



Superficies y vacío

ISSN: 1665-3521

alex@fis.cinvestav.mx

Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología  
de Superficies y Materiales A.C.  
México

Prieto García, F.; Méndez Cortés, S. P.; Bolarín Miró, A.; Sánchez de Jesús, F.; Méndez Marzo, M. A.  
Estudio cinético y mecanismos de reacciones en el proceso de depósito de aleaciones ternarias de Ni-  
P-Mo

Superficies y vacío, vol. 17, núm. 3, septiembre, 2004, pp. 1-8  
Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.  
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94217301>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica  
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## Estudio cinético y mecanismos de reacciones en el proceso de depósito de aleaciones ternarias de Ni-P-Mo

F. Prieto García\*, S. P. Méndez Cortés  
Centro de Investigaciones Químicas

A. Bolarín Miró, F. Sánchez de Jesús, M. A. Méndez Marzo  
Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5. Ciudad Universitaria, Pachuca, Hidalgo, México.  
(Recibido 15 de enero de 2004; Aceptado 23 de agosto de 2004)

Un depósito de Ni-P-Mo vía química genera un recubrimiento ingenieril empleado por su buena resistencia al desgaste y a la corrosión. Los recubrimientos químicos Ni-P-Mo se obtienen por depósito auto catalítica empleando una solución de composición específica, en la que el sustrato cataliza la reacción.

El objetivo de este trabajo es determinar la cinética de la reacción de depósito de recubrimientos autocatalíticos Ni-P-Mo de un baño de composición específica, a través de la determinación del consumo en reactivos, el incremento en peso del sustrato recubierto, el espesor y la microdureza del recubrimiento. Se encontró una velocidad media para el depósito de  $1.61 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , pero ésta es diferente para cada elemento.

Durante el depósito, el factor determinante en la velocidad de depositación es el Mo debido a que (1) su depósito se inhibe por la presencia de fósforo en la solución que se codeposita con el níquel y (2) incrementos en la concentración de molibdato en la solución la hacen inestable.

Los resultados obtenidos permiten proponer el mecanismo de codeposición Ni-P-Mo, a través del planteamiento de las reacciones que tienen lugar durante el proceso de depositación.

*Palabras clave:* Cinética; Mecanismos; Aleaciones; Ternarias

The chemical deposition of Ni-P-Mo produces an engineering coating normally used because of its excellent corrosion and wear resistance. The Electroless Ni-P-Mo plating is obtained by means of an autocatalytic chemical reduction process, using a specific chemical solution. The reaction takes place on a substrate which catalyses the reaction.

The goal of this work is to establish the kinetic of the electroless Ni-P-Mo deposition of a specific chemical bath.

In order to obtain this, it was evaluated the consume of reagents, the thickness of the coating and the weight increase of the substrate after the deposition. It was found a deposition rate for the system around  $1.61 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , but it is different for each component of the coating.

During the deposition the determinant factor in the rate is the Mo due to the fact that (1) the deposit of Mo keeps out for the presence of phosphorus in the solution that codeposits with the nickel and (2) increases in the concentration of molybdate in the solution they make unstable.

The obtained results allow to propose the mechanism of codepositions, by means of the exposition of the type of reactions that take place during the chemical deposition of Ni-P-Mo electroless coating.

*Keywords:* Kinetic; Mechanisms; Alloys; Ternary

### 1. Introducción

Dentro de los investigadores que han obtenido recubrimientos de aleaciones ternarias Níquel – Fósforo - Molibdeno caben destacar a Mendoza [2] y Koiwa, Yamada y Osaka [6]. El objetivo principal de los recubrimientos es el de generar una capa protectora que se adhiera perfectamente al material que se desea recubrir (sustrato) con el fin de impedir que se dañe por agentes externos que produzcan alguna alteración grave en sus propiedades. El depósito puede ser definida como: *La reducción de iones metálicos para formar una película metálica en un sustrato* [1]. Dicha película es capaz de brindar propiedades importantes a las piezas depositadas, características que brindan los elementos utilizados para generarlos y por las que motivan su presencia en el sustrato, tales como brillo, resistencia a la corrosión, al

desgaste y algunas otras propiedades mecánicas [1]. Estos depósitos se logran de diferentes formas:

**Electrodeposición:** Creación de una celda electroquímica en la cual la pieza a recubrir hace función de cátodo; una lámina metálica es el ánodo y el electrolito es una solución salina; existen dos grandes limitantes, mediante este método sólo se pueden recubrir materiales conductores y el espesor de recubrimiento no es uniforme sobre el sustrato. Esta técnica se puede aplicar para recubrimientos con Ni y también para aquellos que involucran un metal de transición [2].

