ensayos fueron realizados mediante Vickers es decir usando un micro-indentador piramidal de base cuadrada, teniendo en cuenta los parámetros de carga que van desde 1 gr-f hasta 1000 gr-f; para este caso en particular y como se muestra en la siguiente tabla, se realizan indentaciones con cargas de (25, 50, 100, 200 y 300 gr-f) respectivamente. Con un tiempo de carga-descarga entre cada una de ellas de 15 s como se indica en la norma (ASTM B733-15, 2016), la cual nos habla de las especificaciones estándar para realizar este tipo de pruebas en los revestimientos Ni-P.

Tabla 8. Dureza compuesta obtenida a diferentes cargas de indentación para las probetas P-0, P-01 y P-02

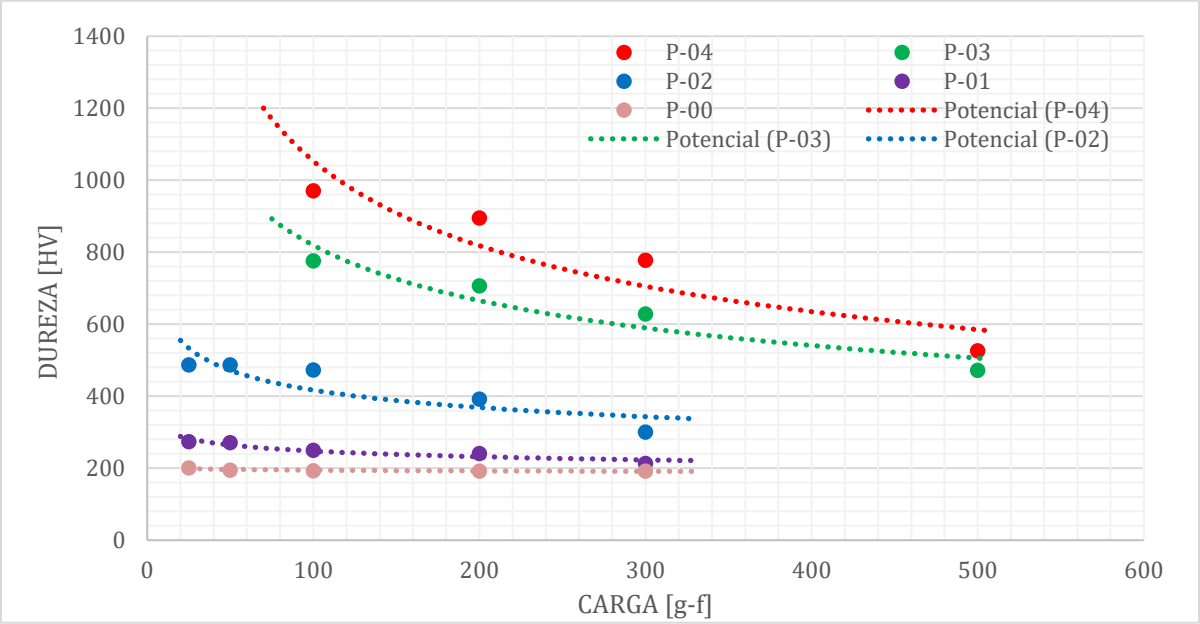
MUESTRA	CARGA (gf)	TIEMPO (s)	d [µm]	DUREZA
P-0	25	15	15,2	200,658
P-0	50	15	21,8	195,101
P-0	100	15	31	192,966
P-0	200	15	43,9	192,444
P-0	300	15	53,75	192,561
P-01	25	15	13	274,32
P-01	50	15	18,5	270,913
P-01	100	15	29,5	213,088
P-01	200	15	42	250,214
P-01	300	15	51,75	241,458
P-02	25	15	9,75	487,679
P-02	50	15	14	473,061
P-02	100	15	20	487,679
P-02	200	15	30,75	392,232
P-02	300	15	43	300,876

Tabla 9. *Dureza compuesta obtenida a diferentes cargas de indentación para las probetas P-03 y P-04*

MUESTRA	CARGA (gf)	TIEMPO (s)	d capa[µm]	DUREZA
P-03	25	15	12,75	285,183
P-03	50	15	18,83	264,066
P-03	100	15	26,5	262,336
P-03	200	15	38,5	250,214
P-03	300	15	50,75	215,999
P-04	25	15	6	1287,778
P-04	50	15	8,75	1211,037
P-04	100	15	12,5	1186,816
P-04	200	15	19	1027,368
P-04	300	15	25,25	872,573

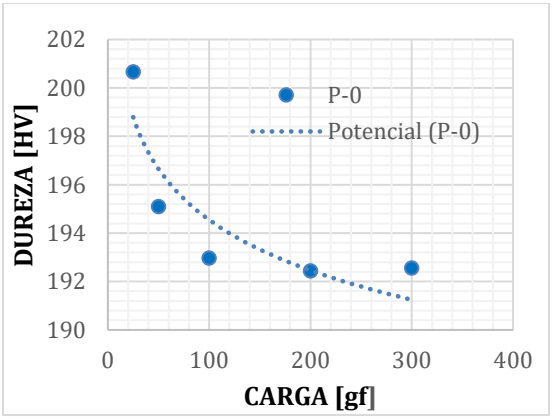
En la Figura 31 podremos ver el comportamiento de la dureza con respecto a la carga aplicada para cada una de las probetas analizadas (P-0, P-01, P-02, P-03, P-04).

Figura 31. *Curvas de dureza con respecto a la carga aplicada para cada una de las probetas*

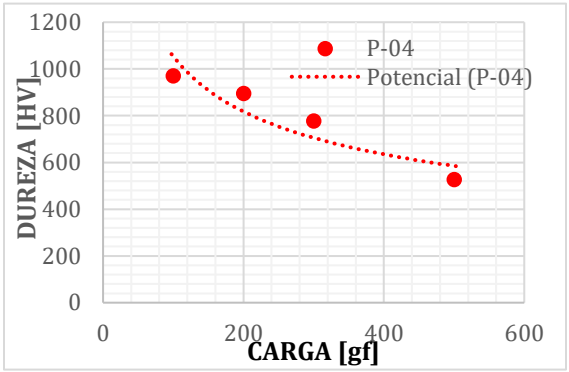


En esta grafica (figura 31) se puede observar un comportamiento característico muy común de la relación dada entre la variación de la dureza con respecto a la carga aplicada, allí se puede observar que el comportamiento de la dureza depende de las cargas aplicadas y que presenta más variaciones entre menores sean dichas cargas; por tal motivo en esta zona no es posible encontrar un valor exacto de dureza, mientras que a cargas más altas la variación tiende a ser menor significando que la dureza en esa zona no presente cambios significativos, permitiendo de esta manera dar un valor estimado de dureza intrínseca mediante una regresión lineal en dicha zona para calcular este valor.

Figura 32. Variación de dureza con respecto a la carga aplicada (a). Dureza del sustrato; (b). Dureza probeta P-04.



(a)



(b)

En estas graficas (Figura 32, a,b) se puede observar el comportamiento y la variación de ladureza con respecto a la carga de la probeta P-00 (sustrato base) y la probeta P-04 (con recubrimiento Ni-P doble capa), en la cual se puede observar un aumento demasiado considerableen la dureza con respecto a las demás probetas analizadas teniendo en cuenta que dicha probeta paso por la fase de recubrimiento Ni-P doble capa y todo el tratamiento térmico el cual permitió que en dicha probeta se formara la fase cristalina Ni3-P responsable del

aumento de la dureza quese observa en las gráficas.

Para la muestra P-00 el cálculo de dureza se realizó para comprobar que el valor sea igualal expuesto en la literatura.

En la muestra P-04 se observan valores de dureza más altos debido a que esta probeta además de tener un recubrimiento de doble capa contiene todos los tratamientos lo que hace que sea más difícil de penetrar por una carga aplicada. El tratamiento térmico aplicado a esta muestraalcanzo el valor de los 400°C lo que significa que se pudo formar la fase cristalina Ni3P, una de las fases más resistentes.

5.5 Modelo Matemático

Con el fin de calcular la dureza de la película de recubrimiento Ni-P se tomaron los datos obtenidos de las pruebas de indentación realizadas anteriormente y fueron evaluados en los tres modelos matemáticos (Tuck et al, 2001), (Korsunsky et al, 1998) y (Puchi-Cabrera, 2002) para determinar cuál de estos se adapta mejor a este tipo de recubrimiento ENP, una vez realizados los cálculos necesarios alimentando nuestros modelos matemáticos con los valores recopilados de las pruebas de indentación (Anexos), se obtuvo el valor de la dureza Vickers del recubrimiento de cada una de las muestras como se puede observar en la **Tabla 10 y 11.**

Tabla 10. Dureza del recubrimiento Ni-P (HS) obtenidas para los tres modelos.

MUESTRA	CARGA (gf)	TIEMPO (s)	d [µm]	HC [HV]	Zr	TUCK	PUCHY	KORSUNSKY
P-01	25	15	13	274,32	0,03714286	279	284,2	279,4
P-01	50	15	18,5	270,913	0,05285714	280,7	290	280,8
P-01	100	15	29,5	213,088	0,08428571	218,1	223	217,7
P-01	200	15	42	210,249	0,12	218,8	230,1	217,6
P-01	300	15	51,75	207,732	O,147857143	218	237,5	216,2
P-02	25	15	9,75	487,679	0,02785714	491	505,6	502,8
P-02	50	15	14	473,061	0,04	482,4	505,5	502,7
P-02	100	15	20	463,6	0,05714286	489,6	499,1	548,3
P-02	200	15	30,75	392232	0,08785714	460,7	495,3	493
P-02	300	15	43	300,876	O,122857143	398,4	415,8	404,3

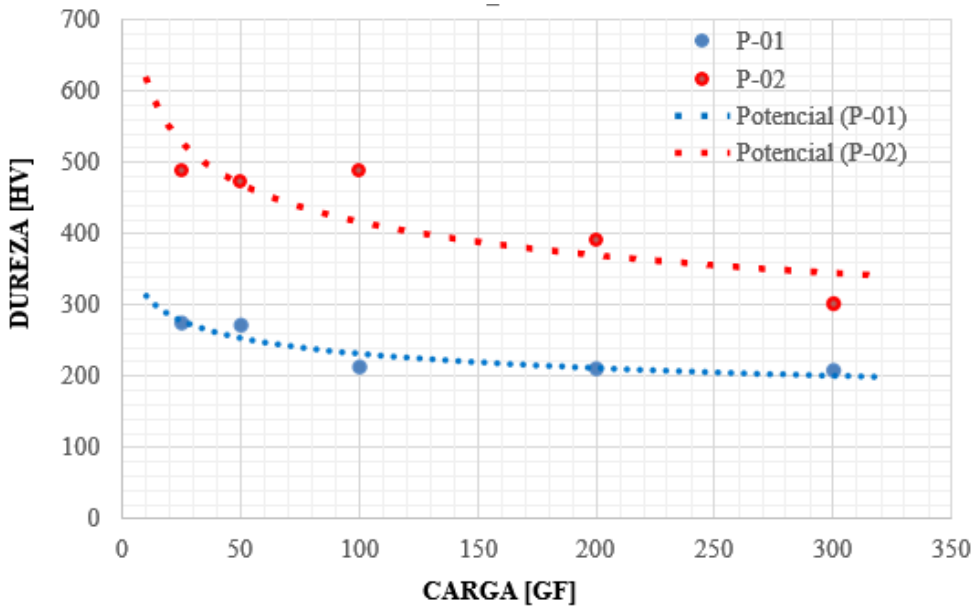
En la tabla 10, es posible observar los valores de dureza de la película de recubrimiento ENP obtenidos en cada modelo para las probetas P-01 y p-02 con su respectiva carga de indentación estudiando el comportamiento de dureza compuesta HC (sustrato-recubrimiento) y permitiendo comparar el efecto del recubrimiento y el tratamiento térmico sobre cada una de ellas.

