

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE INGENIERÍA DE PETROLEO GAS NATURAL Y
PETROQUIMICA

MAESTRIA EN CIENCIAS CON MENCION EN INGENIERIA DE PETROLEO Y
GAS NATURAL

TEMA

ESTUDIO TEÓRICO EXPERIMENTAL DEL DISEÑO DE UN PROCESO
ELECTROLÍTICO EN MEDIO ÁCIDO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA
ELECTRODEPOSICION TERNARIA DE CINC, COBALTO Y NÍQUEL PARA
PROTECCION FRENTE A LA CORROSION DE ACEROS AL BAJO
CARBONO.

TITULO

DISEÑO DEL PROCESO **ZINCO - Ni** ACIDO AMIGABLE CON EL MEDIO
AMBIENTE

PRESENTADO

POR EL INGENIERO QUIMICO

WARREN REATEGUI ROMERO

Lima, 2011

DEDICATORIA

Dedicado a la memoria de mis padres Wilinmer y Rosa, a mi hermana Camila a mis hijos y sobrinos.

AGRADECIMIENTO

A LOS MIEMBROS DEL JURADO:

- Dr. WALTER BARRUTIA FEIJÓO (por sus sugerencias y apoyo en la metodología de la presentación de la tesis).
- Dr. JOSÉ SOLIS VELEZ (por su apoyo en el análisis superficial de la muestras :EDX, FRX).
- MSc. GERMAN GRAJEDA REYES (asesor)

PROFESIONALES QUE HICIERON POSIBLE ESTE TRABAJO:

- Dr. OSCAR MARIN FLORES (Por el apoyo brindado al proporcionarme todos los artículos solicitados).
- ING. PEDRO PIZARRO SOLIS (Jefe del Área de Investigación de la Facultad de Ingeniería Química y Textil).
- ING. ABEL VERGARA SOTOMAYOR (Grupo de Corrosión, Facultad de Ingeniería Química y Textil).
- ING. ENRRIQUE NEIRA MONTOYA (Jefe del Laboratorio N° 21 UNI-FIQT, por su apoyo en los ensayos AAS)
- ING. CRISTINA VIZA LLENQUE (Laboratorio N° 21 UNI-FIQT, por su apoyo en los ensayos AAS).
- Dra. SUSANA PETRICK CASAGRANDE (UNI-Facultad de Ciencias, Laboratorio de Datación, mediciones de espesor de la película ternaria y de cinc con el microscopio óptico).
- Dr. ARTURO TALLEDO CORONADO (UNI-Facultad de Ciencias, Laboratorio de Sputtering, mediciones de dureza)

RESUMEN

El proceso electrolítico para recubrir objetos ferrosos de bajo carbono con películas metálicas finas de cinc y así protegerlos de la corrosión utilizado en nuestro país, no es amigable con el medio ambiente, porque para el proceso es necesario utilizar cianuro de sodio (NaCN), anhídrido crómico (CrO_3) y sales de cromo tales como sulfato de cromo, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, que generan múltiples problemas de orden ambiental. Se ha desarrollado un proceso para recubrir objetos ferrosos con cinc libre de cianuro de sodio y cromo lo cual permitirá reducir el riesgo ambiental y de salud. Adicionalmente se ha mejorado el nivel de protección frente a la corrosión del cinc introduciendo en la película Ni y Co. Se han utilizado electrodos de Zn, Pb, Ti y Grafito y diferentes concentraciones de soluciones de ZnCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y H_3BO_3 para producir una electrodeposición ternaria basada en Zn, Co y Ni. Con la finalidad de caracterizar la solución, se han realizando experimentos para estudiar la influencia del pH, así como el de la temperatura en la calidad de la película. Los análisis de las películas obtenidas vía electrolítica mediante el microscopio metalográfico permitieron definir el rango adecuado de pH [3-4], así como el de la temperatura [50-55°C]. Este mismo análisis, reveló la electrodeposición de una película metálica fina y brillante, libre de depósitos blancos de hidróxidos de cinc, se genera con un electrodo de grafito en un rango de pH de 3 a 4. Los análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica permitieron determinar los porcentajes del cinc, cobalto y níquel en la película metálica electrodepositada. El análisis mediante Fluorescencia de Rayos X, Microscopía de Barrido Electrónico y Difracción de Rayos X determinó la morfología de la película y estructura cristalina de la electrodeposición ternaria formada. La resistencia de polarización R_p sobre un sustrato ferroso de acero de bajo carbono, se realizó mediante un ensayo potenciodinámico y, los valores de resistencia de polarización, así como la velocidad de corrosión comparados con los valores del cinc resultaron ser mucho más bajos, comprobando así la mejor resistencia frente a la corrosión de la película ternaria.

INDICE

INTRODUCCIÓN

I. Tema: Estudio teórico experimental del diseño de un proceso electrolítico en medio ácido para la obtención de una electrodeposición ternaria del cinc, cobalto y níquel para la protección frente a la corrosión de aceros al bajo carbono.

II. Título : Diseño del proceso **Zinco - Ni** ácido amigable con el medio ambiente

III. Objetivo general

IV. Objetivos específicos

V. Antecedentes

VI. Formulación del problema

VII. Situación actual /situación futura

VIII. **CAPITULO PRIMERO:** Formulación de baños de cinc ácidos

8.1 Formulación en base a sulfatos

8.2 Formulación en base a cloruros

8.3 Formulación en base a fluoborato

8.4 Electrodeposición de aleaciones

8.4.1 Deposición normal de aleaciones.

8.4.2. Electrodeposición anormal de aleaciones

8.5 Electrodeposición de una aleación de Cinc-Cobalto

8.5.1 Estudio de la electrodeposición de aleaciones Cinc- Cobalto a partir de soluciones de cloruro de potasio

8.5.2 Deposición Electrolítica de la aleación Cinc – Cobalto.

8.5.3. Estudio de la corrosión de cubiertas de Zn y de Zn-Co en un medio de cloruros.

8.5.4 Las propiedades de revestimientos de Zn-Co electrodepositadas

- 8.5.5 Electrodeposición de una aleación Cinc-Cobalto de un baño de sulfato alcalino conteniendo trietanolamina y gelatina.
- 8.6 Electrodeposición de una aleación de Cinc - Níquel
 - 8.6.1 Efecto sinérgico de distintos aditivos en la electrodeposición de aleaciones de cinc-níquel.
 - 8.6.2 Caracterización superficial, electroquímica y de composición de aleaciones cinc-níquel electrodepositadas.
 - 8.6.3 Electrodeposición de una aleación Cinc-Níquel cubierta influenciada por un derivado fenólico.
 - 8.6.4 Electrodeposición de una aleación de Cinc-Níquel en un electrólito alcalino para mejorar la resistencia a la corrosión.
 - 8.6.5 Estrés Residual y otras Características Estructurales de aleaciones Electrodepositadas de Zn-Ni.
- 8.7 Electrodeposición de una aleación de Cinc - Níquel -Cobalto
Estudio electroquímico sobre la electrodeposición de una aleación ternaria en diferentes medios Zn-Ni-Co.
- 8.8 Celda o reactor electroquímico y factores que controlan las propiedades de los depósitos metálicos obtenidos mediante un proceso electrolítico.
 - 8.8.1 Factores electroquímicos
 - 8.8.2 Factores relacionados con la composición del baño
- 8.9 Corrosión y tipos de corrosión.
 - 8.9.1 Corrosión uniforme.
 - 8.9.2 Corrosión por picadura
 - 8.9.3 Descincado y corrosión selectiva.
 - 8.9.4 Corrosión intergranular.
 - 8.9.5 Agrietamiento.

8.10 Medidas preventivas para evitar la corrosión del hierro

8.10.1 Empleo de recubrimientos metálicos

8.10.2 Reducción de la humedad relativa.

8.10.3 Empleo de aleaciones

8.10.4 Empleo de inhibidores

8.11 Propiedades del cinc

8.12 Propiedades del cobalto

8.13 Propiedades del níquel

8.14 Transferencia electrónica ecuaciones de Tafel y curvas de Polarización.

8.15 Medida de la dureza de la película Zn y Zn-Ni-Co

8.16 Medida del espesor de la película de Zn y la película ternaria Zn-Ni-Co

8.17 Espectroscopia de absorción atómica

8.18 Técnicas de análisis superficial

IX. Hipótesis

X. Caracterización de variables.

XI. **CAPITULO SEGUNDO** : Desarrollo y resultados de la investigación.

11.1 Desarrollo del proceso electrolítico: **UNI-FIQT**

11.2 Desarrollo experimental basado en la solución 1.

11.3 Inspección fotográfica de las muestras basadas en la solución 1

11.4 Efecto del pH en la calidad de la película aplicado a la solución 2

11.5 Evaluación de probables electrodos para el proceso electrolítico

11.6 Efecto de la temperatura en la calidad de la película con ánodos de plomo aplicado a la solución 2.

11.7 Análisis mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X

Dispersa de energía (IPEN).

11.8 Desempeño del electrodo de grafito en las soluciones 1, 2 y 3

11.9 Determinación de la velocidad de corrosión de la película de cinc y de la electrodeposición ternaria mediante ensayo potenciodinámico.