**Depósito por Contacto:** Utiliza un metal activo como ánodo. Cuando el ánodo y el cátodo están en contacto el efecto del ánodo se inhibe y el ión más noble en solución recubre fuera del cátodo. Dos desventajas de este método: la reacción cesa cuando se llega al punto de

\* prietog@uaeh.reduaeh.mx

**Tabla 1.** Propiedades y aplicaciones de algunos recubrimientos con aleaciones ternarios, porcentaje en peso del elemento.[5]

Aleación	Dureza (HK <sub>100</sub> )	Propiedades y aplicaciones
Ni-Ti-B(3-5% Ti, 3-5% B)	650-850	Aplicaciones anti-desgaste
Ni-Sn-B(1-3% Sn 3-5% B,)	650-850	Aplicaciones anti-desgaste
Co-W-B(1-5% W, 3-5% B,)	750-850	Aplicaciones anti-desgaste

saturación y no hay posibilidad de prevenir que el recubrimiento quede en el metal activo [2].

**Recubrimiento por Reducción Química Autocatalítica:** Depósito mediante reducción química de una sal del metal depositado, por acción de un agente reductor adecuado. Según [1], Brenner y Riddell estudiaban el electrodeposición de aleaciones Níquel- Tungsteno en un baño con Citrato a elevadas temperaturas, observaron la presencia de productos de oxidación, y añadieron un agente reductor (Hipofosfito de Sodio). La superficie exterior del tubo de acero, usado como cátodo, se recubría con Níquel, y se elevaba demasiado la corriente utilizada, estos resultados fueron interpretados en términos de una reducción química que tomaba lugar simultáneamente con la electrodeposición [2]. Este imprevisto descubrimiento inició las bases para una nueva industria de recubrimientos químicos [3]. Algunas ventajas y desventajas que presenta la reducción química autocatalítica frente a la electrolítica son [2]:

**Ventajas:**

- 1.-El recubrimiento se puede lograr en cualquier sustrato, incluyendo no conductores como el vidrio y el plástico.
- 2.-Los depósitos pueden ser logrados de manera uniforme y del espesor deseado aún en superficies irregulares.
- 3.-Las películas de recubrimientos logradas presentan mayor resistencia a la corrosión.

**Desventajas:**

- 1.-La depósito es lograda en áreas aisladas, lo cual impide que la pieza a tratar se recubra en su totalidad.
- 2.-La solución empleada para recubrir debe de estar bajo supervisión continua mediante la adición del agente reductor y la sal metálica ya que estos componentes llegan a consumirse después de un determinado tiempo.

La depósito autocatalítica del Níquel (Electroless Nickel Plating, EN) es uno de los más relevantes descubrimientos, en el proceso de depósito de aleaciones metálicas [4]. El Níquel aumenta la resistencia a la corrosión de metales y a

su vez los depósitos logrados son altamente brillantes. Se clasifica en función de los componentes que participan en él, en 3 grandes grupos:

**Niquelado Químico Simple (Electroless Nickel):** Generan depósitos del tipo Ni-P o Ni-B (los más utilizados); se logra reduciendo una sal de Níquel mediante una reacción química autocatalítica, sobre un sustrato preparado. Este depósito puede contener hasta el 13% en peso de Fósforo o Boro, lo que depende del agente reductor empleado en la depositación.

**Niquelado Químico Compuesto (Electroless Nickel Composite)**

Mediante una reacción química autocatalítica, con la adición de partículas a la solución de Niquelado durante el proceso de depósito, partículas de Alúmina, Teflón y Diamante, entre otras, hace que el recubrimiento final obtenido sea del tipo Ni-P-X o Ni-B-X, siendo X las partículas adicionadas que se codepositan con el Niquelado Simple. Mejora las propiedades anti-desgaste del recubrimiento [4]. Presenta dos aspectos: el primero se refiere a la propiedad específica que requiere un recubrimiento por ejemplo: resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, dureza y otros; el segundo corresponde a la partícula que se adiciona.

**Niquelado Químico de Aleaciones Ternarias [4].**

Respecto a otros tipos de recubrimientos, incrementan la funcionalidad en las propiedades específicas (Ver tabla 1).

Las primeras investigaciones y recubrimientos de estas especies las realizó Mallory (según Mendoza [2]) y más recientemente Koiwa [6]. La desventaja de estas aleaciones son: que los ácidos oxidantes y los hidróxidos las disuelven. Las ventajas de las aleaciones Ni-P-Mo, son: difíciles de oxidar a temperatura ambiente y al contacto con el aire; aleantes muy importantes, ya que proporcionan

**Tabla 2.** Peso de depósito vs tiempo y porcentaje de incremento de peso, espesor de película y dureza del recubrimiento, (%DER).