Tabla 11. Dureza compuesta del recubrimiento Ni-P obtenidas mediante pruebas de indentación

MUESTRA	CARGA [gf]	TIEMPO [S]	HC [HV]
P-03	100	15	775,74
P-03	200	15	706,56
P-03	300	15	628,77
P-03	500	15	471,8
P-04	100	15	970,45
P-04	200	15	895,02
P-04	300	15	777,75
P-04	500	15	526,69

Tanto para la probeta P-03 como para la probeta P-04 se realizaron pruebas de indentaciónpara la primera capa de la muestra que contiene un espesor de 40 μm en cada una de las películas,conociendo los valores de los parámetros como son la dureza compuesta, el espesor de la película,la dureza del sustrato y la diagonal se procede a hallar el valor de la dureza de la película para la primera capa.

Figura 33. *Variación de dureza con respecto a la carga según el modelo de Korsunsky para las probetas P-01 y P-02*



Las curvas presentan un comportamiento característico de la relación dureza de recubrimiento vs carga aplicada (figura 33) mostrando una tendencia típica de este tipo de materiales y la relación que existe entre la dureza Vickers y la diagonal promedio, dejada por las huellas de cada carga aplicada sobre el recubrimiento.

También se puede evidenciar que las curvas resultantes muestran un decrecimiento del valor de la dureza en función al aumento de la carga de indentación, tendiendo hacia el valor de dureza intrínseco. Cabe destacar que cada modelo utilizado presenta curvas resultantes distintas entre ellas, ya que cada uno de estos modelos tiene parámetros distintos que describen especificaciones únicas como transiciones en la deformación, parámetros geométricos o relaciones de dureza (recubrimiento-sustrato), por este motivo es conveniente usar modelados que se ajusten a este tipo de ensayos en específico para determinar la dureza en los recubrimientos.

De los modelos utilizados se obtuvieron las diferentes durezas intrínsecas para cada probeta como se puede observar en la Tabla 13**,** dando como resultado que el modelo que mejor se ajusta a este tipo de recubrimientos son los propuestos Korsunsky ya que el coeficiente de correlación tiene un calor menor en cuanto al error.

Tabla 12. Coeficiente de correlación para cada uno de los modelos

PROBETA	Tuck at el	Puchi-Cabrera	Korsunsky
	HF(HV)	HF(HV)	HF(HV)
P-01	274,3312	276,4567	277,6771
P-02	487,9597	501,8214	501,0826
COEF. DE CORRELACIÓN	**0,949**	**0,9494**	**0,941**

Se evidencia que aunque la probeta P-01 posee recubrimiento ENP de capa simple, los valores de dureza aunque aumentan entre sí, no muestran una mejoría en esta propiedad de manera considerable tal y como se esperaba ya que como se observó en los análisis de difracción esta probeta muestra una tendencia característica de recubrimientos amorfos es decir de materiales sincristalinidad, es por ello que la probeta P-01 tiene un rango de dureza intrínseca entre los [200- 270] HV, ya que no posee ningún tratamiento térmico que le permita formar su fase cristalina, caso que se repite en la probeta P-03 con rango de durezas entre lo [250-295] HV que aunque posee un tratamiento térmico de 400°c por una hora una vez realizada la primer capa del recubrimiento, no logra su fase cristalina completa, debido a que el tratamiento térmico aplicado de 200°c durante 5 horas posterior a la segunda capa de recubrimiento no permite la cristalizacióna níquel metálico cubico ni la fase de fosfuro de níquel Ni3P en el recubrimiento doble capa, casocontrario a la probeta P-02 la cual aunque tiene una capa simple de recubrimiento posee un rango de dureza intrínseca entre los [480-

510] HV, esta notable mejoría se debe a los tratamientos térmicos aplicados llevándolos en su fase final a los 400°c durante una hora como se recomienda en la norma (ASTM B733-15, 2016) para este tipo de recubrimientos permitiendo así la formaciónde la fase cristalina, por último y para destacar tenemos la probeta P-04 la cual tiene un rango dedureza intrínseca entre los [1200-1500] HV tal y como se esperaba para este recubrimiento ENP de doble capa, esto debido a que la aplicación de un tratamiento térmico adecuado permite la formación de las fases cristalinas principales en el recubrimiento, lo cual conlleva al aumento significativo en los valores de dureza del material sumado a la protección contra la corrosión y laresistencia al desgaste.

Es importante mencionar que para las probetas de doble recubrimiento no fue posible obtener los valores de dureza intrínseca en cada capa, debido a que los modelos matemáticos pararecubrimientos multicapa expuestos en la literatura son muy escasos y no son adaptables a los parámetros y datos recopilados experimentalmente en la realización de este proyecto, como se puede observar en el estudio realizado para recubrimientos bicapa (A. Mejías, 2017)siendo necesario profundizar en el estudio de la sección transversal del recubrimiento bicapa, analizandola dureza propia de cada recubrimiento. Esto conllevará a validar la propuesta geométrica realizadapor (Hogmark, 1984) aplicada a modelos multicapa, extendiendo los resultados obtenidos en nuestra investigación.

6. Conclusiones

Los tratamientos de sustratos con sistemas doble capa, exhiben comportamientos similares desde el punto de vista morfológico y cristalográfico, a los presentados en recubrimientos de capasimple. La combinación de tratamientos térmicos a 200 °C / 5h y 400 °C/1h permiten obtener unamejor difusión del recubrimiento en el sustrato, generando un mejor anclaje y rellenando imperfección y microgrietas en el sustrato, lo cual pudiera aumentar significativamente la resistencia al desprendimiento o separación del ENP.

Las técnicas de indentación son una gran herramienta para la medición de las propiedades mecánicas de materiales cerámicos, en particular de su dureza. Para esto es necesario hacer uso de equipos que permitan aplicar cargas muy bajas conocidas como nanoindentación hasta cargas altaso macroindentación. Sin embargo, la interpretación de los resultados debe ser cuidadosa ya quelos diversos modelos para el cálculo de estas propiedades son válidos sólo bajo ciertas condiciones.

Se pudo validar lo expuesto en la literatura (Gómez, 2019) haciendo referencia al beneficioque brindan los recubrimientos Electroless nickel sobre la uniformidad y difusión del recubrimiento corroborado mediante la prueba SEM en la cual se pudo observar la uniformidad presente a lo largo de la superficie de la probeta.

Gracias al estudio realizado del recubrimiento hecho sobre una pieza de acero se puede observar cómo se comporta cuando se aplica un valor de carga elevado hasta un valor de carga pequeño, con el fin de analizar cuando esta relación se comporta como una sola unión (película- sustrato) y cuando actúa solamente la película.

El proceso de recubrimiento ENP se encuentra influenciado por el estado inicial del

sustratoa recubrir. Para el caso de sustrato se hace necesario un procedimiento de limpieza que permita eliminar impurezas, óxido y partículas contaminantes ya que estos pueden influir en la generaciónporos o superficies irregulares. Para este caso La capa de NI-P mostró un excelente cubrimiento sobre toda la superficie del sustrato.

En cuanto a la interacción del recubrimiento con el sustrato, se pudo comprobar que existeuna zona de difusión donde se experimenta la interacción del níquel fosforado con el sustrato, lo cual le da al recubrimiento una excelente adherencia, aumentando notablemente la probabilidad de rellenar o cubrir las microgrietas y copiar sin ningún problema las geometrías que puedan poseer las piezas de acero.

Los datos de dureza obtenidos para cada probeta demuestran el aumento notable de dicha propiedad en la muestra P-04 siendo esta 5,5 veces mayor que la dureza de la probeta P-01, esto debido a que la probeta P-04 posee un doble recubrimiento y adicional a esto un tratamiento térmico que permite la formación de la fase cristalina Ni3P responsable del aumento de la dureza,lo mismo acontece con la probeta P-02 que a pesar de que posee un solo recubrimiento tiene el mismo tratamiento térmico de la probeta P-04 y es 0,79 veces más dura que la probeta P-03 la cualtiene doble recubrimiento pero presenta un comportamiento amorfo.

Se pudo determinar que para el cálculo de dureza en los modelos doble capa, es necesariorealizar futuros estudios enfocados a la elaboración de un modelo matemático basado en las literaturas anteriormente mencionadas, que se ajuste a los datos obtenidos experimentalmente y permita validar los valores admisibles de dureza para cada una de las capas de recubrimiento dentro de los rangos de dureza hallados mediante las pruebas de laboratorio. también podría darsea través de la implementación de pruebas de nanoindentación multiciclo continua, con cargas entre 1 n, para el primer ciclo, a 18 n el último ciclo, con una

punta de penetración de diamante berkovich estándar de 100 nm de radio, Complementando de esta manera los resultados obtenidosen este estudio.

Bibliografía

A. Mejias, D. C. (2017). Hardness evaluation from a bilayer coating system of Ni-P deposited on carbon steel plates by multicycle indentation test. SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY.

A.Mejias, D. Chicot, A. Pertúz, A. Iost, A. Montagne, P. cadenas. (2017). Hardness evaluation from a bilayer coating system of Ni-P deposited on carbon steel platesby multicycle indentation test. *SURFACE & COATINGS TECNOLOGY*.

Altamirano, M. A. (2015). *Remoción de la aberración cromática lateral en imágenes de microscopía óptica de campo claro.* Potosí: INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA A.C. .

Baskaran, S. N. (2006). Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits. *Materials chemistry and physics, vol. 99, no. 1*, 117-126.

BRITO, M. H. (2008). *SIMULACION DEL PROCESO DE SOLDADURA SMAW EN PIEZAS DE ACERO AL CARBONO MEDIA ALEACIÓN (AISI 1040).* SALTILLO, COAHUILA: CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES.

D. Seifzadeh, K. M. (2016). Electroless Ni-P plating on magnesium alloy by innovative, simple and non-toxic oxalate pretreatment and its corrosion protection. *RSC Advances, vol. 6, no. 99*, 97241-97252.

Dominguez, A. S. (2017). *"ESTUDIO DE CORROSION DE RECUBRIMIENTOS NEGROS Ni-P CON PROPIEDADES ABSORBENTES PARA CONCENTRACIÓN SOLAR"*.

Duszczyk, I. A. (2000). “Autocatalytic nickel coatings on aluminium with improved abrasive wear resistance,”. *Surf. Coatings Technol., vol. 132, no. 1*, 89-98.

Gomes, N. A.-V.-C. (2019). Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido del recubrimiento no electrolítico de níquel (Electroless Nickel) sobre piezas de hierro boronizado. *Revista UIS Ingenierías*, 127-140.

Gomes, N. O.-E. (2019). Electroless Nickel Phosphorous: una visión global. *Revista UIS Ingenierías*, 173-192.

Gomez, N. A.-V.-C. (2019). Caracterización por microscopía electrónica de barrido del recubrimiento no electrolítico de níquel (electroless nickel) sobre piezas de hierro boronizado. *Revista UIS Ingenierías*, 127-140.