XII. **CAPITULO TRES:** Discusión de los resultados experimental

12.1 Análisis de resultados

12.2 Conclusiones

12.3 Recomendaciones.

XIII. APÉNDICES

13.1 APÉNDICE I:

Curvas de calibración y datos experimentales de los ensayos de Espectroscopia de Absorción Atómica de la Solución 1 con electrodos de cinc.

13.2 APÉNDICE II:

Curvas de calibración y datos experimentales de los ensayos de Espectroscopia de Absorción Atómica de la Solución 1 con electrodos de grafito

13.3 APÉNDICE III:

Curvas de calibración y datos experimentales de los ensayos de Espectroscopia de Absorción Atómica de la Solución 2 con electrodos de grafito.

13.4 APÉNDICE IV

Curvas de calibración y datos experimentales de los ensayos de Espectroscopia de Absorción Atómica de la Solución 3 con electrodos de grafito.

13.5 APÉNDICE V:

Certificado de los patrones utilizados para la calibración del equipo de espectroscopia de absorción atómica

A5.1 Certificado del material de referencia : Patrón de cinc

A5.2 Certificado del material de referencia : Patrón de níquel

A5.3 Certificado del material de referencia : Patrón de cobalto

13.6 APÉNDICE VI

6.1 Datos experimentales usando electrodos de cinc basados en la solución 1

6.2 Datos experimentales usando electrodos de grafito basados en la solución 1, 2 y 3.

13.7 APÉNDICE VII

Determinación de las propiedades de la película ternaria basada en la solución 3 con ánodos de grafito.

13.8 APÉNDICE VIII

Resultados de espectroscopia de absorción atómica basados en la solución 3.

13.9 APÉNDICE IX

Propiedades de productos químicos y certificados de análisis.

A9.1 Cloruro de cinc

A9.2 Cloruro de níquel

A9.3 Cloruro de cobalto

A9.4 Cloruro de sodio

A9.5 Ácido bórico.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

III. OBJETIVO GENERAL

Diseñar un proceso de recubrimiento metálico de una electrodeposición ternaria que tiene como base el cinc con cobalto y níquel en medio ácido, con la finalidad de mejorar la resistencia del cinc frente a la corrosión de aceros al bajo carbono.

IV. OBJETIVOS ESPECIFICOS

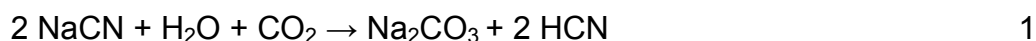
- Estudiar la influencia de la composición de la solución en la composición de la aleación.
- Determinar los parámetros de potencial de corrosión, densidad de corriente, velocidad de corrosión (mpy) y comparar estos valores con la película de cinc.

V. ANTECEDENTES

El proceso electrolítico de recubrir con una película de cinc objetos ferrosos para protegerlos de la corrosión en nuestro país no es amigable con el medio ambiente, porque en el proceso actual hay una presencia muy marcada del uso de cianuro de sodio (NaCN) y cromo como anhídrido crómico (CrO_3) y sulfato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, que generan múltiples problemas de orden ambiental ^[1]. ¿Qué se entiende por contaminación ambiental?. Es el proceso por el cual se producen alteraciones de las propiedades físicas, químicas y biológicas del aire, el agua y el suelo por acción de procesos naturales o artificiales ^[2]. Las industrias producen contaminación del aire por emisión de humos, del suelo y del agua por vertidos líquidos y sólidos ^[3]. Además, por la infiltración de los contaminantes atmosféricos, que caen solos o arrastrados por la lluvia. A través de los efluentes industriales se eliminan una gran cantidad de metales pesados contenidos en ellos (arsénico, cadmio, mercurio, cromo, plomo, cinc, cianuros). El término metal pesado se aplica para aquellos elementos que tienen una densidad mayor a cinco, denominándose a los de densidad inferior, metales ligeros ^[2]. ¿cómo afectan los metales pesados al medio ambiente?

El cianuro de sodio o cianuro sódico (NaCN) es la sal sódica del ácido cianhídrico (HCN). Se trata de un compuesto sólido e incoloro que hidroliza

fácilmente en presencia de agua y óxido de carbono (IV) para dar carbonato de sodio y ácido cianhídrico ^[4] :



El cianuro de sodio en agua se disuelve con un pH básico y resulta ser un producto químico muy tóxico y venenoso para el hombre y el medio ambiente. El ácido cianhídrico es un gas que se forma debido a la acción del cianuro de sodio con un ácido, su presencia en el ambiente para el hombre es mortal en concentraciones de 0,3 mg/l; la concentración máxima admisible en la atmósfera es de 0,03 mg/l ^[5,6] . El termino cianuro sirve para hacer referencia a una familia de compuestos químicos que se caracterizan por la presencia de un átomo de carbono enlazado a un átomo de nitrógeno mediante un enlace covalente triple : (C \equiv N) ⁻¹ ^[5] . Los diferentes compuestos de cianuro se pueden clasificar en: (a) Cianuro Libre, es el término utilizado para describir tanto al ión de cianuro (CN)⁻ que se disuelve en el agua del proceso como cualquier cianuro de hidrógeno (HCN) que se forma en la solución ^[5] .(b) Compuestos Simples de Cianuro, se definen como las sales del ácido cianhídrico (KCN y NaCN, etc.) los cuales se disuelven completamente en solución produciendo cationes alcalinotérreos libres y aniones cianuros ^[5]. (c) Compuestos Complejos de Cianuro : Cianuros de hierro, Ferrocianuros, en el cual el hierro reducido con la valencia +2 y el Ferricianuros, en donde el hierro se encuentra oxidado con valencia +3. El ferrocianuro es la forma usual en solución a potenciales redox ambientales pero, rápidamente se puede oxidar a ferricianuro. Los cianuros de hierro desde el punto de vista ambiental requieren especial atención debido a su gran estabilidad en ausencia de luz y su tendencia a disociarse en su presencia. Aunque esos complejos resisten la degradación natural hasta la disipación total del cianuro libre y de los complejos de cianuro metálico más rápidamente degradables, los ferricianuros son capaces de desprender niveles tóxicos de ácido cianhídrico cuando se exponen a intensa radiación ultravioleta ^[5] . (d) Cianuro Total (TCN) se denomina así a todos los compuestos de cianuro existentes en una solución acuosa. Este es un término que se emplea en los procedimientos analíticos. El cianuro total incluye el cianuro libre, los cianuros simples y todos los cianuros complejos ^[5] . (e) Cianuro Disociable con Ácido Débil (Wad CN): Es un término analítico

utilizado para designar a los compuestos de cianuro que se disocian bajo reflujo con un ácido débil, normalmente a pH 4.5 ^[5] . El medio ambiente y el cromo: El cromo(+6) es una especie altamente tóxica. En las industrias del cromado se utilizan grandes cantidades de esta especie, requiriendo así un proceso eficiente de conversión y eliminación antes de desechar sus aguas al medio ambiente ^[7]. Adicionalmente, en la actualidad se le esta dando mayor importancia al estudio del contenido de las diferentes especies de cromo en aguas, debido a su diferencia de toxicidad ^[7,8]. Los problemas ecológicos con el Cr(+6) están relacionados con el desarrollo industrial en general y con la industria de cromo en particular. Esta forma del cromo, puede alterar seriamente el equilibrio biológico causando efectos tóxicos tanto en plantas como en animales, ya que rápidamente es absorbido por las membranas biológicas ^[2] . Estudios realizados en trabajadores expuestos a compuestos de Cr(+6) en procesos de soldadura de aceros, en la producción de pigmentos y otras ocupaciones industriales, revelaron su poder mutagénico, pudiendo producir lesiones en la piel, enfermedades pulmonares y varias formas de cáncer ^[2] . Sin embargo, este problema no está restringido únicamente a los operarios de la industria del cromo. Durante el proceso de producción una gran cantidad de este elemento es liberado a la atmósfera, suelos y ríos, pudiendo el Cr(+3), forma menos tóxica, oxidarse a Cr(+6) por acción de la materia orgánica, convirtiéndose en una amenaza para el resto de la población ^[2] , Normalmente el cromo se deposita en la piel, pulmones, músculos y grasas pero en cantidades superiores o por largo tiempo, se acumula en el hígado, bazo, espina dorsal, cabello, uñas y placenta. Es decir la presencia de cromo puede provocar cáncer por infección de la sangre ^[9] .

VI. FORMULACION DEL PROBLEMA

¿Es posible cambiar el proceso actual de cincado alcalino por un proceso ácido libre de cianuro de sodio, que permita reducir el riesgo ambiental y de salud y mejorar a su vez el nivel de protección frente a la corrosión?

VII. SITUACIÓN ACTUAL /SITUACIÓN FUTURA

- Los procesos electrolíticos para recubrir objetos de hierro con cinc con la finalidad de protegerlos de la corrosión se hacen en base a soluciones alcalinas cianuradas (cianuro de sodio, óxido de cinc, soda cáustica) ^[1] .

Industrias que requieren de este servicio son: Industria del petróleo, Industria de la aviación, Industria automotriz, Industria metal mecánica, industria de la computación , industria pesquera etc.