Peso (%)	Peso depósito (mg)	Espesor (micras)	Dureza (HV <sub>100</sub> )
0.00	0.0000	-	-
0.19 (0.92)	1.1267 (0.3667)	8.4	397.2
0.26 (0.45)	17.1333 (0.4825)	11.2	403.1
1.54 (0.52)	101.1500 (0.6204)	16.6	425.4
2.05 (0.37)	129.9500 (1.5200)	17.2	436.7
3.43 (0.49)	219.3333 (2.871)	17.4	550.7
4.17 (0.55)	268.2667 (2.6605)	17.5	549.6

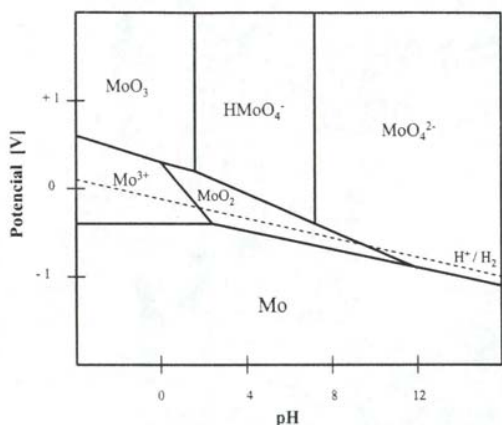


Figura 1. Diagrama de equilibrio de Pourbaix. Se puede apreciar que el Mo(VI) se encuentra a valores de pH mayores de 6.0, ésta especie se oxida a Mo(IV) antes de pasar a la especie metálica Mo(s)[1].

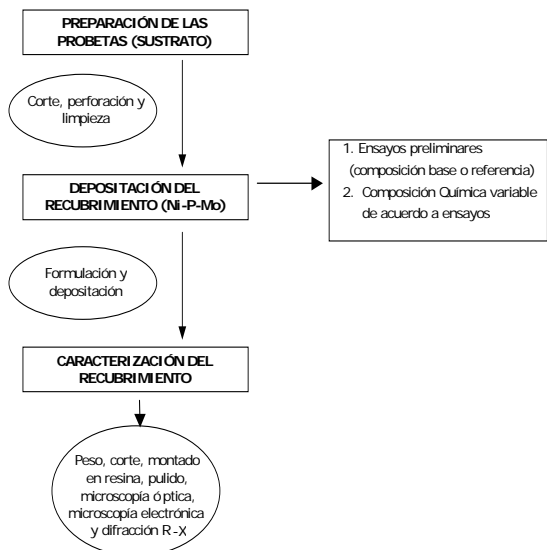


Figura 2. Esquema de la metodología utilizada para el Desarrollo de los recubrimientos ternarios y evaluaciones cinéticas.

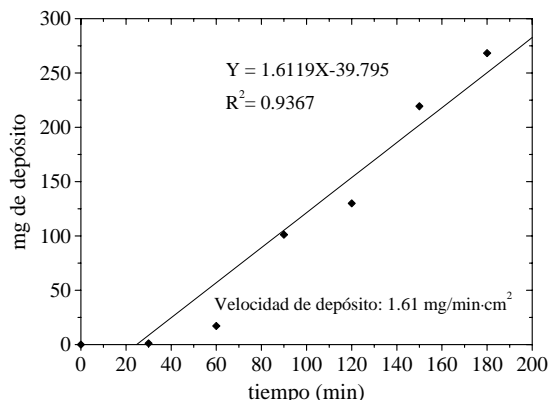


Figura 3. Gráfica de correlación lineal de la velocidad de depósito para Ni-Mo-P.

duresa y eliminan la fragilidad a los aceros templados al impedir la separación de laminillas de grafito y proporciona resistencia al acero a altas temperaturas.

Las condiciones del proceso que se deben controlar durante el depósito de estos recubrimientos ternarios son:

a) **Temperatura:** entre 85 y 95°C, (recubrimientos metales); las reacciones de oxidación y reducción involucradas en el proceso requieren de ésta para llevarse a cabo a buena velocidad y mejorar su apariencia superficial, se vuelven más suaves y brillantes [2, 7].

b) **pH:** se controla para que la especie requerida de Molibdeno, Mo<sup>0</sup>, sea la adecuada en el depósito, ya que, la especie que puede oxidarse a su forma metálica correspondiente, se encuentra a pH's mayores de 7.5, (ver diagrama de Pourbaix, figura 1) [3, 7, 8].

c) **Composición de la solución de Niquelado Químico:** determina la calidad del recubrimiento. La estabilidad de la solución de Niquelado Químico depende del estabilizador y del agente reductor Hipofosfito de Sodio. La calidad final del recubrimiento depende de la cantidad de Molibdeno presente en la solución; sobre esto algunos investigadores como Stepanova y Purovskaya [9], han encontrado que las aleaciones ricas en Molibdeno presentan mejor depósito en soluciones con alto porcentaje de Citrato ya que es un aditivo muy útil para aumentar la velocidad de depósito y la cantidad de Molibdeno en el recubrimiento [9, 10].

d) **Agitación:** una buena agitación hace que la composición de Molibdeno en el recubrimiento se incremente [10, 11, 12].

## 2. Metodología experimental

### 2.1. Muestras y tratamiento

Para lograr la depósito de Ni-P-Mo sobre un sustrato, la formulación química deberá contener los siguientes componentes:

**Agua:** solvente de la solución de Niquelado Químico.

**Níquel:** una sal como el NiSO<sub>4</sub> o NiCl<sub>2</sub>, siendo la más empleada la primera ya que permite una ionización más controlada y no da lugar a complejos que alteren la composición del depósito obtenido.