Hernández, D. U. (2013). *ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE NIQUEL FÓSFORO.*

Hernández, J. C. (2012). *PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL RECUBRIMIENTO NI-B ELECTROLESS TRATADO TERMICAMENTE*. Chihuahua: CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS S.C.

Hogmark, B. J. (1984). Hardness measurements of thin films. *Thin Solid Films, vol. 114*,no. 3, pp. 257-269.

INFRARED. (4 de MARZO de 2020). *UNIVERSIDAD DE BURGOS*. Obtenido de Campues de Excelencia INTERNACIONAL: https://www.ubu.es/parque-cientifico-

tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb

Ipohorski, M. P. (2013). MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES. *CIENCIA E INVESTIGACIÓN*, 43-53.

J. N. Balaraju, S. M. (2007). “Structure and phase transformation behavior of electrolessNi-P alloys containing tin and tungsten,”. *J. Alloys Compd., vol. 436, no. 1-2*, 319–327.

K. Azumi, T. Y. (2003). “Direct Plating of Electroless Ni-P Layers on Sputter-Deposited Al-Ni Alloy Films,”. *J. Electrochem. Soc., vol. 150, no. 7*, C461.

K. G. Keong, W. S. (2000). “Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel–phosphorus deposits with high phosphorus content,”. *J. Alloys Compd., vol.334, no. 1–2*, 89-98.

Lucchini, R. (2009). *Nanoindentación de capas finas ZrW*. Obtenido dehttps://www.google.com/search?q=nanoindentacion+de+capas+finas+zrv&hl=es&sxsrf=AOaemvLPS4528Rht8eM5xW7v1nSH9sqZZw%3A1633210586264&ei=2tBYYdXVD86TwbkPv7Gn4Ak&ved=0ahUKEwjVqtnG16zzAhXOSTABHb_YCZw Q4dUDCA4&uact=5&oq=nanoindentacion+de+capas+finas+zrv&gs_lcp=C

Manrique, R. E.-R. (2015). VALIDACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE METALES EN SUELO CON EQUIPO PORTÁTIL DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. *AMICA*, 3.

Meza, J. m. (2006). Medición de propiedades mecánicas en cerámicas. *Dialnet*, 81-93.

Nelson Gomes, A. V.-V.-C. (2019). Caracterización por microscopía electrónica de barrido del recubrimiento no electrolítico de níquel (electroless nickel) sobre piezasde hierro boronizado. *Revista UIS Ingenierías*, 127-140.

Politécnica, U. (30 de 01 de 2020). *Difraccion de rayos x*. Obtenido de Universidad Politécnica: https://www.upct.es/~minaeees/difraccion_rayosx.pdf

Prasanta, S. S. (2011). Tribology of electroless nickel coatings – A review. En *Materials and Design* (págs. 1760-1775). India: Department of Mechanical Engineering, Jadavpur University, Kolkata 700 032.

Ramírez, H. R. (9 de septiembre de 2014). *Laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*. Obtenido de http://www.laboratorios.bogota.unal.edu.co/menu-principal/laboratorios/menu-laboratorios/laboratorios-lif/laboratorios-lif/laboratorio-de-microscopia-electronica-de-barrido-meb/

S. B. Antonelli, T. L. (2006). "Crystallization Behavior of Ni–P Alloy Films on Co and Cu Seed Layers,". *J. Electrochem. Soc., vol. 152, no. 9*, p. J120.

Tristancho, J. L. (2015). High temperature corrosion of coatings NiCr and NiCrBSiFedeposited by Thermal Spray. 1-7.

Victoria González, J. C. (2005). Propiedades mecánicas del acero de refuerzo utilizadoen Colombia. *Ingeniería y Ciencia* , 67-76.

Apéndices

Dentro de los anexos por agregar al proyecto se encuentra la hoja de especificaciones del equipo y las condiciones en las que se realizó la prueba de difracción de rayos X, la hoja técnica de una de las fases cristalinas que más se presentó tanto en la muestra P-02 como la P-04 y las ecuaciones de las soluciones para el cálculo de la dureza de cada una de las muestras con sus respectivas cargas.

Apéndice A. Hoja de especificaciones para la prueba de difracción de rayos X

	LABORATORIO DE RAYOS X	Código: **F-T-D-04**
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Versión: 02
	INFORME DE RESULTADOS	

Fecha	**2019-09-17**	**INFORME N°**	INF-19307

DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	Alberto David Pertúz Comas		
Dirección	Cra 27 con Novena Ciudadela Universitaria	**NIT o C.C**	890.201.213-4
Ciudad	Bucaramanga-Colombia	**Orden de Compra**	Apoyo a la docencia e investigación
e-mail	apertuzc@uis.edu.co	**Teléfono**	6344000 Ext: 3514

METODOLOGÍA DE TRABAJO		
Preparación de las Muestras	Las muestras metálicas fueron montadas directamente en portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.	
	El registro de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:	
	Voltaje (kV)	40
	Corriente (mA)	40
	Rendija de Divergencia (mm)	0,6
	Rendijas Soller Primario (°)	2,5
	Rendijas Soller Secundario (°)	2,5
	Tamaño de Paso (° 2Theta)	0,02035
	Tiempo por paso (s)	0,6
	Rango de registro (° 2 Theta)	10 a 90

Condiciones de Registro	Radiación		Cobre (Cu)
	Filtro		Níquel
	Uso de Anti-dispersor de Aire		Si
	Detector		Lineal LynxEye
	Tipo de barrido		A pasos
	Observaciones		No aplica
Ensayo	DRX-06	Registro de datos en el rango de 10º (2θ) a 90º (2θ), tiempo por paso de 0,6 s, paso de 0,02035º (2θ) (Tiempo de duración de cada medida aproximadamente de 40 minutos y 46 segundos).	
Observaciones	• Registro de datos de 4 muestras inorgánicas.		
Tratamiento de las muestras		Ninguno	

TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
Fecha de Recepción de las Muestras (aaaa-mm-dd)	2019-08-29	**Fecha de Registro (aaaa-mm-dd)**	2019-09-04 al 2019-09-06
Tipo de Muestras	Metálicas	**Fecha de Análisis de Resultados (aaaa mm-dd)**	2019-09-10

Universidad Industrial de Santander	**LABORATORIO DE RAYOS X**	Código: **F-T-D-04**
	UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER	Versión: 02
	INFORME DE RESULTADOS	

RESULTADOS OBTENIDOS
A continuación se relacionan los códigos internos asignados a las muestras suministradas por el cliente.

Código interno de laboratorio	**Referencia cliente**	**Descripción o Clasificación Preliminar de la muestra**
19307001	DC-01	DC-01
19307002	DC-02	DC-02
19307003	DC-03	DC-03
19307004	DC-04	DC-04

OBSERVACIONES
Los resultados se relacionan únicamente a los especímenes de las muestras analizadas.
Para corroborar la presencia de las fases reportadas se debe realizar un análisis elemental.
Si desea expresar su percepción con respecto al presente servicio o ensayo, hágalo por medio del correo electrónico calidadrx@uis.edu.co,o al PBX: (57-7) 6344000 extensión: 3512.
No se debe reproducir el informe de ensayo excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio

Atentamente;		
Elaboró	Revisó	Aprobó
John Deiver Bonilla Jaimes Profesional Laboratorio Rayos X Químico PQ-4175	José Antonio Henao Martínez Director Laboratorio de Rayos X PhD-MSc -Químico PQ-0321	José Antonio Henao Martínez Director Laboratorio de Rayos X PhD-MSc -Químico PQ-0321