- La película de cinc obtenida en base a la composición antes mencionada, requiere de un proceso adicional denominado cromatizado en base a sales de cromo para generar una película pasiva en base a cinc-cromo que al ser pasiva mejora la resistencia de la película de cinc frente a la corrosión así como también mejora su apariencia debido al color o colores que es posible obtener.
- Ambos procesos, el cincado y el cromatizado generan problemas ambientales.

Tabla 7.1 Realidad actual y realidad futura.

REALIDAD ACTUAL	REALIDAD FUTURA : Proceso ZnCo-Ni
<p>Composición cianurada:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cianuro de sodio (50g/l) • Oxido de cinc(20g/l) • Soda cáustica (100g/l) • Aditivos • pH >>12 • Densidad de corriente (j /2-4 A/dm²) 	<p>Composición libre de cianuro:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Cloruro de cinc • Cloruro de cobalto • Cloruro de níquel • Acido bórico • Cloruro de sodio • pH (4 - 4.5)
<ul style="list-style-type: none"> • Todas las soluciones de pasivados están en base a cromo(+6), los colores más utilizados en nuestro medio son el color iridizado, azul y negro. • Color iridizado :Anhídrido crómico (150g/l) más otras sales. • Color negro: Anhídrido crómico (50g/l) más otras sales. • Color azul: Sulfato de cromo(5g/l) más sales. 	<p>Película ternaria libre de pasivado</p>

VIII. CAPITULO PRIMERO: FORMULACIÓN DE BAÑOS DE CINCO

En los últimos años los procesos de recubrimientos metálicos en base a soluciones ácidas se ha extendido ampliamente debido a su mayor dureza, nivel de brillo y facilidad de penetración que se obtienen sobre los procesos cianurados [6] .

8.1 Formulación en base a sulfatos

En esta formulación el aluminio mejora la resistencia del cinc frente a la corrosión más no así la dureza , el rango de pH (3.5 – 4.2) desde mi punto de vista es muy bajo y no es conveniente porque el electrodo de cinc es atacado con gran facilidad, lo que originaría un exceso de cinc en el electrólito aumentando su densidad. Se necesita controlar la velocidad de oxidación del cinc y para ello es necesario aumentar el pH. Bajo esas condiciones de nivel de acidez se podría utilizar plomo como electrodo inerte. Los aditivos son productos patentados y se venden bajo nombres comerciales. El acetato de sodio actúa como tampón para evitar la precipitación del hidróxido a aluminio [10].

Tabla N° 8.1. Baño de cinc ácido al sulfato [10]

Composición de la solución	Concentración g/l
<ul style="list-style-type: none">• Sulfato de cinc• Cloruro de amonio• Sulfato de aluminio• Acetato de sodio• Aditivos• Cinc	240 - 360 15 - 30 30 15 - 3.5 – 4.2
Parámetros de operación	
<ul style="list-style-type: none">• j /A/dm²• Tensión del baño :V• Temperatura (T/ °C)• Ánodos de zinc (99,99%)• Pasivado en base a sales cromo	1 – 3 4 – 6 20 -30

8.2 Formulación en base a cloruros

La sal que proporciona el cinc es el cloruro de cinc, el cloruro de potasio es la sal que mejora. La conductividad de la solución se puede apreciar en el amplio rango de densidad de corriente que puede tolerar, el ácido bórico actúa como un regulador del nivel de acidez. Una gran ventaja de esta formulación radica en el amplio rango de temperatura que puede trabajar considerando que los baños alcalinos necesitan de un sistema de enfriamiento. Los aditivos son productos patentados y se venden bajo nombres comerciales. [6]

Tabla Nº 8.2 Baño de cinc ácido al cloruro [6]

Composición de la solución	Composición g/l
<ul style="list-style-type: none"> • Cloruro de cinc • Cloruro de potasio • Acido bórico • Aditivos • pH 	50-80 190-200 25 -- 5.3 – 5.8
Parámetros de operación <ul style="list-style-type: none"> • $j / A/dm^2$ • Tensión a aplicar: V 	0,5 -7 *Proceso en bastidor 2 a 6 *Proceso en tambor 6 a12
<ul style="list-style-type: none"> • T/ °C • Anodos de cinc (99,99%) • Pasivado en base a sales cromo 	18 -50

8.3 Formulación en base a fluoborato

Esta solución maneja un amplio rango de temperatura, lo cual es una ventaja respecto del baño cianurado tradicional porque la calidad de la cubierta de cinc no se afecta. Maneja un amplio rango de densidad de corriente muy útil para trabajar en bastidor así como en tambor. Una desventaja es que utiliza soluciones pasivadoras en base a cromo, así como el costo de los productos químicos. [6]

Tabla N° 8.3 Baño de cinc ácido en base a fluoborato ^[6]

Parámetros del baño	Concentración g/l
• Cloruro de amonio	27
• Fluoborato de cinc	300
• Fluoborato de amonio	35
• Aditivos	--
• pH	3.5 – 4
Parámetros de operación	
• $j/A/dm^2$	2.5 – 7.5
• Tensión a aplicar (V)	4 - 6
• T/°C	18 -50
• Ánodos de cinc (99,99%)	

8.4 Electrodeposición de aleaciones

Para la electrodeposición de aleaciones Cu/Zn, Sn/Zn, Cd/Zn, etc se requieren de una formulación alcalina en base a cianuro con la finalidad de acomplejar a los metales y así obtener una diferencia de potenciales entre ellos menor o igual a 0,2V ^[10,11]. Todas estas formulaciones se aplican en el mundo por que son menos costosos que los baños ácidos. Sin embargo el impacto ambiental es grande ^[1,11]. Electroquímicamente, las aleaciones pueden ser diseñadas para producir diferentes potenciales de corrosión que sus elementos aleantes. Es posible, por lo tanto, mantener la protección sacrificando la cubierta de cinc sobre el acero, pero a un potencial diferente, más cercano a la del acero, aleando al cinc con otro metal, preferentemente más noble que el cinc. Como resultado, la aleación se corroe a una velocidad mucho más baja que el cinc solo, permitiendo una mejor protección frente a la corrosión ^[11]. Algunas de estas aleaciones se encontraron que son excelentes reemplazos de las cubiertas de cadmio en muchas aplicaciones. Las aleaciones de cinc tecnológicamente fueron introducidos a mediados de 1980 en los Estados unidos de Norte América y en Japón diez años antes. Muchos factores pueden haber retrasado la adopción de estas tecnologías a pesar de haber tenido éxito en Japón y en Europa. ^[12]

- Demoras en la restricción del cadmio como una cubierta protectora. Encontrado un sustituto (aleaciones de cinc) su aplicación llegó a ser necesaria.

- El deseo por mejorar la calidad y obtener un producto confiable que superara a las cubiertas de cinc.
- La introducción simultánea de varias aleaciones de cinc y procesos toma tiempo evaluar y elegir la mejor antes de dar las nuevas especificaciones.

Las tecnologías actuales ofrecen productos acabados que incluyen aleaciones tales como cinc-hierro (Zn / Fe (alcalino)), cinc-níquel (Zn / Ni (ácido)), cinc-cobalto (Zn / Co) etc.

Las aleaciones son usualmente clasificadas siguiendo una sugerencia fenomenológica de Abner Brenner. Para su definición A. Brenner usó una línea de composición de referencia. Sobre esta base la fracción del componente A en la aleación x_A puede ser graficado versus la relación de concentración en el electrolito $c_A / (c_A + c_B)$ (fracción molar actual de los iones A en el electrolito) ^[13].

$$x_{A,aleación} = f\left(\frac{c_A}{c_A + c_B}\right) = f(x_{A,solución}) \quad 8.1$$

8.4.1 Recubrimiento normal de aleaciones.

En este caso la electrodeposición es como se espera a los potenciales de equilibrio de los componentes. Dentro de este grupo hay tres subgrupos ^[13]:

a) Co-electrodeposición, el cual podría ser observado para valores muy similares de los potenciales de equilibrio de los componentes de la aleación. Las diferencias cinéticas de la electrodeposición de ambos componentes puede enmascarar el comportamiento ideal.

b) Co- electrodeposición regular, el cual es controlada por difusión, como ejemplo se puede mencionar la electrodeposición de la aleación Cu-Ni a un sobrepotencial alto (figura N° 8.1).

c) Co-electrodeposición irregular, el cual es completamente o parcialmente controlado por transferencia de carga, como ejemplo se puede mencionar la electrodeposición de la aleación Cu-Ni a un sobrepotencial medio (figura N° 8.1).

8.4.2. Electrodeposición anormal de aleaciones

La electrodeposición es inesperada a causa de los potenciales de equilibrio; en este grupo dos subgrupos fueron definidos ^[13]:

a) Co-electrodeposición anómala, preferentemente el metal menos noble electrodeposita. Un ejemplo es la electrodeposición preferencial del cinc (Zn) en aleaciones de níquel cinc figura N° 8.2, observado a altas densidades de corriente (altos potenciales)

b) Co-electrodeposición inducida, en el cual un metal induce estimula la electrodeposición de un metal renuente. Ejemplos son la electrodeposición de tungsteno o molibdeno con los metales hierro, cobalto o níquel.