**Agente Reductor,** proveniente de la oxidación del Hipofosfito de Sodio (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>), y permite la reducción del Níquel iónico a Níquel metálico. El Hipofosfito de Sodio después de participar en la reacción, aporta el Fósforo que se codeposita como elemento de aleación en el recubrimiento.

**Agente Complejante:** su función es evitar la descomposición de la disolución, además de brindar un efecto tampón o buffer en la reacción de reducción de Ni-P evitando el descenso rápido del pH (se añade una base para controlar la alcalinidad de la solución), disminuye la concentración de iones libres de Ni<sup>2+</sup> de la solución. El agente complejante utilizado en este trabajo fue el Citrato de Sodio.

**Tabla 3.** Disminución e incremento de concentraciones de Mo, P y Ni en solución y depósitos respectivamente

	Solución	Depósito	Solución	Depósito	Solución	Depósito
t	Mo	Mo	P	P	Ni	Ni
(min)	[mg/]	[mg]	mg/L]	[mg]	[mg/L]	[mg]
0	190.82	0.00	7743.5	0.00	5870.2	0.00
30	190.44	0.25	7737.7	0.62	5659.7	5.25
60	190.17	0.31	7711.8	1.04	5449.2	12.68
90	189.39	0.89	7676.4	1.94	5238.6	22.65
120	188.61	1.54	7640.2	3.80	5128.1	45.89
150	188.53	2.24	7624.3	4.10	5017.6	66.87
180	188.16	3.68	7618.5	5.76	4967.1	89.92

**Agente Acelerador:** ayuda a que la reacción se lleve a cabo más rápido ya que los agentes complejantes disminuyen la velocidad de depósito, y pequeñas concentraciones logran aumentar la velocidad de reacción. Se considera que estos actúan reduciendo la capacidad de enlace entre el Hidrógeno y el Fósforo en la molécula de Hipofosfito de Sodio, permitiendo que se desplace más fácilmente el Fósforo y sea adsorbido sobre la superficie catalítica. Agentes estabilizadores que se pueden utilizar: Ácido Glicólico, Málico, Succínico, Láctico, Tartárico, entre otros Ácidos Carboxílicos [1]. En este trabajo se empleó el Ácido Láctico ya que proporciona un mayor porcentaje de depósito comparado con los demás Agentes Aceleradores [2].

**Molibdeno:** una sal como  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , es adsorbida por la superficie catalítica, que se logra a pH's elevados ya que esta especie predomina a un pH mayor a 7.5.

**Agente Estabilizador:** se añadió Plomo en pequeños gránulos, ya que de acuerdo con Mendoza y Ortega [1,2] este elemento logra que la reacción de reducción en el proceso esté controlada y solamente ocurra sobre el material a recubrir. El Plomo en concentraciones elevadas produce un efecto inhibitor anulando el depósito. Este elemento también ayuda a proporcionar brillo a los recubrimientos [2].

**Agente Controlador de pH:** se empleó  $\text{NH}_4\text{OH}$ , para mantener el pH de la disolución en valores alcalinos. Es importante señalar que algunos autores indican que la velocidad de depósito de las soluciones de Niquelado Químico con Molibdeno es más lenta comparada con las soluciones de Niquelado Simple Ni-P [6], esto hace que se incremente el interés en los objetivos propuestos para evaluar los efectos cinéticos conjuntamente con los mecanismos de reacción.

Los factores o variables que intervienen en el proceso y que fueron estrictamente controlados, son:

**Temperatura:**  $88^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , permaneció constante durante todo el proceso [8, 13].

**pH:** controlado por adición de Hidróxido de Amonio concentrado y mantenido en  $9.0 \pm 0.2$ , ajustándose cada media hora para evitar su descenso [8, 13].

**Composición:** composición optimizada en trabajos anteriores [13] de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  0.002 M,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  0.25 M, Citrato 0.20 M,  $\text{NiSO}_4$  0.10 M, Ácido láctico 0.10 M y  $\text{Pb}^{2+}$  2 ppm.

**Agitación:** constante a  $1750 \pm 2$  r.p.m., la agitación afecta los fenómenos de reacción que ocurren en la superficie catalítica durante el proceso de depositación [8].

El material empleado como sustrato fueron pequeñas láminas de acero con bajo contenido de carbono utilizadas como probetas.

**Corte y Perforación de las Probetas:**

Con una guillotina manual, capacidad de corte largo total de 1524 mm, de espesor 1.5 mm, calibre 20, se cortaron probetas rectangulares de 50x10 mm. En la parte superior se les realizó una perforación de 2mm de diámetro, por la cual se introduce un hilo de nylon para sostenerlas y facilitar la inmersión en la solución de Niquelado Químico.

**Desengrase y Activación Superficial de las Probetas:**

Se siguió la metodología de limpieza y preparación según Ortega [1] y Mendoza [2].