Apéndice B. Difractograma por rangos del recubrimiento en la muestra P-02

Figura 1. Difractograma en un rango de 25°-40° de la muestra P-02

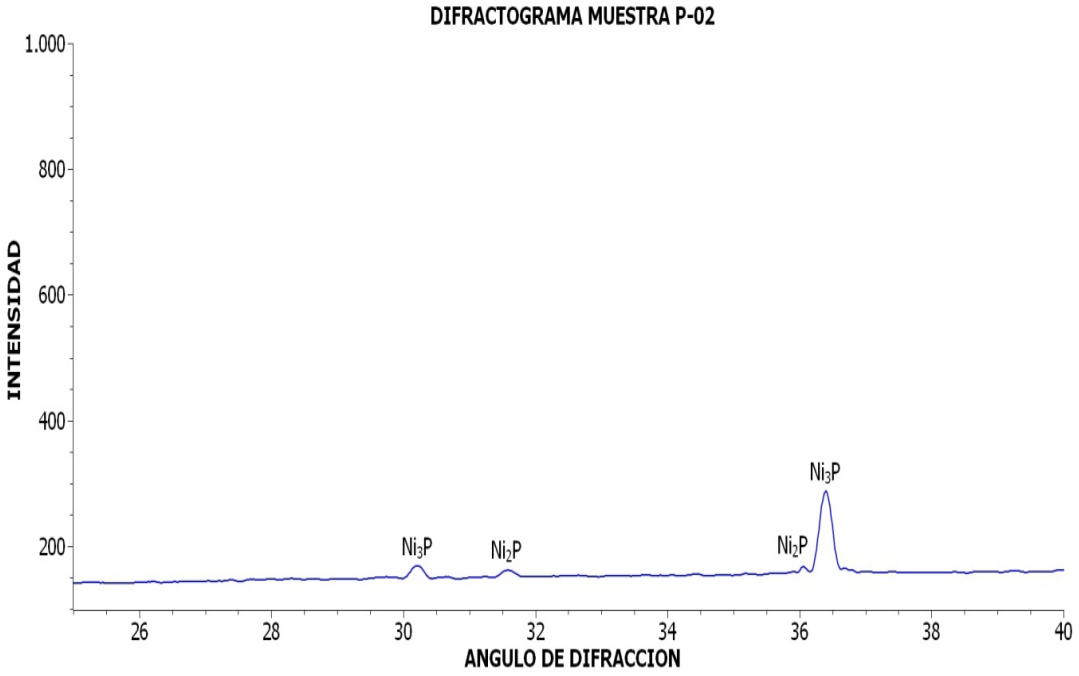


Figura 2. Difractograma en un rango de 40°-50° de la muestra P-02

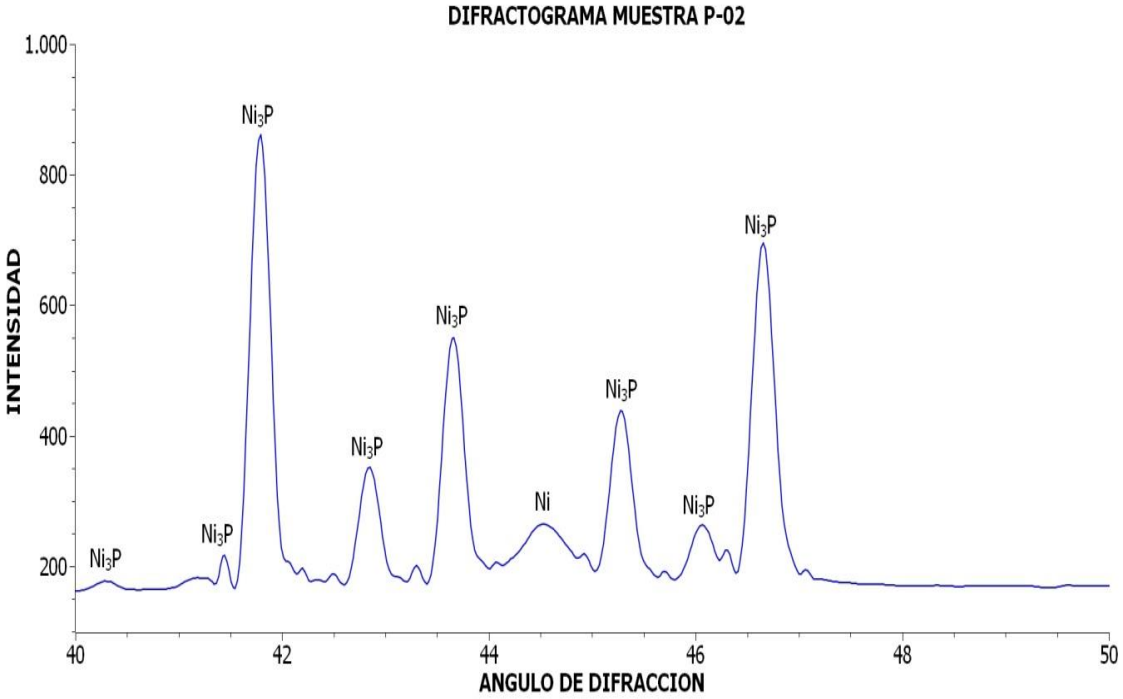


Figura 3. Difractograma en un rango de 50°-60° de la muestra P-02

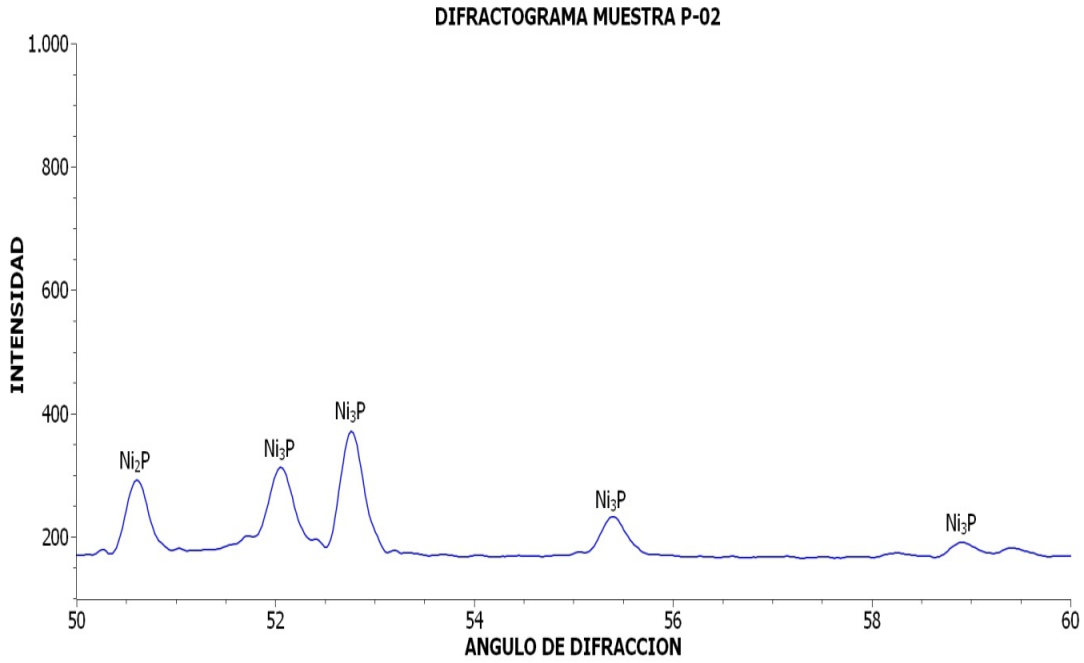
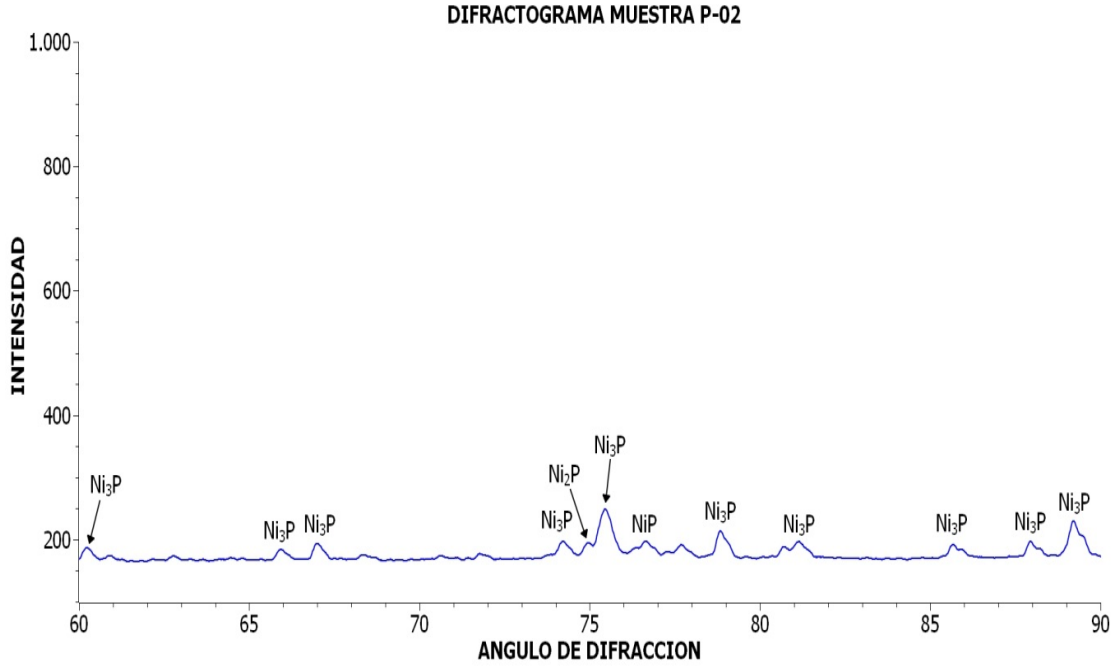


Figura 4. Difractograma en un rango de 60°-90° de la muestra P-02



Apéndice C. Difractograma del recubrimiento con tratamiento térmico de la muestra P-04