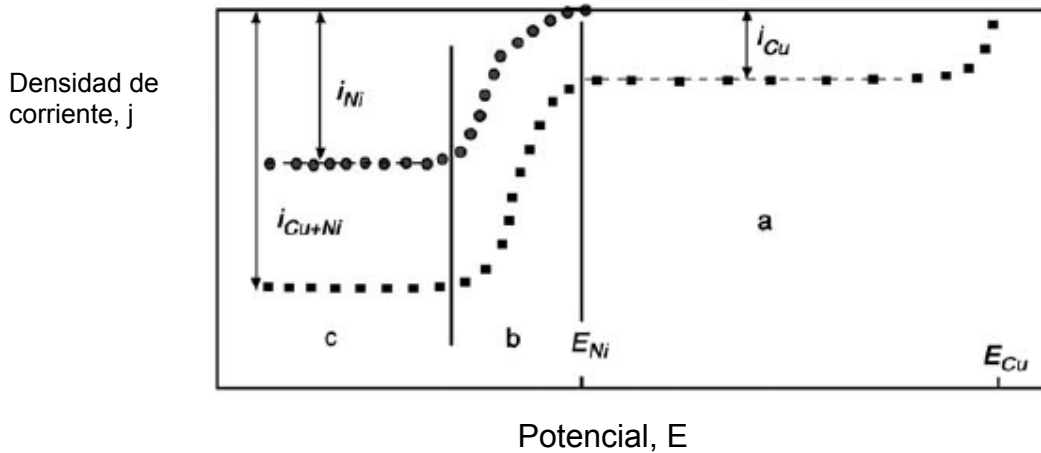


Fig N° 8.1 Voltamograma de la cubierta metálica de una aleación Cu-Ni electrodeposición con corrientes parciales de electrodeposición de Cu y Ni y corriente de electrodeposición total: (a) deposición de cobre, (b) co- electrodeposición irregular, (c) co- (b) deposición regular. Los nombres de las diferentes regiones de (c) deposición de aleaciones se refiere a la clasificación de Brenner^[13]

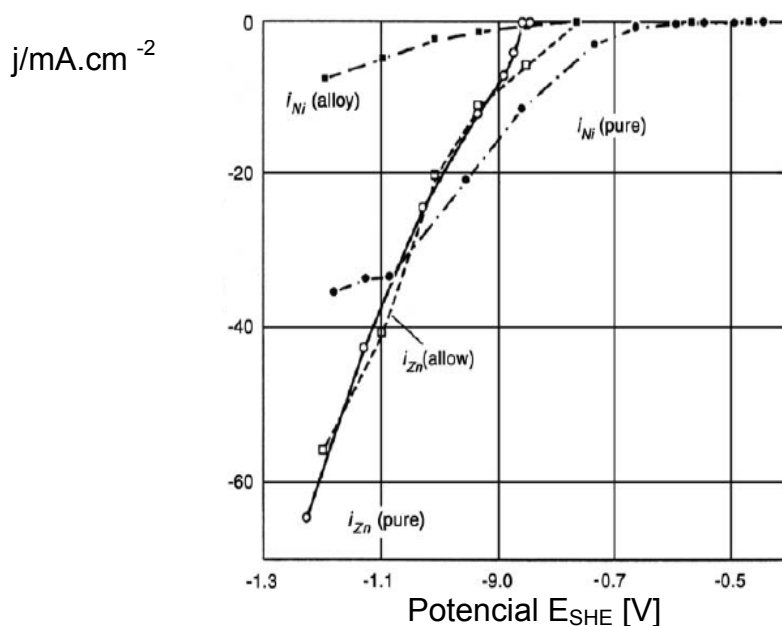


Fig N° 8.2 Electrodeposición anómala de aleaciones de Zn en Zn-Ni^[13]

8.5 Electrodeposición de una aleación de Cinc-Cobalto

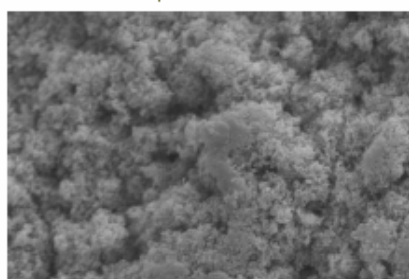
Para el desarrollo de la parte experimental para la obtención de esta aleación se muestra a través de cinco artículos o publicaciones internacionales. Estos trabajos muestran que hay muchas alternativas de soluciones o baños que permiten que la aleación se desarrolle electrolíticamente, así como las diferentes técnicas que se emplean para su caracterización.

8.5.1 “Estudio de la electrodeposición de aleaciones Cinc- Cobalto a partir de soluciones de cloruro de potasio” ^[14]

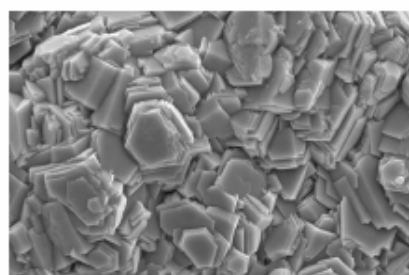
En este trabajo de investigación se planteó la influencia de distintos parámetros en las características de los depósitos obtenidos (composición, morfología, espesor, dureza). Además tuvieron en cuenta la dependencia de la composición del depósito con la densidad de corriente aplicada, aspecto es muy importante teniendo en cuenta objetos que por su geometría pueden tener zonas concentradoras de corriente, lo que podría variar la composición del depósito punto a punto y como consecuencia su resistencia a la corrosión. Para estudiar los mecanismos de electrodeposición de la aleación utilizaron técnicas electroquímicas (voltametría, saltos galvanostáticos y potencioestáticos, impedancia faradayca) así como técnicas de observación y análisis superficial (microscopio electrónico de barrido-SEM, análisis de dispersión de rayos X-DRX y fluorescencia de rayos X). La investigación permitió determinar una fuerte influencia de la densidad de corriente catódica en la composición y morfología del depósito, observándose que a densidades de corriente menores a 1 A/dm^2 , el contenido en cobalto del depósito disminuye desde un valor cercano a la del electrólito, hasta alrededor de 1% con un depósito esponjoso. Para densidades de corriente superiores a 1 A/dm^2 (1 a 3 A/dm^2) el contenido de cobalto aumenta del 1% a un rango del 2 a 3%. De igual modo el contenido de cobalto en la solución influye notablemente en la morfología, el tamaño de grano es mayor en soluciones de menor concentración de cobalto, esto sucede con la solución C sin aditivo. La tabla N° 8.4 muestra la composición de los baños empleados y la foto N° 8.1 los resultados del análisis superficial de la aleación.

Tabla N° 8.4 Baños de cinc ácidos aleados con cobalto ^[14]

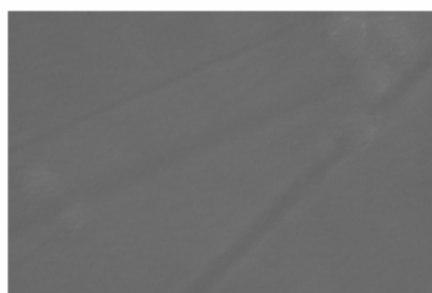
Composición	Baño B g/l	Baño B g/l	Baño C g/l	Baño C g/l
• ZnCl ₂	75.0	75.0	90.8	90.8
• CoCl ₂	14.3	14.3	8.4	8.4
• KCl	215.0	215.0	228.8	228.8
• Acido bórico	25.0	25.0	26.3	26.3
• Aditivos	B	C
• pH	5	5	5.6	5.6



(a)



(b)



(c)

Foto N° 8.1 Aleación Zn – Co : (a) electrodeposición gris-oscura base B o C 1493X, 1A /dm², rugosidad Ra=1micra (µm), dureza =70 Hv_{147mv}, (b) electrodeposición gris-oscura, base B o C 1493X, 1-2A /dm², rugosidad Ra=2micras(µm), dureza =101 Hv_{147mv}, (c) electrodeposición brillante base B o C 10000X, 2-3A /dm², rugosidad Ra=0.03µm, dureza =174 Hv_{147mv} ^[14]

8.5.2 “Deposición Electrolítica de la aleación Cinc – Cobalto” ^[15]

En esta investigación se estudio la influencia de la composición del electrolito y condiciones del proceso sobre la aleación de cinc-cobalto. Las cubiertas metálicas resistentes a la corrosión usadas en ambientes marinos se basan

en el cadmio. Sin embargo el cadmio y sus sales son tóxicas los cuales restringen su uso. Al buscar un sustituto para el cadmio decidieron que debiera tener las siguientes cualidades :

- Alta resistencia a la corrosión marina.
- Bajo coeficiente de fricción.
- Que las juntas (tornillos) sean fácilmente desmontables y
- Juntas que están suavemente soldadas puedan ser retiradas con ácidos.

Lo más prometedor fue la cubierta de cinc-cobalto que puede ser obtenida por electrodeposición de soluciones ácidas y débilmente ácidas basadas en sales de cloruro y sulfato de amonio y difosfato de amonio, estudiaron la influencia de la concentración del cloruro de amonio y condiciones del proceso de electrólisis sobre la composición de la aleación cinc – cobalto, eficiencia de corriente, propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión de la cubierta metálica. La aleación obtenida tenía un aspecto brillante y semibrillante. La concentración del catión cinc Zn^{2+} fue de 35g/L y el rango de concentración del catión cobalto Co^{2+} fue de 2.5 a 15 g/L. Las condiciones de trabajo fueron densidad de corriente 1.5 A/dm², pH = 4.75 y temperatura de 25°C. La composición de la solución se indica en la tabla N° 8.5.