**Preparación, formulación y realización del Niquelado Químico:**

Se disuelven las sales en el siguiente orden;  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , Citrato de Sodio, Ácido Láctico,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , se agrega el Agente Estabilizante, Pb. Se regula el pH a 9.0, con el Hidróxido de Amonio, y se le aplica agitación, a temperatura ambiente. Una vez que la temperatura del baño haya llegado a  $88^\circ\text{C}$ , se introduce la solución de Niquelado Químico y se deja con agitación de 20 a 30 minutos y se vuelve a ajustar el pH. Se ajusta el pH cada 30 minutos [1, 2]. En la figura 2 se indica un esquema del desarrollo experimental en las condiciones planteadas.

## 2.2. Ensayos y estudios cinéticos

El estudio cinético se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito; las probetas en estudio fueron colocadas y sacadas del baño a diferentes intervalos de tiempos: 30; 60; 90; 120; 150; y 180 minutos. En todos los casos por triplicado.

Las probetas sacadas fueron sometidas a evaluaciones físicas: espesor, dureza, incremento de peso, evaluación por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y posteriormente sometidas a un decapado ácido (en solución de HCl 1.000 M) para disolver totalmente el recubrimiento y medir por espectroscopía de emisión con plasma acoplado inductivamente (siglas en Inglés, ICP) las concentraciones de Ni, P y Mo en cada caso. Con los datos obtenidos se realizaron las

**Tabla 4.** Composiciones porcentuales de la aleación ternaria Ni-Mo-P a diferentes tiempos.

T (min)	mg Depositados				Composición		
	Ni	P	Mo	TOTAL	Ni (%)	P (%)	Mo (%)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-
30	5.25	0.62	0.25	6.12	85.78	10.13	4.08
60	12.68	1.04	0.31	14.03	90.38	7.41	2.21
90	22.65	1.94	0.89	25.48	88.89	7.61	3.49
120	45.89	3.80	1.54	51.23	89.58	7.42	3.01
150	66.87	4.10	2.24	73.21	91.34	5.60	3.06
180	89.92	5.76	3.68	99.36	90.50	5.80	3.70
				<b>Media</b>	<b>89.41</b>	<b>7.33</b>	<b>3.26</b>
				<b>Des Est</b>	<b>1.79</b>	<b>1.49</b>	<b>0.60</b>
				<b>%CV</b>	<b>2.01</b>	<b>20.30</b>	<b>18.32</b>

evaluaciones cinéticas de depósito y se estudiaron los mecanismos de las posibles reacciones que tienen lugar.

### 3. Resultados y discusión

En la tabla 2 se aprecian los resultados de los pesos de depósito y los porcentajes respectivos a los diferentes tiempos evaluados, los valores de espesores y durezas. Se observa el crecimiento de correlación lineal con coeficiente de 0.94 ( $r^2$ ), y que se muestra en la figura 3. En ésta se señala que la velocidad de depósito promedio en este sistema es de  $1.61 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Se aprecia un incremento regular en espesor y dureza con el incremento del peso de depósito.

Por su parte en la tabla 3 se hace un análisis de los niveles de disminución de las concentraciones de Mo, P y Ni (en mg/L) en la disolución de níquelado químico y el incremento de las concentraciones de estos mismos elementos en el depósito (en mg/Kg); de manera gráfica se observan en la figura 4 a, b y c. A partir de estos datos, fueron calculados los porcentajes de composición del recubrimiento ternario en cada tiempo del proceso, valores que se observan en la tabla 4. Es de señalar que de manera aparente existe una reacción preferencial para la depósito de P y Mo que alcanzan sus respectivos máximos a los 90 minutos del proceso, descartando la fase inicial (primeros 30 minutos) donde aparentemente se producen variaciones cinéticas (altas velocidades) en el depósito de P preferentemente.

En la misma tabla 4 podemos observar que se mantiene en el tiempo una composición química porcentual muy similar para la aleación ternaria que se deposita y finalmente se alcanza una composición media de Ni 89.41 %, Mo 3.26 %, P 7.33 %, todo lo que está en correspondencia con lo obtenido por [13] y con lo reportado en [5].

Se aprecian de forma separadas las velocidades de depósito para cada uno de los elementos en estudios en la figura 5 a, b y c; velocidades altas para el Ni ( $0.507 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) y la más baja o determinante en el proceso para el Mo ( $0.019 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Esto está en correspondencia con lo que señalan algunos autores

respecto a lo difícil que resulta controlar la depósito de especies de Mo sobre sustratos diversos [6, 7 y 9].

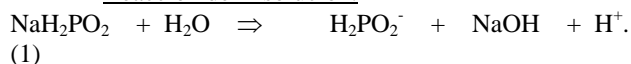
En este trabajo se asocia el grado de cristalinidad tanto a la composición química del recubrimiento, como al mecanismo de reacción de depósito producido en cada experimento. En la composición final al término de 180 minutos, no se logran obtener estructuras totalmente cristalinas. Como se observa en la figura 6 el espectro de DRX a los 60 y 180 minutos, indicando las fases Mo-Ni-P con alto grado de cristalinidad pero también se aprecian partes amorfas;

La micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido se observa en la figura 7; muestra un recubrimiento, homogéneo y bien definido.