Figura 5. Difractograma de la muestra P-04 en un rango de 25 y 40°

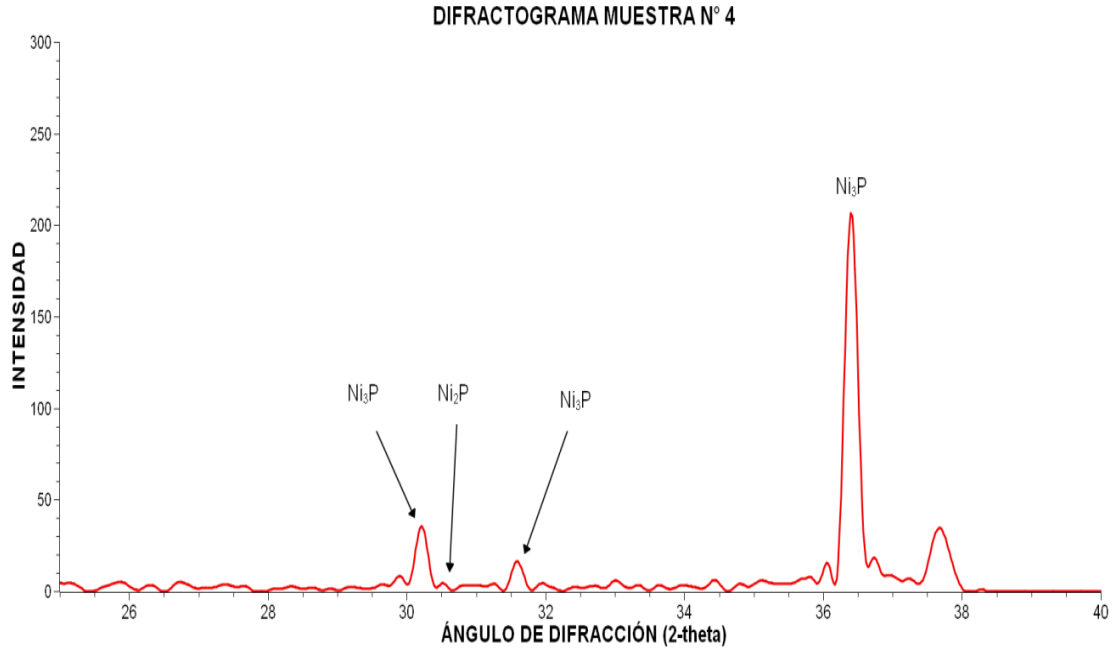


Figura 6. Difractograma de la muestra P-04 en un rango de 40° y 50°

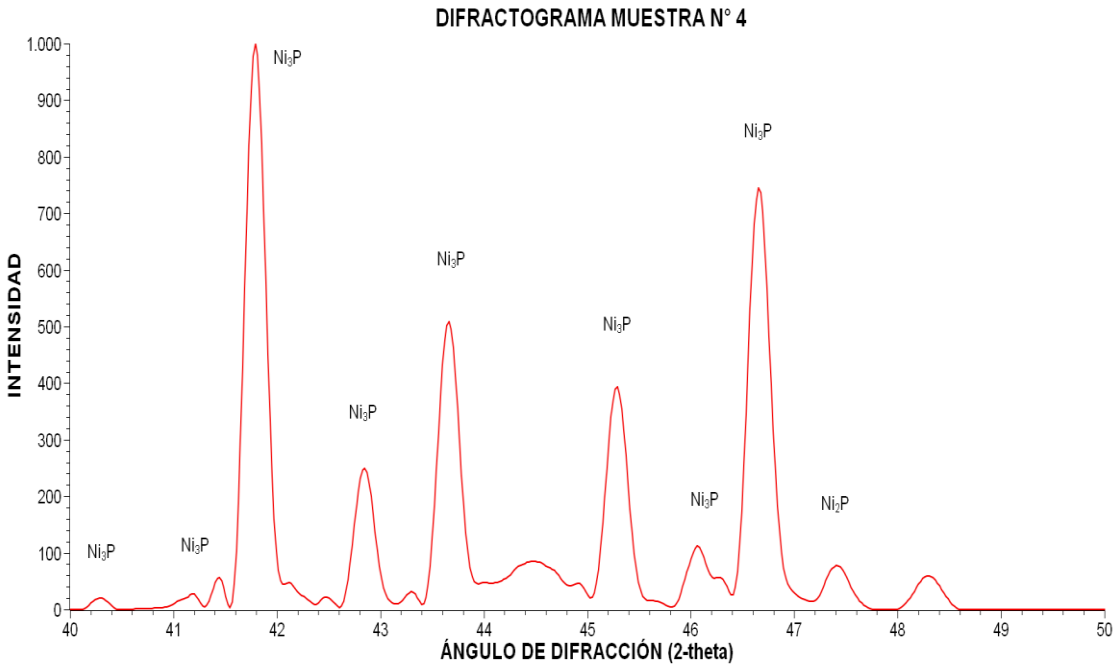


Figura 7. Difractograma de la muestra P-04 en un rango de 50° y 60°

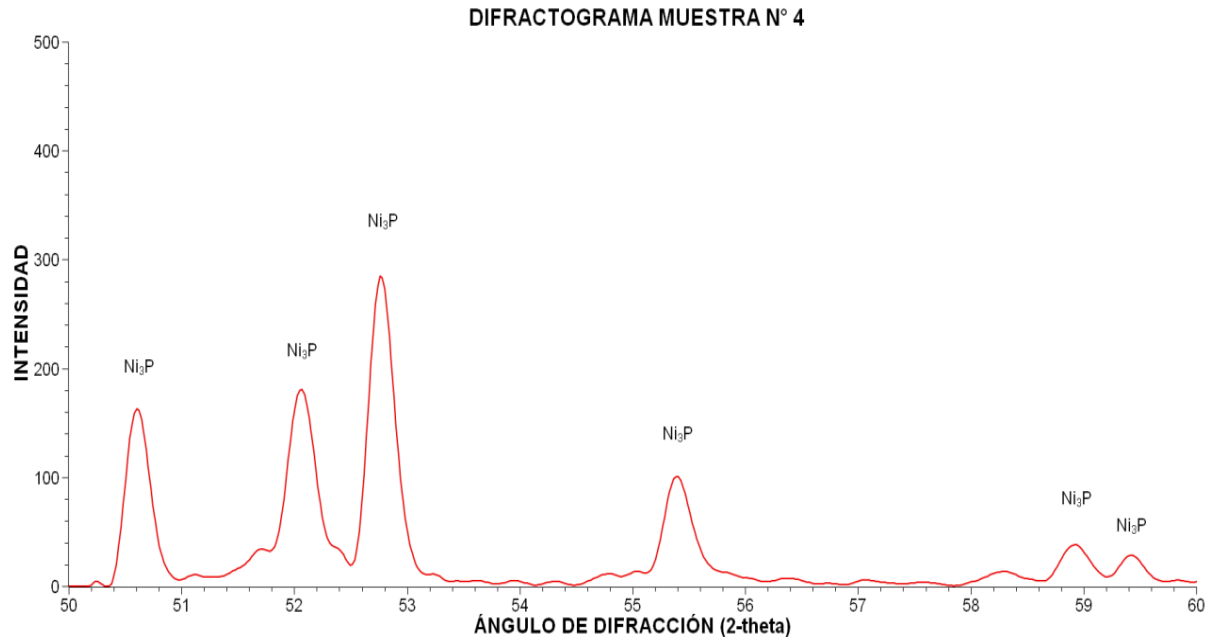
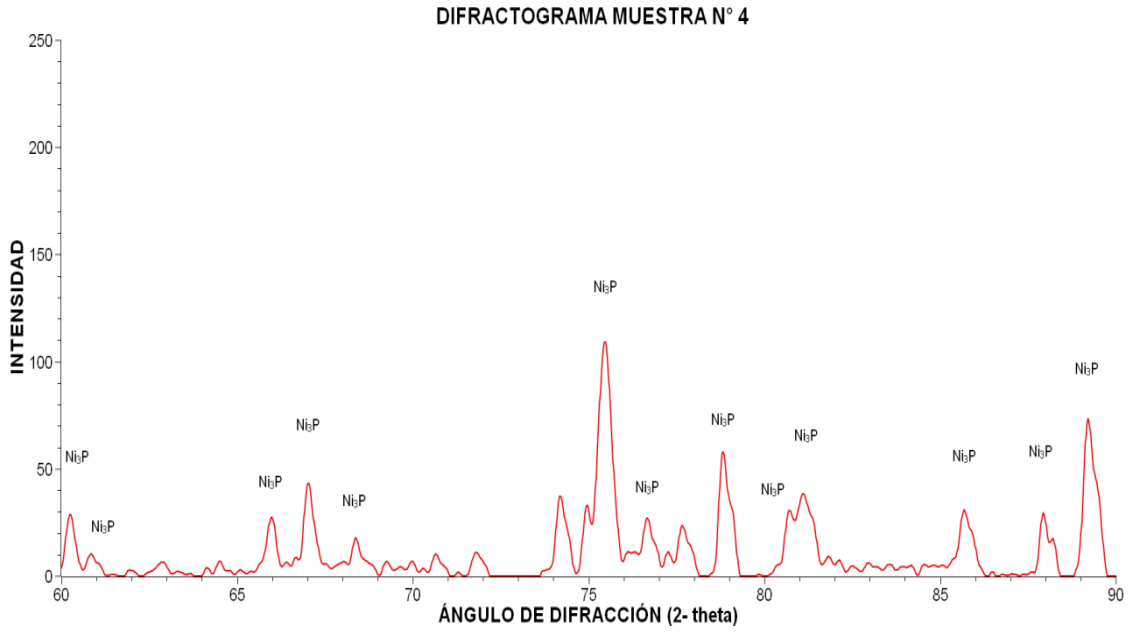


Figura 8. Difractograma de la muestra P-04 en un rango de 60° y 90°



Apéndice D. Ficha técnica de las fases cristalinas presentes en la muestra P-02

Una vez determinadas las fases cristalinas de interés utilizando el Software QualX y normalizando los datos del difractograma, se comparan dichos resultados con las bases de datos ofrecidas por el programa, en las cuales, se encuentran las siguientes fichas técnicas para cada fase.

Muestra P-02. Fase cristalina Ni3 P

00-901-1823

COD CIF File http://www.crystallography.net/cod/9011823.html

Mineral Name Nickel phosphide

Formula Ni3 P

Quality C (calculated pattern)

I/Ic 3.68

Reference Skala, R. Drabek, M., Mineralogical Magazine, 67 (2003)

Space Group I -4 (82)

Crystal system Tetragonal

Cell parameters a=8.9499 Å c=4.3850 Å

Cell volume 351.24 Å3

Wavelength 1.54056 Å

μ(Cu Kα) 406.576 cm-1

Diffraction data

2theta	d[A]	Int.	hkl	mult
13.9823	6.3285	0.05	1 1 0	4
19.8238	4.4749	0.41	2 0 0	4
22.5609	3.9378	0.51	1 0 1	8
28.1779	3.1643	3.20	2 2 0	4
30.2071	2.9562	51.92	2 -1 1	8
31.5862	2.8302	28.40	3 -1 0	4
36.3939	2.4666	246.95	3 0 1	8
40.2732	2.2375	32.13	4 0 0	4
41.1367	2.1925	26.71	0 0 2	2
41.7804	2.1602	1000.00	3 -2 1	8
42.8334	2.1095	239.98	3 3 0	4
43.6546	2.0717	529.19	1 1 2	8
45.2738	2.0013	356.83	4 -2 0	4
46.0613	1.9689	128.99	2 0 2	8
46.6504	1.9454	849.66	4 -1 1	8
50.6067	1.8022	148.18	2 2 2	8
52.0618	1.7552	176.94	5 1 0	4
52.7700	1.7333	311.87	3 -1 2	8
55.3956	1.6572	118.33	4 -3 1	8
58.2704	1.5821	16.90	4 4 0	4
58.9281	1.5660	43.54	4 0 2	8
59.4244	1.5541	34.89	5 -2 1	8
60.2441	1.5349	25.22	5 -3 0	4
60.8925	1.5201	11.40	3 3 2	8
62.1837	1.4916	0.34	6 0 0	4
62.8159	1.4781	11.38	4 -2 2	8
64.5458	1.4426	12.83	1 0 3	8
65.9576	1.4151	43.99	6 -2 0	4
67.0377	1.3949	68.65	6 -1 1	8
68.2527	1.3730	6.35	2 -1 3	8
68.4115	1.3702	18.05	5 -1 2	8
70.6788	1.3317	19.85	5 -4 1	8
71.8655	1.3126	26.57	3 0 3	8

73.7934	1.2830	17.34	4 4	2	8
74.2389	1.2764	78.82	6 -3	1	8
74.9738	1.2657	62.29	7 -1	0	4
75.4071	1.2595	126.84	3 -2	3	8
75.5551	1.2574	133.01	5 -3	2	8
76.7262	1.2411	49.52	6 -4	0	4
77.3010	1.2333	20.11	6 0	2	8
77.7422	1.2274	57.84	7 0	1	8
78.8896	1.2124	136.21	4 1	3	8
80.7577	1.1890	49.65	6 2	2	8
81.1947	1.1837	67.78	7 -2	1	8
81.9069	1.1752	6.22	7 -3	0	4
85.7403	1.1322	58.09	4 -3	3	8
87.0308	1.1187	0.21	8 0	0	4
88.0161	1.1087	69.65	6 -5	1	8
89.1409	1.0976	17.89	5 -2	3	8
89.2748	1.0963	60.38	0 0	4	2
89.2852	1.0962	98.29	7 -1	2	8
90.4274	1.0853	46.87	8 -2	0	4
90.9738	1.0802	1.06	1 1	4	8
90.9846	1.0801	96.84	6 -4	2	8
91.4188	1.0761	76.80	7 -4	1	8
92.6724	1.0648	6.33	2 0	4	8
93.8167	1.0548	0.32	6 6	0	4
95.5257	1.0404	12.79	7 -5	0	4
95.9404	1.0370	6.99	6 -1	3	8
96.0878	1.0358	2.25	2 2	4	8
96.0878	1.0358	33.58	7 -3	2	8
97.7979	1.0222	19.25	3 -1	4	8
98.2372	1.0188	34.24	8 -3	1	8
99.3706	1.0102	8.91	5 -4	3	8
100.6751	1.0006	13.42	8 -4	0	4
101.2455	0.9965	4.64	8 0	2	8
102.3967	0.9884	11.97	9 -1	0	4
102.8316	0.9854	24.24	6 -3	3	8
102.9777	0.9844	10.28	4 0	4	8
104.7266	0.9727	26.18	3 3	4	8
104.7266	0.9727	3.18	8 -2	2	8
105.1721	0.9698	2.20	9 0	1	8
106.3476	0.9623	55.26	7 0	3	8
106.4750	0.9615	48.95	4 -2	4	8
108.2690	0.9505	1.46	6 6	2	8
108.7218	0.9478	89.60	7 -6	1	8
109.4706	0.9434	7.71	9 -3	0	4
109.9197	0.9408	44.97	7 -2	3	8
110.0763	0.9399	9.62	7 -5	2	8
111.8769	0.9298	38.85	5 -1	4	8
112.3536	0.9272	32.12	8 -5	1	8
115.5977	0.9103	0.07	8 4	2	8
115.5977	0.9103	5.61	8 -4	2	8
116.8565	0.9041	9.33	7 7	0	4
117.3338	0.9018	36.92	6 -5	3	8
117.4801	0.9011	5.29	4 4	4	8
117.5011	0.9010	15.91	9 -1	2	8
118.7789	0.8950	2.02	8 -6	0	4

119.4114	0.8921	11.08	5 -3	4	8
119.9203	0.8898	16.41	9 -4	1	8
121.2335	0.8840	31.43	8 1	3	8
121.3719	0.8834	0.36	6 0	4	8
122.7351	0.8776	19.19	10 2	0	4
123.9003	0.8728	4.57	1 0	5	8
123.9250	0.8727	10.66	10 -1	1	8
124.7725	0.8693	17.30	9 -5	0	4
125.4589	0.8666	23.45	6 -2	4	8
125.4589	0.8666	10.37	9 -3	2	8
128.0865	0.8567	4.29	2 1	5	8
129.5716	0.8514	24.31	8 -3	3	8
132.5463	0.8414	8.28	3 0	5	8
132.5773	0.8413	25.19	10 -3	1	8
132.5773	0.8413	0.40	10 3	1	8
134.3246	0.8358	2.07	7 7	2	8
135.9229	0.8310	8.82	10 -4	0	4
136.7501	0.8286	32.41	8 -6	2	8
136.7501	0.8286	64.92	7 1	4	8
136.7501	0.8286	45.59	8 6	2	8
137.3483	0.8269	73.71	3 -2	5	8
137.3839	0.8268	22.04	8 7 1	8	
137.3839	0.8268	23.81	8 -7 1	8	
139.0590	0.8222	1.97	9 0 3	8	
139.2837	0.8216	60.49	6 -4 4	8	
141.9445	0.8148	118.53	10 -2 2	8	
142.6454	0.8131	71.28	4 -1 5	8	
142.6454	0.8131	6.96	9 6 1	8	
142.6454	0.8131	24.56	9 -6 1	8	
142.6454	0.8131	7.40	4 1 5	8	
143.8351	0.8103	64.56	11 1 0	4	
144.5360	0.8087	75.78	9 -2 3	8	
144.5360	0.8087	29.02	7 6 3	8	
144.8031	0.8081	30.64	9 -5 2	8	
147.8616	0.8016	1.75	7 -3 4	8	
147.8616	0.8016	11.74	7 3 4	8	
148.6671	0.8000	9.29	11 0 1	8	