Tabla N° 8.5 Baño de cinc ácido aleado con cobalto ^[15]

Composición	Concentración g/l
<ul style="list-style-type: none"> • $ZnCl_2$ (metal) • $CoCl_2$ (metal) • NH_4Cl • Acido bórico • Aditivo(cola de hueso) 	<p>30 - 40 2.5 - 15 220 – 260 20 – 30 2 – 3</p>
Parámetros de operación	
<ul style="list-style-type: none"> • $j/A/dm^2$ • pH • T/° C 	<p>1 - 2 4.5 – 5 ambiente</p>

La aleación resulto ser una solución sólida de cobalto en cinc con una fase (gama) . Esta estructura asegura un incremento de la resistencia frente a la corrosión de la aleación. Los coeficientes de fricción del Zn (0.27) y de la aleación Zn-6%Co (0.25) lo determinaron aplicando una carga entre 50 – 200g.

Las cubiertas con la aleación permiten que las juntas (tornillos) se puedan desmontar más fácilmente que cubiertas con cinc.. Las aleaciones de Zn-1%Co son más resistentes a la corrosión que la cubierta de cinc y pueden ser usadas como cubiertas protectoras y decorativas. Las aleaciones con 3-5%Co son cubiertas protectoras y decorativas que se aproximan a una cubierta de cadmio y pueden ser usadas en atmósferas marinas. Las aleaciones con 9-11%Co son cubiertas protectoras y decorativas con bajo coeficiente de fricción y pueden ser usadas en accesorios tipo juntas expuestas a atmósferas marinas.

8.5.3. “Estudio de la corrosión de cubiertas de Zn y de Zn-Co en un medio de cloruros ” [16]

El objetivo del trabajo de investigación fue estudiar el comportamiento frente a la corrosión de cubiertas de Zn y Zn – Co en una solución acuosa de 0.1 mol.dm^{-3} NaCl. Las técnicas aplicadas fueron : microscopía de barrido electrónico (SEM), energía dispersa de rayos-x (EDAX), espectroscopia de impedancia electroquímica (SIE), disolución anódica bajo control galvanostático (GES) y mediciones de E_{oc} a circuito abierto. Todas las cubiertas fueron aplicadas sobre acero dulce. Utilizaron la técnica GES para identificar la fase intermetálica Zn-Co en una aleación con 1% Co. Determinaron que la cubierta de Zn y la aleación Zn-Co contienen el mismo producto de corrosión insoluble que actúa como una barrera retrasando la corrosión más no impidiéndola. Obtuvieron una buena resistencia frente a la corrosión con una película de Zn-Co con alto contenido de Co obtenido de un baño sin aditivo con respecto a la aleación Zn-1Co obtenido de un baño con aditivo, el incremento de Co ennoblece a la aleación. Todas las aleaciones Zn-Co mostraron una mayor resistencia frente a la corrosión que la película de Zn. La aleación Zn-18Co resultó tener la mejor resistencia a la corrosión con un tiempo de vida de tres veces más que la película de Zn. En el trabajo se resalta el interés tecnológico por la cubiertas de Zn combinadas con elementos del grupo del hierro (Fe, Ni y Co) aplicadas sobre aceros. Es importante recalcar que debido a consideraciones medioambientales y de salud estas aleaciones han sido propuestas para aplicaciones anticorrosivos reemplazando a las cubiertas de cadmio (Cd) debido a su alto nivel cancerígeno. Los aditivos industriales forman complejos estables con el ion cobalto (Co^{2+}) impidiendo la electrodeposición del

cobalto. Otro aspecto importante de este trabajo es el estudio que hicieron de las variables densidad de corriente y composición de la solución y su influencia en la morfología de la aleación, composición de la aleación y resistencia frente a la corrosión.

Tabla N° 8.6 Composición del baño(1) de cinc ácido para obtener una aleación Cinc-Cobalto con un contenido mayor a 1%Co ^[16]

Composición	Concentración M
ZnCl ₂	1
CoCl ₂	0.1
H ₃ BO ₃	0.5
KCl	2.6
T/°C	ambiente
pH	5
Anodos	Zn

Tabla N° 8.7 Influencia de la densidad de corriente de la composición química de la aleación y eficiencia de corriente catódica a partir del baño 1 ^[16] .

Zn ²⁺ /Co ²⁺	j/mA/cm ²	Zn ²⁺	Co ²⁺	Zn/Co	Eficiencia de corriente catódica %
10/1	10	82	18	4.571	90
	20	90	10	9.0/1	96
	30	93	7	13.0/1	97

8.5.4 “Las propiedades de revestimientos electrodepositados de Zn-Co ” ^[17]

El objetivo central de esta investigación ha sido desarrollar una aleación electrolítica de Zn-Co con la finalidad de mejorar la resistencia frente a la corrosión en la industria automotriz. Estudiaron la influencia de las variables densidad de corriente, velocidad de flujo del electrolito y pH en el proceso de electrodeposición. El contenido de cobalto en la aleación vario de 0.2 a 7% en peso y siempre fue menor a la relación $[Co^{2+}]/[Co^{2+} + Zn^{2+}]$ dada por el baño.

El mecanismo de la electrodeposición del cobalto está retardado por la formación de una película de hidróxido de cinc debido al incremento de pH sobre la superficie catódica., fenómeno conocido como codeposición anómala. Determinaron que la resistencia frente a la corrosión de la aleación Zn-Co es mejor que la del cinc puro. En los Estados Unidos de Norte América las aleaciones de Zn-Co son ampliamente usadas por su buena resistencia frente a la corrosión, estas aleaciones por lo general no se utilizan sobre hojas de acero pero hay un uso generalizado en tuercas y tornillos. La velocidad de corrosión de la aleación fue examinada mediante medidas electroquímicas. La parte experimental fue llevado a cabo usando un cátodo de 50x150mm² previamente desengrasado , el ánodo que utilizaron fue acero inoxidable y la separación entre ánodo y cátodo fue de 15mm. En cada caso se obtuvo de 3 a 3.5 μm . Es importante mencionar que el sulfato de sodio tiene por finalidad mejorar la conductividad del baño.

Tabla N° 8.9 Composición de la solución y parámetros operación para la obtención de una aleación Zn-Co^[17].

Composición	Concentración g/L
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	625
CoSO ₄ . 7H ₂ O	125
Na ₂ SO ₄	75
Parámetros	Rango
pH	2 - 4
j/ A/dm ²	53 -133
Velocidad de flujo del electrolito, m/s	1.5 - 4.3
T/°C	55

La resistencia a la corrosión de la muestra sin pintar lo evaluaron mediante medidas electroquímicas usando un potencióstato. El contenido de cobalto se incrementa con el aumento de pH de 2 a 3 . Para valores de pH mayores a 4 el contenido de cobalto en la aleación disminuye debido a la evolución de gas hidrógeno. El incremento de pH induce la formación de capas de hidróxidos de cinc, y la electrodeposición se vuelve anómala, y el contenido de cobalto disminuye en la aleación a un valor similar a pH=2.

8.5.5 “Electrodeposición de una aleación Cinc-Cobalto de un baño de sulfato alcalino conteniendo trietanolamina y gelatina ” [18]

El artículo menciona los grandes esfuerzos que se hacen por desarrollar aceros con alta resistencia a la corrosión, así como también los extensos trabajos que han sido llevados a cabo a fin de desarrollar recubrimientos metálicos basados en aleaciones de cinc con el objetivo de proveer un alto grado de resistencia frente a la corrosión con respecto a cubiertas de cinc del mismo espesor. De las muchas aleaciones de cinc disponibles que hay tales como (Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Mn, Zn-Sn y Zn-Co), la electrodeposición de cinc, con bajo contenido de cobalto exhibe tres o cuatro veces mejor resistencia a la corrosión que la cubierta de cinc. Las aleaciones de Zn-Co se pueden obtener a partir de un medio ácido y a partir de un medio alcalino que contiene cianuro y amoníaco . La desventaja de los baños con cianuro es que son tóxicos, a altas temperaturas se pierde amoníaco además presenta problemas para el tratamiento de los efluentes. Un baño alcalino libre de cianuro y amoníaco fue propuesto para obtener aleaciones Zn-Co cambiando el amoníaco por la trietanolamina (TEA) como complejante del cobalto y la gelatina como un abrillantador a fin de obtener una aleación con 0.6 a 1%Co. La parte experimental fue desarrollada utilizando agua destilada y productos químicos de grado reactivo. Un baño con alto contenido de cobalto (Co) produce una aleación con bajo contenido de cobalto, lo que indica que hay una electrodeposición preferencial del catión (Zn^{2+}) menos noble, indicando una codeposición anómala. Este comportamiento se atribuye a la formación de una película de $Zn(OH)_2$ sobre el cátodo.