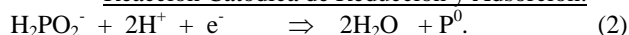
Finalmente se han podido predecir las siguientes reacciones que tienen lugar para este proceso. El modelo de codepósito electroquímica de Ni-P-Mo, extraído de la revisión bibliográfica, es el que se toma como base para la depósito Autocatalítica [14, 15] y se proponen los siguientes mecanismos:

#### Para el Fósforo:

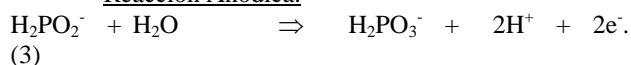
##### ✓ Reacción de Disolución:



##### ✓ Reacción Catódica de Reducción y Adsorción:

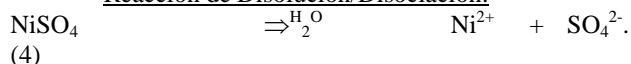


##### ✓ Reacción Anódica:

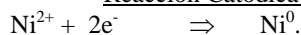


#### Para el Níquel:

##### ✓ Reacción de Disolución/Disociación:



##### ✓ Reacción Catódica de Reducción y Adsorción:



##### ✓ Reacción de Reducción y Adsorción con Hidróxido

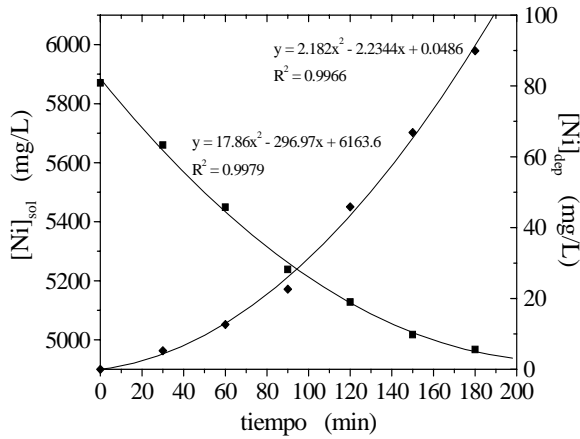


Figura 4 a). Comportamiento del Ni en disolución del baño de niquelado químico y en el depósito.

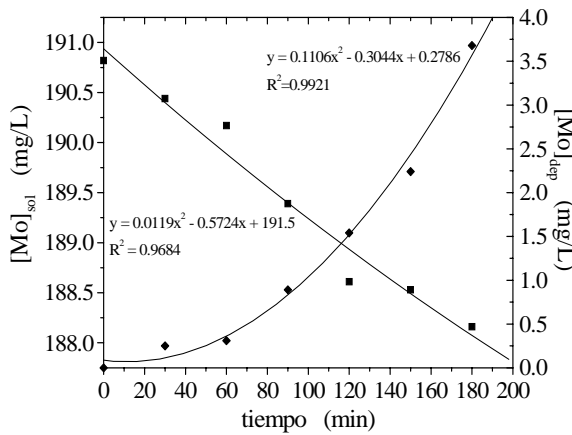


Figura 4 b). Comportamiento del Mo en disolución del baño de niquelado químico y en el depósito.

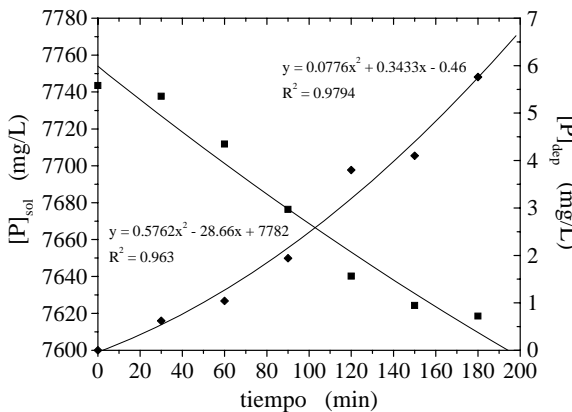
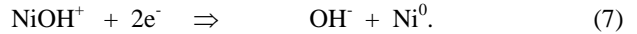
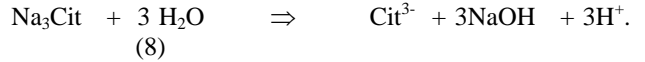


Figura 4 c). Comportamiento del P en disolución del baño de niquelado químico y en el depósito.