Physical Properties

Calc. density 7.831 g cm-3

Remarks

Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file

I/Ic calcuted by EXPO

Muestra P-02. Fase cristalina Ni2 P

00-153-7576

COD CIF File http://www.crystallography.net/cod/1537576.html

Formula Ni2 P

Quality C

(

calculated pattern)

I/Ic 5.68

Reference Larsson, E., Arkiv foer Kemi, 23

(

1965)

Space Group P -6 2 m

(

189

)

Crystal system Hexagonal

Cell parameters a=5.8590 Å c=3.3820 Å

Cell volume 100.54 Å3

Z 3

Wavelength 1.54056 Å

μ(Cu Kα) 393.616 cm-1

Diffraction data

2theta	d [A]	Int.	hkl		mult
17.4636	5.0740	17.72	1 0	0	6
26.3303	3.3820	7.03	0 0	1	2
30.4891	2.9295	69.71	2 -1	0	6
31.7705	2.8142	51.82	1 0	1	12
35.3501	2.5370	22.93	2 0	0	6
40.7137	2.2143	1000.00	2 -1	1	12
44.6106	2.0295	527.66	2 0	1	12
47.3625	1.9178	411.92	3 -1	0	12
54.1861	1.6913	169.31	3 0	0	6
54.1965	1.6910	189.86	0 0	2	2
54.9957	1.6683	100.21	3 -1	1	24
57.3884	1.6043	1.20	1 0	2	12
61.2223	1.5127	0.54	3 0	1	12
63.4572	1.4647	4.31	4 -2	0	6
63.4669	1.4645	20.44	2 -1	2	12
66.3702	1.4073	62.47	4 -1	0	12
66.3809	1.4071	5.74	2 0	2	12
69.9309	1.3441	25.62	4 -2	1	12
72.7179	1.2993	109.31	4 -1	1	24
74.7800	1.2685	21.79	4 0	0	6
74.7869	1.2684	166.13	3 -1	2	24
80.2046	1.1958	79.61	3 0	2	12
80.8644	1.1877	41.17	4 0	1	12
82.8586	1.1641	20.49	5 -2	0	12
86.2035	1.1273	0.08	0 0	3	2
88.1662	1.1072	6.12	5 -1	0	12
88.1762	1.1071	2.78	4 -2	2	12
88.8234	1.1007	127.71	5 -2	1	24
88.8438	1.1005	3.21	1 0	3	12
90.8123	1.0817	44.02	4 -1	2	24
94.1081	1.0523	17.80	5 -1	1	24
94.1315	1.0521	60.96	2 -1	3	12
96.7830	1.0302	36.49	2 0	3	12
98.7604	1.0148	19.22	5 0	0	6
98.7735	1.0147	19.18	4 0	2	12
104.1502	0.9765	14.46	6 -3	0	6
104.8337	0.9720	26.12	5 0	1	12
104.8490	0.9719	10.84	3 -1	3	24
106.8919	0.9589	29.66	6 -2	0	12
106.9080	0.9588	22.19	5 -2	2	24
110.3739	0.9382	0.12	6 -3	1	12
110.3914	0.9381	0.04	3 0 3	12	
112.5200	0.9263	6.24	5 -1 2	24	
113.2300	0.9225	14.83	6 -2 1	24	
115.3983	0.9113	19.80	6 -1 0	12	
119.1266	0.8934	7.37	4 -2 3	12	
122.1889	0.8799	36.76	6 -1 1	24	
122.2125	0.8798	37.61	4 -1 3	24	
124.5714	0.8701	30.84	5 0 2	12	
131.2377	0.8457	1.08	6 0 0	6	
131.2676	0.8456	26.77	6 -3 2	12	

131.2975	0.8455	19.96	0 0 4	2
132.1457	0.8427	22.28	4 0 3	12
134.8493	0.8342	8.29	7 -3 0	12
134.8824	0.8341	58.82	6 -2 2	24
134.9155	0.8340	0.18	1 0 4	12
139.7379	0.8204	0.04	6 0 1	12
142.8966	0.8125	17.83	7 -2 0	12
142.9807	0.8123	8.04	2 -1 4	12
144.0089	0.8099	16.72	7 -3 1	24
144.0524	0.8098	91.06	5 -2 3	24
147.5654	0.8022	52.76	6 -1 2	24
147.6145	0.8021	1.78	2 0 4	12

Physical Properties

Calc. density 7.351 g cm-3

Remarks

Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file

I/IC calcuted by EXPO

Muestra P-02. Fase cristalina Ni P

00-153-7574

COD CIF File http://www.crystallography.net/cod/1537574.html

Formula Ni P

Quality C (calculated pattern)

I/IC 2.91

Reference Larsson, E., Arkiv foer Kemi, 23 (1965)

Space Group P b c a (61)

Crystal system Orthorhombic

Cell parameters a=6.0500 Å b=4.8810 Å c=6.8900 Å

Cell volume 203.46 Å3

Z 8

Wavelength 1.54056 Å

μ(Cu Kα) 335.500 cm-1

Diffraction data

2theta	d [A]	Int.	Hkl	mult
25.8404	3.4450	139.99	0 0 2	2
26.7761	3.3267	74.20	1 1 1	8
29.5043	3.0250	164.86	2 0 0	2
29.8199	2.9937	1000.00	1 0 2	4
34.8648	2.5712	103.97	2 1 0	4
35.1370	2.5519	253.13	1 1 2	8
36.7970	2.4405	263.02	0 2 0	2
37.2957	2.4090	419.13	2 1 1	8
39.1246	2.3005	76.48	0 2 1	4
39.6158	2.2731	19.22	2 0 2	4
41.9818	2.1503	0.44	1 2 1	8
43.9020	2.0606	2.37	2 1 2	8
45.5115	1.9914	25.86	0 2 2	4
46.1481	1.9654	1.40	1 1 3	8
47.8498	1.8994	380.91	2 2 0	4
48.0595	1.8916	820.16	1 2 2	8
49.7532	1.8311	6.10	2 2 1	8
50.6971	1.7992	400.40	3 1 1	8
52.5382	1.7404	212.65	3 0 2	4
53.1267	1.7225	231.85	0 0 4	2
53.4480	1.7129	282.99	2 1 3	8
54.8460	1.6725	41.16	0 2 3	4
55.1751	1.6633	26.55	2 2 2	8
55.4138	1.6567	50.38	1 0 4	4
56.0535	1.6393	24.45	3 1 2	8
57.0851	1.6121	0.03	1 2 3	8
58.8126	1.5688	2.44	1 1 4	8
60.3744	1.5319	107.64	1 3 1	8
61.0524	1.5165	24.20	3 2 1	8
61.2312	1.5125	4.60	4 0 0	2
61.9438	1.4968	27.04	2 0 4	4
63.5056	1.4637	2.44	2 2 3	8
64.3159	1.4472	42.17	3 1 3	8
64.4406	1.4447	10.18	4 1 0	4
65.0364	1.4329	1.25	2 3 0	4
65.1283	1.4311	18.10	2 1 4	8
65.2102	1.4295	5.13	1 3 2	8
65.8580	1.4170	22.99	3 2 2	8
66.0155	1.4140	67.76	4 1 1	8
66.3702	1.4073	56.96	0 2 4	4

66.6055	1.4029	14.03	2	3	1	8
67.5867	1.3849	0.35	4	0	2	4
68.3830	1.3707	59.99	1	2	4	8
70.6422	1.3323	0.15	4	1	2	8
71.2140	1.3230	0.19	2	3	2	8
72.0431	1.3098	11.90	3	0	4	4
72.8806	1.2968	18.36	1	3	3	8
72.9721	1.2954	8.16	1	1	5	8
73.4997	1.2874	5.07	3	2	3	8
73.6195	1.2856	1.92	4	2	0	4
74.2661	1.2760	120.81	2	2	4	8
75.0225	1.2650	0.95	3	1	4	8
75.1060	1.2638	0.28	4	2	1	8
76.4134	1.2454	50.44	3	3	1	8
78.0825	1.2229	94.60	4	1	3	8
78.2883	1.2202	28.76	0	4	0	2
78.6340	1.2157	23.45	2	3	3	8
78.7190	1.2146	2.23	2	1	5	8
79.5094	1.2045	0.24	4	2	2	8
79.7396	1.2016	0.17	0	4	1	4
79.8753	1.1999	1.28	0	2	5	4
80.7987	1.1885	3.00	3	3	2	8
81.6287	1.1785	11.81	1	4	1	8
81.7549	1.1770	0.27	1	2	5	8
83.1465	1.1608	0.35	1	3	4	8
83.4101	1.1578	81.19	5	1	1	8
83.7379	1.1541	4.94	3	2	4	8
84.0866	1.1502	3.47	0	4	2	4
84.2577	1.1483	22.07	0	0	6	2
84.8675	1.1416	14.58	5	0	2	4
85.3385	1.1365	2.17	4	0	4	4
85.7967	1.1316	37.15	2	4	0	4
85.9476	1.1300	92.92	1	4	2	8
86.1180	1.1282	17.13	1	0	6	4
86.7305	1.1218	0.31	4	2	3	8
87.2258	1.1167	9.14	2	4	1	8
87.3531	1.1154	0.55	2	2	5	8
87.7277	1.1116	1.90	5	1	2	8
87.9962	1.1089	5.90	3	3	3	8
88.0861	1.1080	90.12	3	1	5	8
88.1061	1.1078	3.82	4	3	0	4
88.1963	1.1069	5.29	4	1	4	8
88.7317	1.1016	0.65	2	3	4	8
88.9767	1.0992	5.78	1	1	6	8
89.5441	1.0937	64.16	4	3	1	8
91.2554	1.0776	0.00	0	4	3	4
91.5281	1.0751	3.89	2	4	2	8
91.6926	1.0736	9.42	2	0	6	4
91.9906	1.0709	4.23	5	2	1	8
93.1147	1.0609	2.31	1	4	3	8
93.8399	1.0546	0.35	4	3	2	8
94.5552	1.0485	1.07	2	1	6	8
94.8880	1.0457	13.12	5	1	3	8
95.6837	1.0391	16.79	0	2	6	4
96.0632	1.0360	30.38	1	3	5	8