Tabla N° 8.10 Composición y parámetros de operación del baño para la obtención de una aleación Zn-Co a partir de un medio alcalino [18] .

Composición	Rango de estudio	Concentración óptima
Rango de metal		0.1M
ZnSO ₄ .7H ₂ O	0.082 – 0,098M	0.1M
CoSO ₄ 7H ₂ O	0.002 – 0.018M	0.006M
Na ₂ SO ₄	10 -60 g/L	30g/L
NaOH	40 -160 g/L	100g/L
Gelatina	1 – 16 g/L	4g/L
TEA	10 – 160 ml/L	40ml/L

pH		>14
	Parámetros de operación	
j/ A/dm ²	5 - 40	20
Agitación		normal

8.6 Electrodeposición de una aleación de Cinc - Níquel

El desarrollo de la parte experimental para la obtención de esta aleación se muestra a través de cinco artículos o publicaciones internacionales. Estos trabajos muestran que hay muchas alternativas de soluciones o baños que permiten que la aleación se desarrolle electrolíticamente, así como las diferentes técnicas que se emplean para su caracterización.

8.6.1 “ Efecto sinérgico de distintos aditivos en la electrodeposición de aleaciones de cinc-níquel” ^[19]

La investigación desarrollada resalta la importancia industrial de las aleaciones Zn/Ni. El estudio se centró en determinar el mecanismo de la acción de aditivos orgánicos (drogas: bitinodiol y tiourea) en la cinética de la electrodeposición. La parte experimental se desarrolló en una celda de Hull, para lo cual utilizaron ánodos de níquel de 99.9% y cátodos de acero, el electrolito a temperatura ambiente se mantuvo en movimiento permanente a través de un agitador magnético. Las medidas del contenido de níquel de los depósitos realizados se determinaron en un equipo de fluorescencia de rayos X y la morfología de los depósitos fueron observados con un microscopio electrónico de barrido. Los estudios electroquímicos convencionales lo realizaron en una celda de tres electrodos con un electrodo de trabajo (acero AISI 1010, Ø 0.6 cm) de disco rotante, el contraelectrodo que utilizaron fue alambre de platino y como electrodo de referencia el Hg / Hg₂SO₄. El efecto de los aditivos lo analizaron de dos maneras; el efecto individual que cada uno de ellos genera en la película metálica (aleación Zn-Ni) y el efecto que generan en la película metálica cuando se emplean en forma de mezclas de a dos, en todos los casos observaron un refinamiento en el tamaño de grano (foto N° 8.2 b y d).

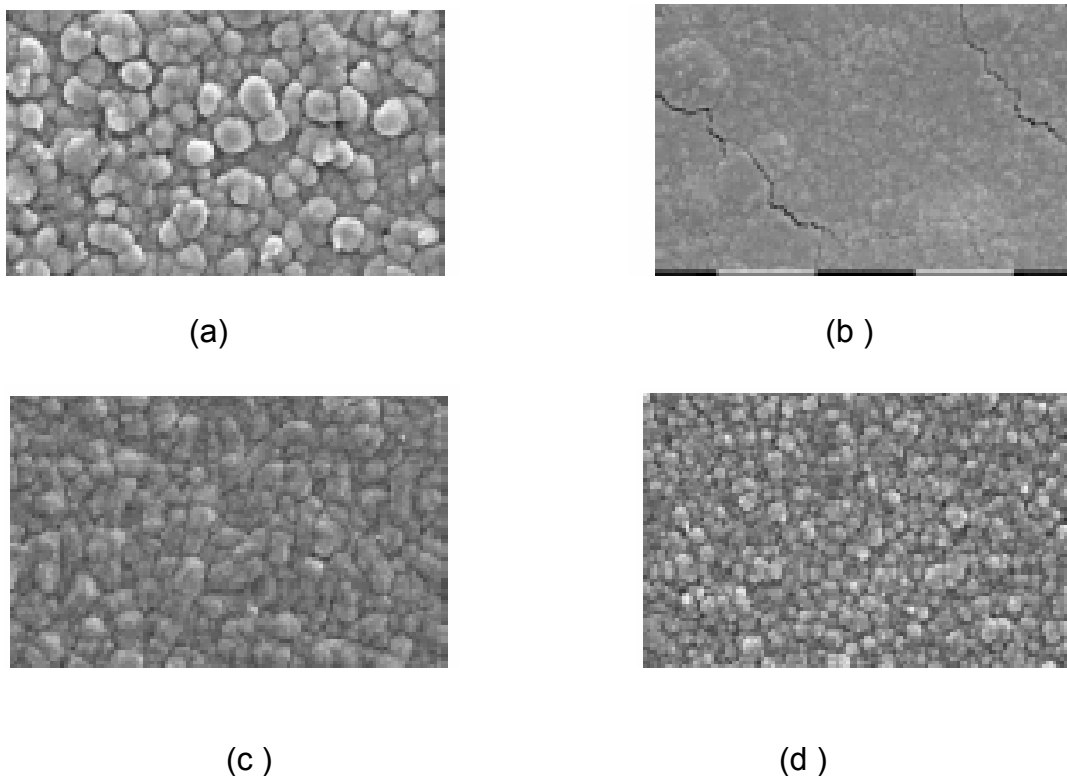


Foto N° 8.2 Efecto de los aditivos : (a) sin aditivo , (b) tiourea (c) butinodiol y (d) tiourea + butinodiol. ^[19]

Tabla N° 8.11 Baño de cinc ácido aleado con níquel ^[19]

Composición	Concentración g/l
<ul style="list-style-type: none"> • NiSO₄ • ZnSO₄ • Aditivos 	210.38 135.57 0.0001M
Parámetros de operación	
<ul style="list-style-type: none"> • j/A/dm² • pH • T/° C 	8 5 ambiente

8.6.2 “ Caracterización superficial, electroquímica y de composición de aleaciones cinc-níquel electrodepositadas “ ^[20]

Una película de cinc aplicada como protectora de la corrosión se disuelve con facilidad en ambientes acuosos, siendo en muchos casos necesario aplicar

gruesas capas de cinc que dificultan los procesos de conformado de láminas en matrices, de soldadura o de pintado con recubrimientos orgánicos. Aleado el cinc con otros metales tales como el cobalto, manganeso, hierro, cobre y en especial con el níquel, se atenúa notablemente la velocidad de su deterioro. En cuanto a la parte experimental a nivel de laboratorio, utilizaron un sistema que reproduce fidedignamente el trabajo a nivel industrial, donde láminas de acero al carbono laminados en frío se recubren con cinc mientras se desplazan a 60 m/s a través de las celdas. La aleación Zn- Ni que lograron contiene entre 9 – 14% Ni(fase gama). El trabajo de investigación demostró que esta composición mostró tener mejores características de protección frente a la corrosión, soldabilidad y pintado. En este proceso de electrodeposición de dos metales se presenta un fenómeno conocido como codeposición anómala, es decir se inhibe la electrodeposición del metal más noble (Ni) y es estimulada la del metal más activo.

Tabla N° 8.12 Baño de cinc ácido aleado con níquel ^[20]

Composición	Concentración g/L
ZnSO ₄ .7H ₂ O	156
NiSO ₄ .6H ₂ O	152
pH (H ₂ SO ₄)	1.3
Parámetros de operación	
T/°C	50
j / A/dm ²	50 , 75 y 100

La composición del recubrimiento (89.27%Zn, 10.36%Ni y 0.37%Fe) lo obtuvieron por EDX y se halla dentro del rango asignado a la fase gamma de esta aleación. El potencial de corrosión para la aleación Zn-Ni es más negativo que para el acero, eso implica mayor estabilidad frente a la corrosión. Utilizaron impedancia electroquímica (EI) para evaluar y confrontar el comportamiento electroquímico del acero con y sin recubrimiento, mediante esta técnica determinaron parámetros dieléctricos de la aleación, para lo cual usaron una solución al 5% NaCl. El potencial de corrosión para la aleación Zn-

Ni es más negativo que para el acero, eso implica mayor estabilidad frente a la corrosión.

8.6.3 “ Electrodeposición de una aleación Cinc-Níquel cubierta influenciada por un derivado fenólico “ [21]

En esta investigación estudiaron la electrodeposición de una aleación de Cinc-Níquel a partir de un baño de cloruro bajo diferentes condiciones en ausencia y presencia de un derivado fenólico (polyoxyethilenate). La electrodeposición obtenida en las condiciones de trabajo determinó que la aleación obtenida pertenecía al tipo anómalo. Determinaron que la morfología y composición de la aleación Zn-Ni variaba con la densidad de corriente, temperatura, composición del baño y concentración del aditivo. Los resultados de esta investigación mostraron que los aditivos modifican la estructura y la topografía de la superficie de los depósitos así como también producen depósitos homogéneos y lisos. También analizaron la resistencia a la corrosión de la aleación mediante ensayos de cámara niebla. En este artículo resaltan la importancia que estas aleaciones tienen en la práctica porque tienen un alto grado de resistencia a la corrosión así como mejores propiedades mecánicas que una película de cinc puro. Estas aleaciones pueden ser obtenidas de diferentes baños, que incluyen sulfatos, sulfamatos y baños en base a cloruros. Hacen mención que hay preferencia por trabajar con baños en base a cloruros, sin embargo hay pocas razones para ello en la literatura. Se propusieron obtener aleaciones de Zn-Ni brillantes y lisas que tengan buena resistencia a la corrosión partiendo de una baño al cloruro. El proceso que aplicaron al cátodo fue el siguiente:

- El cátodo fue pulido mecánicamente con esmeril de grado muy fino.
- Fue desengrasado electrolíticamente en una solución alcalina.
- Fue neutralizado en una solución 10%HCl.

después de la electrodeposición:

- La aleación fue lavada con agua destilada
- Secada con aire caliente
- Pesada.