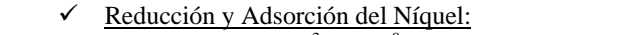
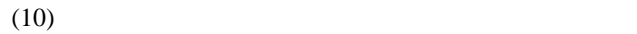
✓ Disolución del Citrato:



✓ Formación de Complejos Níquel – Citrato:



✓ Reducción y Adsorción del Níquel:

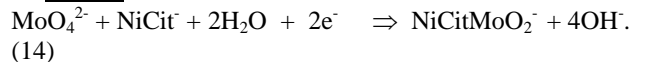


Para el Molibdeno:

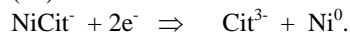
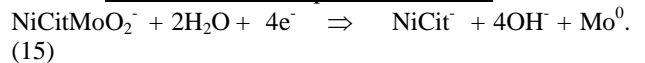
✓ Reacción de Disolución:



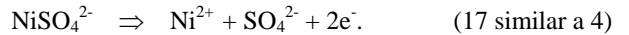
Formación y Adsorción del Complejo de Ni-Mo-Citrato:



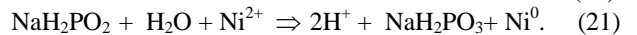
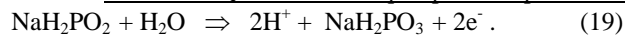
✓ Reducción de las Especies Metálicas:



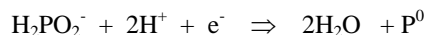
Otro Modelo de Reacciones pudiera ser coincidente con el propuesto por Ortega [8], para recubrimientos Ni-P simples:



✓ Reducción Química del Níquel por el Hipofosfito:



Finalmente definimos como modelo de codepósito a las reacciones: (2), (9), (14), (15) y (16), ya que involucran al elemento depositado y al complejo que se forma con el citrato:



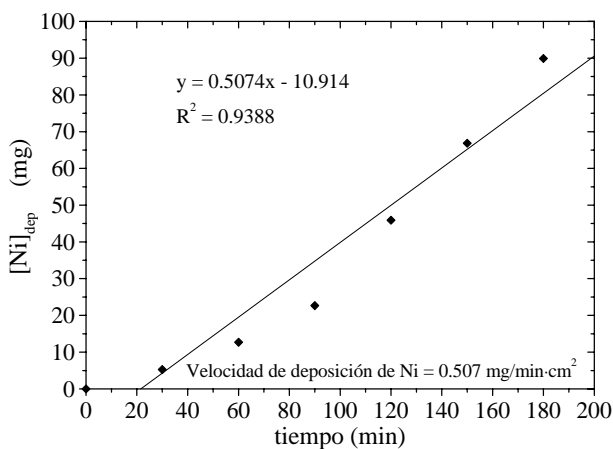


Figura 5 a). Velocidad de depósito del Ni.

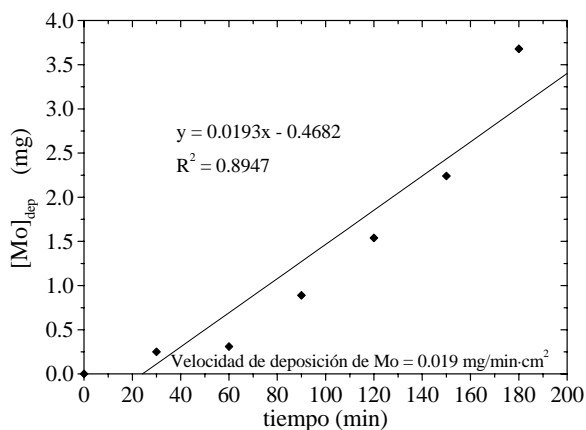


Figura 5 b). Velocidad de depósito del Mo.

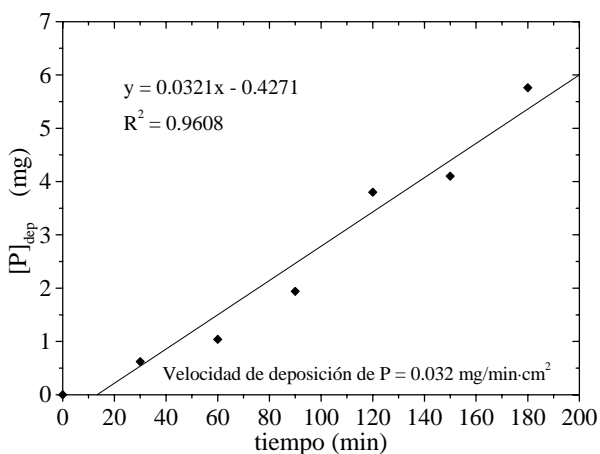


Figura 5 c). Velocidad de depósito del P.

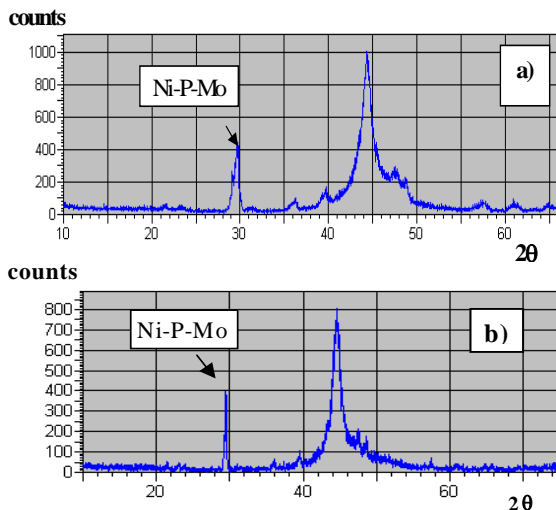


Figura 6. Espectro de difracción de rayos X del recubrimiento: a) a los 69 minutos, b) final al término de 180 minutos.