96.2975	1.0341	0.03	5	2	2	8
96.5333	1.0322	0.72	3	4	1	8
96.6579	1.0312	6.25	3	2	5	8
96.7704	1.0303	1.24	4	2	4	8
97.5545	1.0241	41.39	1	2	6	8
98.0428	1.0203	0.58	3	3	4	8
98.7209	1.0151	12.14	2	4	3	8
99.6254	1.0083	2.11	6	0	0	2
100.8828	0.9991	11.44	3	4	2	8
101.0498	0.9979	13.66	3	0	6	4
101.0638	0.9978	99.72	4	3	3	8
101.1615	0.9971	0.29	4	1	5	8
101.3577	0.9957	20.98	0	4	4	4
101.7105	0.9932	0.00	2	3	5	8
102.1524	0.9901	1.11	5	0	4	4
102.5267	0.9875	3.17	6	1	0	4
103.2271	0.9827	26.17	2	2	6	8
103.2566	0.9825	15.75	1	4	4	8
103.5819	0.9803	1.41	5	2	3	8
103.9699	0.9777	1.89	3	1	6	8
103.9999	0.9775	25.90	6	1	1	8
105.0796	0.9704	0.19	5	1	4	8
105.4978	0.9677	0.41	6	0	2	4
106.4910	0.9614	35.54	5	3	1	8
107.6238	0.9544	0.66	1	5	1	8
107.8873	0.9528	0.49	1	1	7	8
108.2857	0.9504	0.49	3	4	3	8
108.4026	0.9497	0.81	4	4	0	4
108.4696	0.9493	0.15	6	1	2	8
109.0604	0.9458	32.45	2	4	4	8
109.9197	0.9408	0.00	4	4	1	8
110.0589	0.9400	0.02	4	2	5	8
111.0290	0.9345	2.37	5	3	2	8
111.4057	0.9324	33.79	3	3	5	8
111.4958	0.9319	11.62	6	2	0	4
111.5320	0.9317	3.51	4	3	4	8
112.0229	0.9290	0.28	2	5	0	4
112.1880	0.9281	5.84	1	5	2	8
112.3721	0.9271	0.61	1	3	6	8
113.0044	0.9237	2.73	3	2	6	8
113.0419	0.9235	0.11	6	2	1	8
113.5707	0.9207	13.67	2	5	1	8
113.8568	0.9192	33.28	2	1	7	8
114.1836	0.9175	0.10	5	2	4	8
114.5520	0.9156	0.11	4	4	2	8
114.7472	0.9146	0.63	4	0	6	4
114.9434	0.9136	0.22	0	4	5	4
115.1011	0.9128	4.19	0	2	7	4
116.2222	0.9072	50.55	6	1	3	8
117.0219	0.9033	7.76	1	4	5	8
117.1671	0.9026	0.11	1	2	7	8
117.7956	0.8996	1.31	6	2	2	8
117.9225	0.8990	0.18	4	1	6	8
118.3484	0.8970	0.11	2	5	2	8
118.5415	0.8961	0.44	2	3	6	8

118.9306	0.8943	6.93	5	3	3	8
119.0176	0.8939	63.49	5	1	5	8
119.2578	0.8928	3.17	3	4	4	8
120.1661	0.8887	0.02	1	5	3	8
122.7351	0.8776	0.01	4	4	3	8
123.4837	0.8745	0.77	2	4	5	8
123.6302	0.8739	0.17	2	2	7	8
124.1972	0.8716	32.81	3	5	1	8
124.4962	0.8704	0.72	3	1	7	8
124.5463	0.8702	2.64	6	0	4	4
126.2625	0.8635	0.08	6	2	3	8
126.2887	0.8634	3.36	4	3	5	8
126.8431	0.8613	8.27	0	0	8	2
126.8697	0.8612	28.74	2	5	3	8
127.9767	0.8571	0.65	6	3	0	4
128.0865	0.8567	3.93	6	1	4	8
128.1690	0.8564	0.83	4	2	6	8
129.2019	0.8527	19.31	1	0	8	4
129.2302	0.8526	1.48	5	4	1	8
129.4005	0.8520	2.98	5	2	5	8
129.5716	0.8514	2.77	3	5	2	8
129.8010	0.8506	0.75	3	3	6	8
129.8298	0.8505	8.96	6	3	1	8
131.2078	0.8458	0.69	5	3	4	8
131.5680	0.8446	12.63	7	1	1	8
132.6705	0.8410	0.76	1	5	4	8
133.0141	0.8399	0.62	1	1	8	8
133.5199	0.8383	11.68	7	0	2	4
134.1622	0.8363	14.66	0	4	6	4
134.8824	0.8341	0.03	1	3	7	8
135.0149	0.8337	0.59	5	4	2	8
135.2815	0.8329	4.31	5	0	6	4
135.5164	0.8322	0.25	3	4	5	8
135.6852	0.8317	0.12	6	3	2	8
135.6852	0.8317	1.24	4	4	4	8
135.7191	0.8316	0.13	3	2	7	8
136.8200	0.8284	30.08	1	4	6	8
136.8549	0.8283	1.55	2	0	8	4
137.5977	0.8262	1.39	7	1	2	8
139.4722	0.8211	0.66	5	1	6	8
139.6238	0.8207	9.25	3	5	3	8
139.8142	0.8202	9.64	4	5	0	4
140.0057	0.8197	19.08	6	2	4	8
140.7831	0.8177	0.54	2	5	4	8
141.1789	0.8167	1.65	2	1	8	8
142.1080	0.8144	14.80	4	5	1	8
142.4791	0.8135	25.20	0	6	0	2
142.5206	0.8134	57.69	4	1	7	8
143.0229	0.8122	4.92	0	2	8	4
143.4050	0.8113	17.08	2	3	7	8
144.3593	0.8091	0.00	7	2	1	8
144.8927	0.8079	3.86	0	6	1	4
145.7569	0.8060	24.48	2	4	6	8
146.2690	0.8049	58.53	1	2	8	8
146.3631	0.8047	0.96	5	4	3	8

147.1752	0.8030	31.85	6	3	3	8
147.3209	0.8027	1.77	6	1	5	8
148.2614	0.8008	7.08	1	6	1	8
149.7080	0.7980	3.40	7	1	3	8
149.7611	0.7979	1.15	4	5	2	8

Physical Properties

Calc. density 5.854 g cm-3

Remarks

Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file

I/Ic calcuted by EXPO

Apéndice E. *Ficha técnica de las fases cristalinas presentes en la muestra P-04*

Muestra P-04. Fase cristalina Ni3 P

00-901-1823

COD CIF File http://www.crystallography.net/cod/9011823.html

Mineral Name Nickelphosphide

Formula Ni3 P

Quality C (calculated pattern)

I/IC 3.68

Reference Skala, R. Drabek, M., Mineralogical Magazine, 67 (2003)

Space Group I -4 (82)

Crystal system Tetragonal

Cell parameters a=8.9499 Å c=4.3850 Å

Cell volume 351.24 Å3

Wavelength 1.54056 Å

μ(Cu Kα) 406.576 cm-1

Diffraction data

2theta	d[A]	Int.	hkl	mult	
13.9823	6.3285	0.05	1 1 0		4
19.8238	4.4749	0.41	2 0 0		4
22.5609	3.9378	0.51	1 0 1		8
28.1779	3.1643	3.20	2 2 0		4
30.2071	2.9562	51.92	2 -1 1		8
31.5862	2.8302	28.40	3 -1 0		4
36.3939	2.4666	246.95	3 0 1		8
40.2732	2.2375	32.13	4 0 0		4
41.1367	2.1925	26.71	0 0 2		2
41.7804	2.1602	1000.00	3 -2 1		8
42.8334	2.1095	239.98	3 3 0		4
43.6546	2.0717	529.19	1 1 2		8
45.2738	2.0013	356.83	4 -2 0		4
46.0613	1.9689	128.99	2 0 2		8
46.6504	1.9454	849.66	4 -1 1		8
50.6067	1.8022	148.18	2 2 2		8
52.0618	1.7552	176.94	5 1 0		4
52.7700	1.7333	311.87	3 -1 2		8
55.3956	1.6572	118.33	4 -3 1		8
58.2704	1.5821	16.90	4 4 0		4
58.9281	1.5660	43.54	4 0 2		8
59.4244	1.5541	34.89	5 -2 1		8
60.2441	1.5349	25.22	5 -3 0		4
60.8925	1.5201	11.40	3 3 2		8
62.1837	1.4916	0.34	6 0 0		4
62.8159	1.4781	11.38	4 -2 2		8
64.5458	1.4426	12.83	1 0 3		8
65.9576	1.4151	43.99	6 -2 0		4
67.0377	1.3949	68.65	6 -1 1		8
68.2527	1.3730	6.35	2 -1 3		8
68.4115	1.3702	18.05	5 -1 2		8
70.6788	1.3317	19.85	5 -4 1		8
71.8655	1.3126	26.57	3 0 3		8
73.7934	1.2830	17.34	4 4 2		8
74.2389	1.2764	78.82	6 -3 1		8
74.9738	1.2657	62.29	7 -1 0		4
75.4071	1.2595	126.84	3 -2 3		8
75.5551	1.2574	133.01	5 -3 2		8
76.7262	1.2411	49.52	6 -4 0		4
77.3010	1.2333	20.11	6 0 2		8
77.7422	1.2274	57.84	7 0 1		8
78.8896	1.2124	136.21	4 1 3		8
80.7577	1.1890	49.65	6 2 2		8
81.1947	1.1837	67.78	7 -2 1		8
81.9069	1.1752	6.22	7 -3 0		4
85.7403	1.1322	58.09	4 -3	3	8
87.0308	1.1187	0.21	8 0	0	4
88.0161	1.1087	69.65	6 -5	1	8
89.1409	1.0976	17.89	5 -2	3	8
89.2748	1.0963	60.38	0 0	4	2

89.2852	1.0962	98.29	7 -1	2	8
90.4274	1.0853	46.87	8 -2	0	4
90.9738	1.0802	1.06	1 1	4	8
90.9846	1.0801	96.84	6 -4	2	8
91.4188	1.0761	76.80	7 -4	1	8
92.6724	1.0648	6.33	2 0	4	8
93.8167	1.0548	0.32	6 6	0	4
95.5257	1.0404	12.79	7 -5	0	4
95.9404	1.0370	6.99	6 -1	3	8
96.0878	1.0358	2.25	2 2	4	8
96.0878	1.0358	33.58	7 -3	2	8
97.7979	1.0222	19.25	3 -1	4	8
98.2372	1.0188	34.24	8 -3	1	8
99.3706	1.0102	8.91	5 -4	3	8
100.6751	1.0006	13.42	8 -4	0	4
101.2455	0.9965	4.64	8 0	2	8
102.3967	0.9884	11.97	9 -1	0	4
102.8316	0.9854	24.24	6 -3	3	8
102.9777	0.9844	10.28	4 0	4	8
104.7266	0.9727	26.18	3 3	4	8
104.7266	0.9727	3.18	8 -2	2	8
105.1721	0.9698	2.20	9 0	1	8
106.3476	0.9623	55.26	7 0	3	8
106.4750	0.9615	48.95	4 -2	4	8
108.2690	0.9505	1.46	6 6	2	8
108.7218	0.9478	89.60	7 -6	1	8
109.4706	0.9434	7.71	9 -3	0	4
109.9197	0.9408	44.97	7 -2	3	8
110.0763	0.9399	9.62	7 -5	2	8
111.8769	0.9298	38.85	5 -1	4	8
112.3536	0.9272	32.12	8 -5	1	8
115.5977	0.9103	0.07	8 4	2	8
115.5977	0.9103	5.61	8 -4	2	8
116.8565	0.9041	9.33	7 7	0	4
117.3338	0.9018	36.92	6 -5	3	8
117.4801	0.9011	5.29	4 4	4	8
117.5011	0.9010	15.91	9 -1	2	8
118.7789	0.8950	2.02	8 -6	0	4
119.4114	0.8921	11.08	5 -3	4	8
119.9203	0.8898	16.41	9 -4	1	8
121.2335	0.8840	31.43	8 1	3	8
121.3719	0.8834	0.36	6 0	4	8
122.7351	0.8776	19.19	10 2	0	4
123.9003	0.8728	4.57	1 0	5	8
123.9250	0.8727	10.66	10 -1	1	8
124.7725	0.8693	17.30	9 -5	0	4
125.4589	0.8666	23.45	6 -2	4	8
125.4589	0.8666	10.37	9 -3	2	8
128.0865	0.8567	4.29	2 1	5	8
129.5716	0.8514	24.31	8 -3	3	8
132.5463	0.8414	8.28	3 0	5	8
132.5773	0.8413	25.19	10 -3	1	8
132.5773	0.8413	0.40	10 3	1	8
134.3246	0.8358	2.07	7 7	2	8
135.9229	0.8310	8.82	10 -4	0	4