Tabla N° 8.13 Composición del baño de cinc ácido para obtener una aleación de Cinc - Níquel ^[21]

Composición	Concentración, g/L
ZnCl ₂	30
NiCl ₂ 6H ₂ O	60.71 a 234.74
NaCl	60.73 a 234.8
H ₃ BO ₄	155
Aditivo	0.5 a 7
Parámetros de operación	
j/A/dm ²	
T/ °C	25
pH	4.8

8.6.4 “Electrodeposición de una aleación de Cinc-Níquel en un electrólito alcalino para mejorar la resistencia a la corrosión “ ^[22]

Los objetivos que se plantearon en esta investigación fueron mejorar la resistencia a la corrosión del acero de bajo carbono a través de una aleación de Cinc-Níquel electrodepositado a partir de un medio alcalino e, investigar la relación entre la resistencia a la corrosión y la estructura del depósito. La tabla N° 8.14 muestra la composición del baño de cinc alcalino y parámetros de operación empleados para obtener la aleación de Cinc-Níquel.

Tabla N° 8.14 Composición del baño de cinc alcalino para obtener una aleación de Cinc-Níquel ^[22]

Composición	Concentración, g/L
NaOH	130
ZnO	15
NiSO ₄ . 6H ₂ O	7 a 40
TEA	55 a 128
Parámetros de operación	
pH	3.5
T/°C	28
j/ A/dm ²	4 a 10

8.6.5 “Estrés Residual y otras Características Estructurales de Aleaciones Electrodepositadas de Zn-Ni ” [23]

Este trabajo de investigación fue desarrollado para mejorar la protección frente a la corrosión en la industria automotriz mediante aleaciones de Cinc-X (X= Ni, Co, Fe). De estas aleaciones, la aleación Zn-14%Ni provee la mejor resistencia a la corrosión en un ensayo de cámara de niebla, así como la mejor respuesta frente a la corrosión en un medio cíclico caliente. Por lo general las aleaciones Zn-Ni se obtienen de electrolitos ácidos débiles. Sin embargo, en este trabajo propusieron un medio alcalino, que es menos eficiente que un proceso ácido pero da una buena distribución del metal (Ni) en un intervalo de densidad de corriente. Es muy importante mencionar que el proceso que han desarrollado esta siendo comercializado por MacDermid Inc bajo el nombre de MACZINI. El primer objetivo que se plantearon con este trabajo fue estudiar las características de las aleaciones Zn-Ni obtenidas a partir de este nuevo baño analizando su morfología y parámetros estructurales. El segundo objetivo que se plantearon fue intentar establecer la relación entre los parámetros de la electrodeposición , propiedades estructurales así como funcionales. La tabla N° 8.15 muestra en resumen las características del baño que usaron para este estudio con la finalidad de obtener las aleaciones de Zn- Ni.

Tabla N° 8.15 Composición de la solución y parámetros de operación para la obtención de una aleación Zn-Ni a partir de un baño alcalino [23]

Baño	Composición
	Zn ²⁺
	Ni ²⁺
	NaOH
	Na ₂ CO ₃
	Amina
	Aditivos
Parámetros de operación	
T/°C	20 -30
j/ mA.cm ⁻²	5.0 - 50.0
Anodos	Ni, Fe/Ni 25

Los difractogramas mostraron la presencia de una fase gama (una fase intermedia $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) que corresponde a la orientación preferencial (330 y 600) que dependen de las condiciones del recubrimiento. Sin embargo a $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ y a temperaturas más bajas que 30°C , hay una solución sólida de Ni sobre Zn con bajo contenido de níquel.

8.7 Electrodeposición de una aleación de Cinc - Níquel -Cobalto

“ Estudio electroquímico sobre la electrodeposición de una aleación ternaria en diferentes medios Zn-Ni-Co ” ^[24].

La electrodeposición de aleaciones ternarias de Zn-Ni-Co, morfología superficial y resistencia a la corrosión fueron investigados y contrastados con las características de electrodeósitos de Zn-Ni. La investigación de la electrodeposición fue llevado a cabo usando voltametría cíclica y técnica galvanostática, mientras la resistencia de polarización potenciodinámica y técnica voltamétrica de barrido lineal anódico fueron usados para estudios de corrosión. Bajo las condiciones examinadas, la electrodeposición de la aleación fue del tipo anómalo. La aleación obtenida Zn-Ni-Co exhibió mejor resistencia a la corrosión comparada con la aleación Zn-Ni obtenida en condiciones similares. La electrodeposición de aleaciones es ampliamente usada en la producción de nuevos materiales que requieren propiedades mecánicas específicas, químicas y físicas. Esta técnica ha demostrado ser muy conveniente debido a su simplicidad y bajo costo en comparación con los otros métodos tales como aleaciones mecánicas, sputtering y deposición mediante vapores. En años recientes el interés en cubiertas de aleaciones de cinc, tales como Zn-Ni, Zn-Fe y Zn-Co a crecido como una consecuencia de sus mejores propiedades mecánicas y propiedades anticorrosivas que la cubiertas de cinc puro y como un sustituto para cubiertas tóxicas y altamente costosas de cadmio. Fue encontrado que aleaciones de Zn-Ni y Zn-Co depositadas son generalmente del tipo anómalo de acuerdo a la definición de Brenner. Las aleaciones de Zn-Ni obtenidas por procesos de electrodeposición, con la cantidad de Ni variando entre 8% y 14% en peso, dan protección a la corrosión y propiedades físicas cinco a seis veces superior a las cubiertas de Zn puro. Sin embargo, las películas binarias delgadas de Zn-Ni (8%-20%), en este

rango de contenido de níquel, tiene una rugosidad, no son uniforme y no tienen un buen acabado, entonces un sistema de abrillantador debe ser desarrollado para obtener recubrimientos metálicos brillantes. Por otro lado la electrodeposición de aleaciones Zn-Co es interesante porque estas aleaciones muestran resistencia a la corrosión significativamente más alta y mejor morfología superficial que el Zn puro. Las cubiertas con bajo contenido de Co son menos nobles que el acero, así que ellos representan un tipo de cubierta sacrificial. Aquellas cubiertas con alto contenido de Co son más nobles que el acero y proveen un tipo de barrera de protección. Comparado con el Zn puro, las cubiertas también tienen otras propiedades superiores, por ejemplo: mayor dureza, ductilidad, posibilidad de pintar y soldabilidad

Tabla N° 8.16 Composición del baño para electrodeposición de aleaciones ternarias Zn-Ni-Co. ^[24]

Composición	Concentración/M
Sulfato de cinc	0.2
Sulfato de níquel	0.2
Sulfato de cobalto	0.2
Sulfato de sodio	0.2
Acido bórico	0.2
Acido sulfúrico	0.01

8.8 Celda o reactor electroquímico y factores que controlan las propiedades de los depósitos metálicos obtenidos mediante un proceso electrolítico.

Una reacción electroquímica es un proceso heterogéneo que involucra la transferencia de carga desde o hacia un electrodo, que generalmente es un metal. La transferencia de carga puede ser un proceso catódico en el cual una especie estable es reducida por ganancia de electrones en el cátodo. La transferencia de carga puede ser un proceso anódico en el cual una especie estable es oxidada por pérdida o remoción de electrones en el ánodo. Una celda o reactor electroquímico, es un dispositivo donde se producen reacciones electroquímicas de oxidación y reducción.