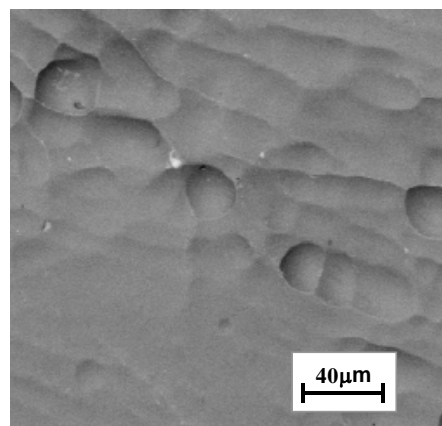
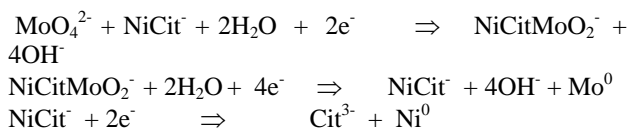


Figura 7. Micrografía correspondiente a la composición química Ni 89.41 %, Mo 3.26 % y P 7.33 %



El modelo de codepósito es el que mejor describe la fenomenología de depósito de Ni-P-Mo ya que explica por qué no se forma depósito en solución ácida, la adsorción catalítica de la superficie, el proceso de codepósito gracias a un metal inductor de la familia VIII B, el papel del complejante y la presencia de óxidos de Mo en el depósito. Al tomar en cuenta las reacciones independientes de depósito de Níquel, se describe el efecto del complejante en el depósito de este metal y justifica la presencia de OH<sup>-</sup> en la película, debido a que no alcanzan a reducirse por completo; así como también explica la reducción del Mo(VI) a Mo que pasa por una etapa intermedia de reducción que involucra al ión Mo(IV); esto se puede explicar, mediante un balance de masa, que los depósitos



alcancen hasta un 60% de  $\text{Mo}^0$  presente en la composición. Si se considera el paso directo de  $\text{Mo(VI)}$  a  $\text{Mo}^0$  sólo se puede alcanzar un 43% en peso de  $\text{Mo}^0$  dentro del recubrimiento [8].

#### 4. Conclusiones

El depósito de Ni-P-Mo es muy complejo; a medida que incrementa la concentración de fósforo en la solución de níquelado químico, éste incrementará su contenido en el recubrimiento inhibiendo el depósito de molibdeno.

Un alto contenido de molibdeno en la solución produce una baja velocidad de depósito, así como el contenido de molibdeno en el recubrimiento no depende del contenido de Níquel en la solución. Una elevada concentración de citrato de sodio, complejante, no logra un elevado contenido de molibdeno en el recubrimiento, por el contrario causa la inestabilidad de la solución llevándola a la descomposición. La velocidad de depósito no resulta ser elevada, ya que ésta es directamente proporcional a la velocidad de depósito del elemento de más baja velocidad, el Mo, y se debe trabajar a bajas concentraciones de Molibdato, ya que no incrementa sin descomponer la solución. A altas concentraciones de Molibdato, se retarda la adsorción de estos por el complejo NiCitMo.

#### Referencias

- [1] Ortega J.A., Memoria para Optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas; Universidad de Barcelona; Mayo. 42 (1991).
- [2] Mendoza O. Preparation, Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy; May. Pg. 17, 36-39, 87-92. 1991.
- [3] Gómez J.M., Ureña A., Beneite I. Y Sesé J.R. Departamento de Ciencias de los Materiales; Facultad de C.C. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 278 (1998).
- [4] Hernández A. y Sánchez de Jesús F. UNAM, Facultad de Ingeniería; Tesis de licenciatura. México D.F. 35 (1993).
- [5] The Materials Information Society; ASM Handbook; Alloy Phase Diagramas. **3**, 64 (1995).
- [6] Koiwa I.; Usada M., Yamada K. Y Osaka T. Journal of Electrochemical Society. **135**, 718 (1988).
- [7] Case L.O. y Krohn A., Journal of Electrochemical Society. **105**, 512 (1958).
- [8] Ortega M., UNAM, 25; México. 13 (1989).
- [9] Stepanova L.I. y Purovskaya O.G., Metal Finishing. **96**, 50 (1998).
- [10] Podlaha E.J. Y Landolt D., Journal of the Electrochemical Society. **143**, 885 (1996).
- [11] Podlaha E.J., Matlosz M. y Landolt D., Journal of Electrochemical Society. **140**, 149 (1993).
- [12] Podlaha E.J. y Landolt D., Journal of Electrochemical Society. **144**, 1672 (1997).
- [13] Islas G.I., UAEH, ICBI, Tesis de licenciatura. Pg. 45, 70 (2003).