136.7501	0.8286	32.41	8 -6	2	8
136.7501	0.8286	64.92	7 1	4	8
136.7501	0.8286	45.59	8 6	2	8
137.3483	0.8269	73.71	3 -2	5	8
137.3839	0.8268	22.04	8 7 1	8	
137.3839	0.8268	23.81	8 -7 1	8	
139.0590	0.8222	1.97	9 0 3	8	
139.2837	0.8216	60.49	6 -4 4	8	
141.9445	0.8148	118.53	10 -2 2	8	
142.6454	0.8131	71.28	4 -1 5	8	
142.6454	0.8131	6.96	9 6 1	8	
142.6454	0.8131	24.56	9 -6 1	8	
142.6454	0.8131	7.40	4 1 5	8	
143.8351	0.8103	64.56	11 1 0	4	
144.5360	0.8087	75.78	9 -2 3	8	
144.5360	0.8087	29.02	7 6 3	8	
144.8031	0.8081	30.64	9 -5 2	8	
147.8616	0.8016	1.75	7 -3 4	8	
147.8616	0.8016	11.74	7 3 4	8	
148.6671	0.8000	9.29	11 0 1	8	

Physical Properties

Calc. density 7.831 g cm-3

Remarks

Diffraction pattern calculated by EXPO from COD database CIF file

I/Ic calcuted by EXPO

Apéndice F. Ecuaciones usadas para el cálculo de la dureza con sus respectivas cargas.

MODELO TUCK

K: CONSTANTE

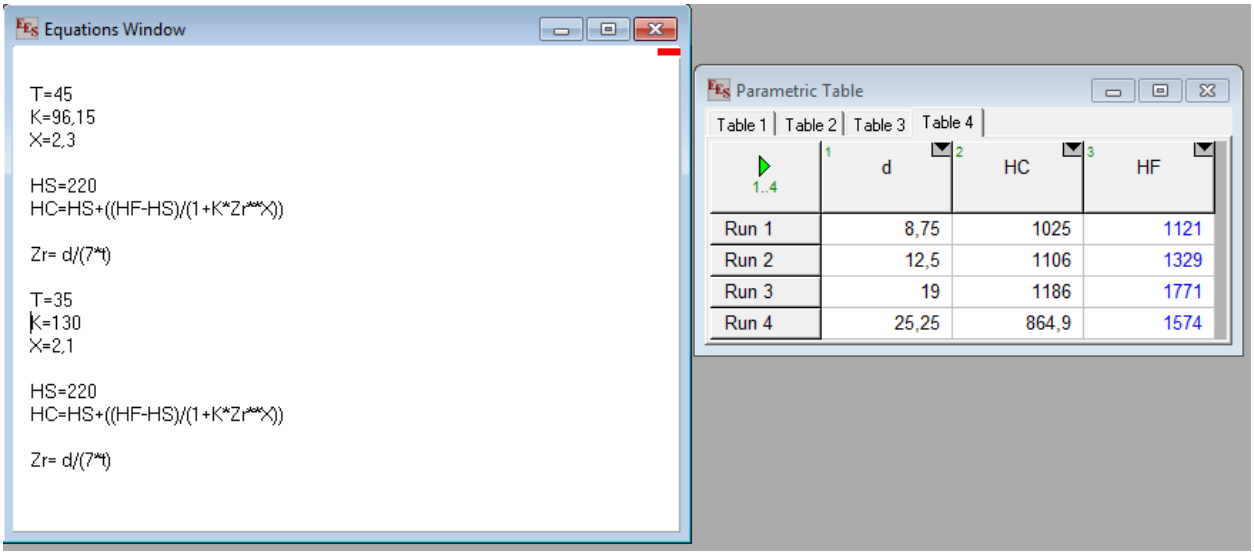
N: constante

T: Espesor

Hc: dureza combinada

Hs: dureza del sustrato

Hf: dureza de la película



MODELO PUCHI-CABRERA

K: CONSTANTE

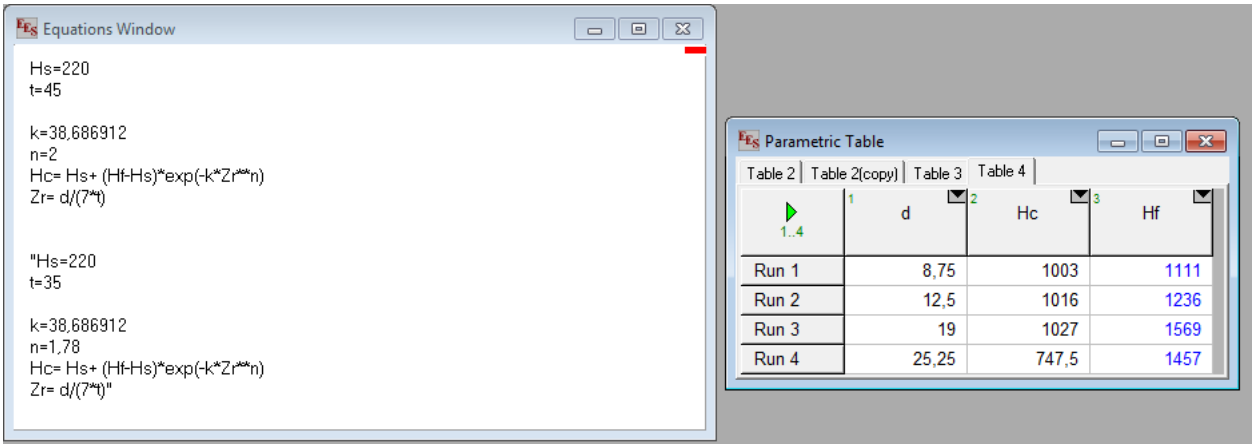
X: constante

T: Espesor

Hc: dureza combinada

Hs: dureza del sustrato

Hf: dureza de la película



MODELO KORSUNSKY

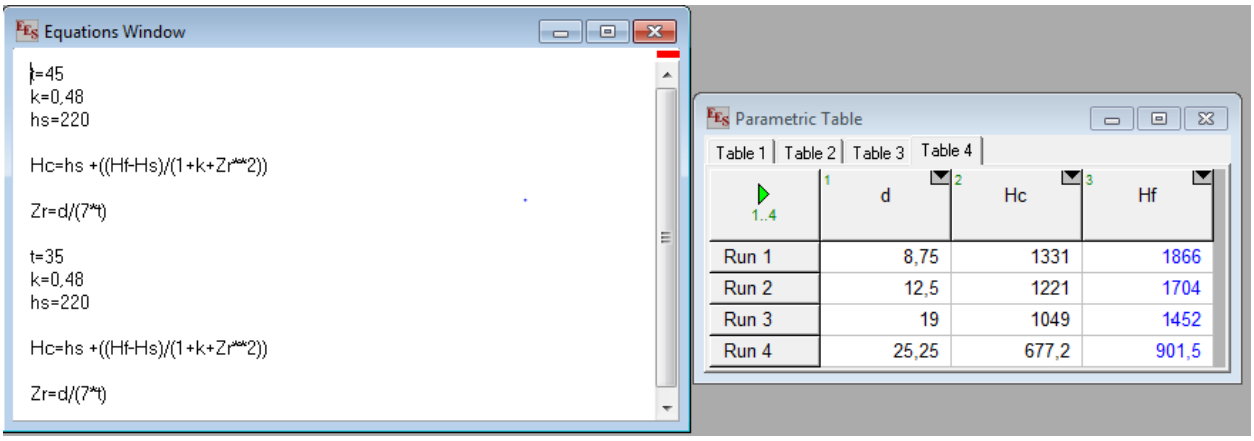
K: CONSTANTE

T: Espesor

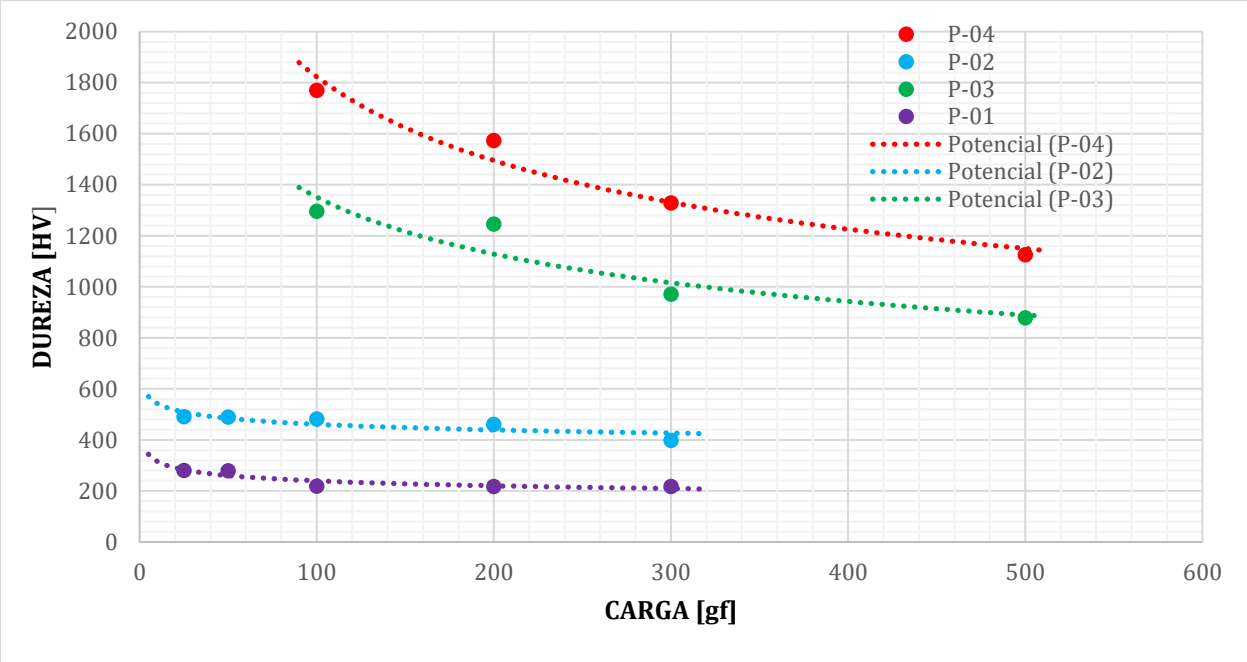
Hc: dureza combinada

Hs: dureza del sustrato

Hf: dureza de la película



Variación de dureza con respecto a la carga según el modelo de Tuck para las probetas P-01 P-02 P-03 y P-04



Variación de dureza con respecto a la carga según el modelo de Puchi-Cabrera para las probetas P-01 P-02 P-03 y P-04