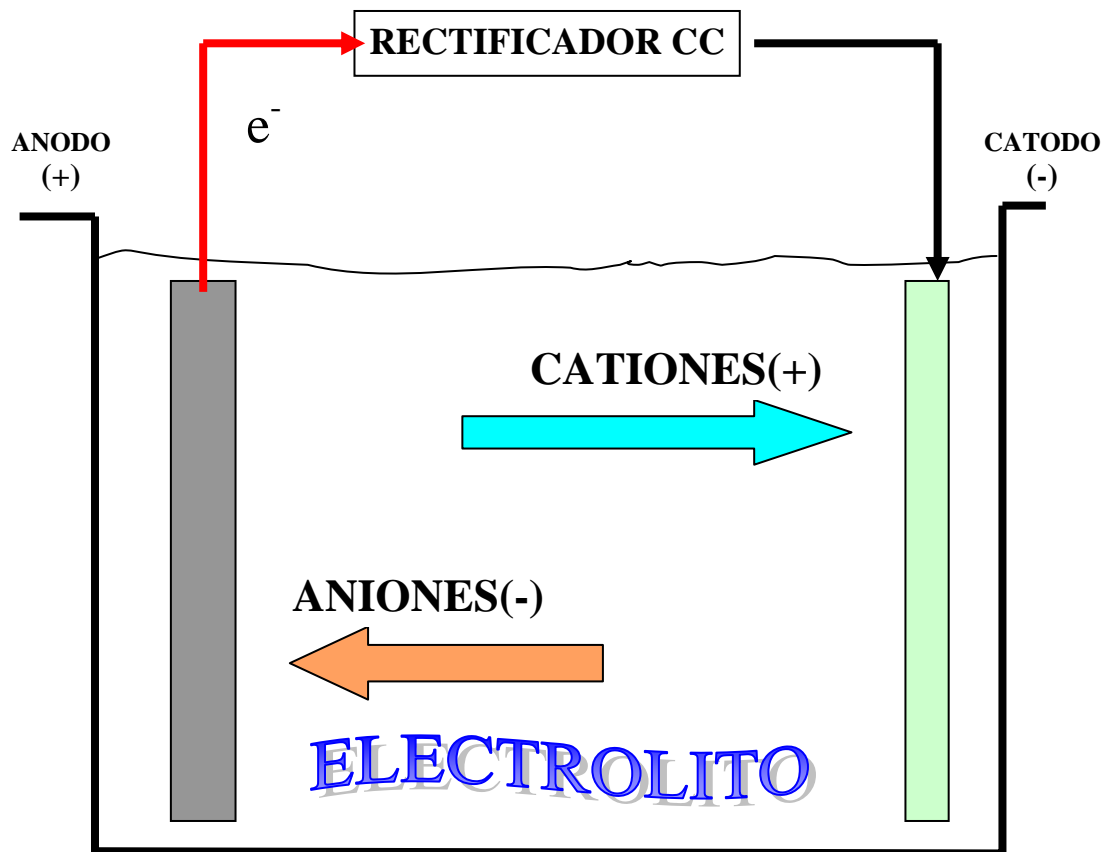


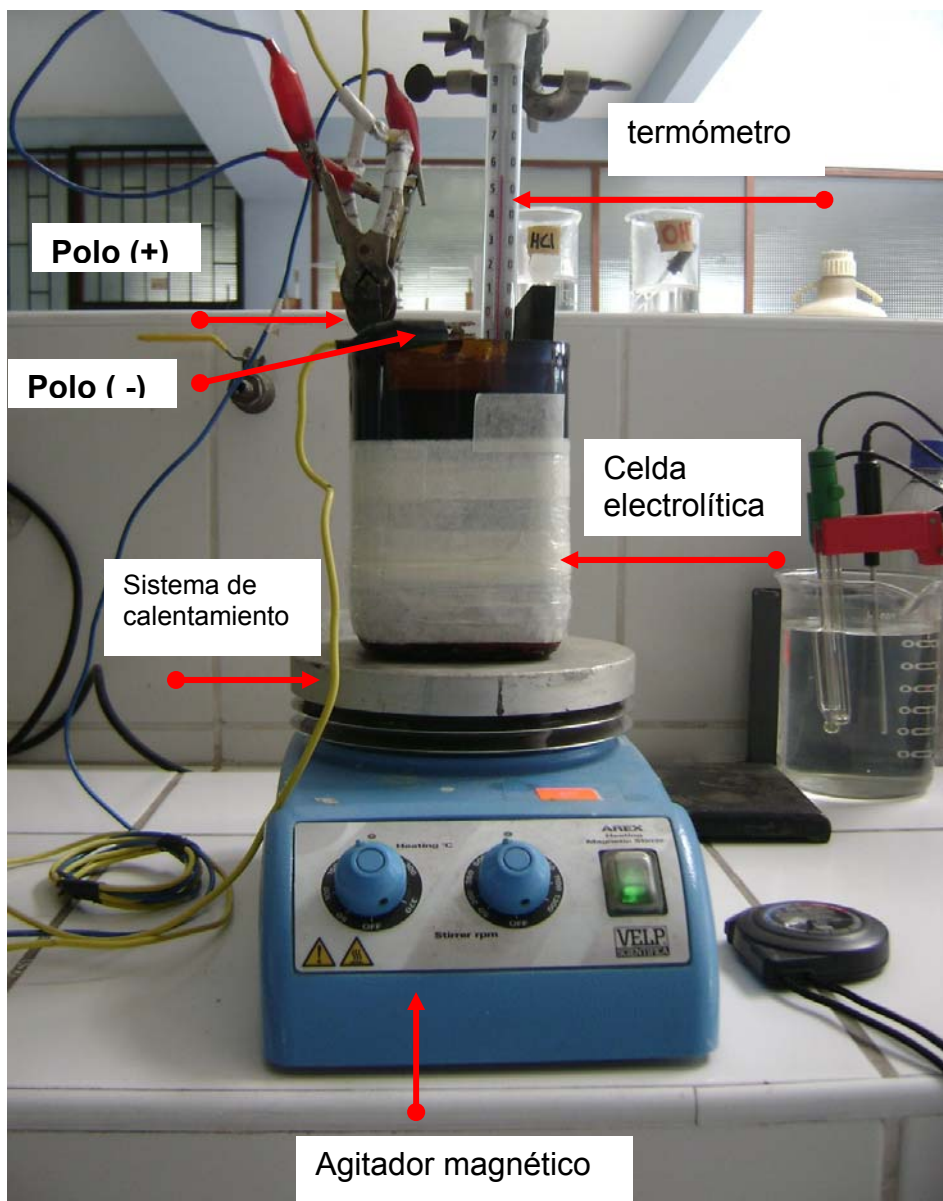
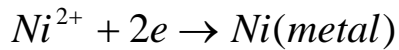
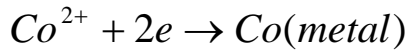
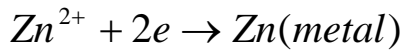
Fig N° 8.3 Esquema básico de una celda electrolítica o reactor electroquímico

En un primer caso, se tiene una celda que es capaz de producir energía eléctrica a partir de reacciones electroquímicas de oxidación y reducción espontáneas. En un segundo caso, se tiene una celda donde se producen reacciones electroquímicas de oxidación y reducción forzadas, conocido como proceso electrolítico. Un proceso electrolítico surge como consecuencia de la introducción de energía eléctrica a la celda electrolítica mediante una fuente de poder o rectificador de corriente. Las reacciones electroquímicas de oxidación (pérdida de electrones) tienen lugar en un electrodo llamado ánodo o polo positivo y las reacciones de reducción (ganancia de electrones) tienen lugar en un electrodo llamado cátodo o polo negativo. Es importante mencionar, que ambas reacciones de oxidación y de reducción se desarrollan en forma simultánea en el sistema. Para el estudio que se está planteando realizar será necesario una celda del segundo tipo. Los componentes fundamentales de una celda electroquímica para procesos electrolíticos son:

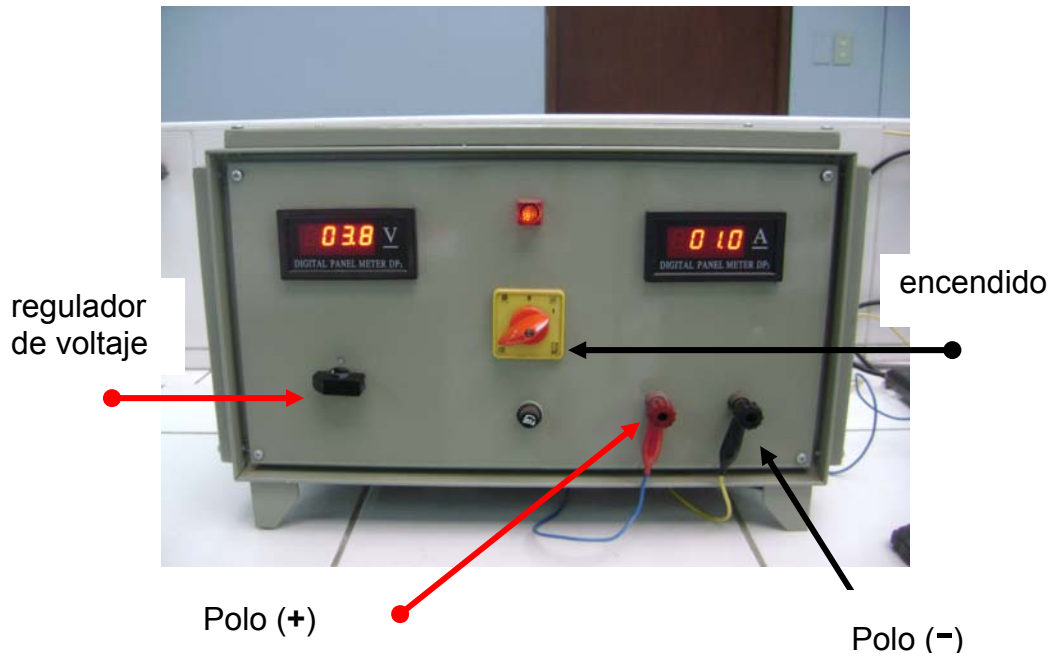
- Celda (contenedor de electrodos y electrolito).

- Rectificador de corriente o fuente de poder.
- Electrodo : ánodo y cátodo
- Electrólito (medio conductor)

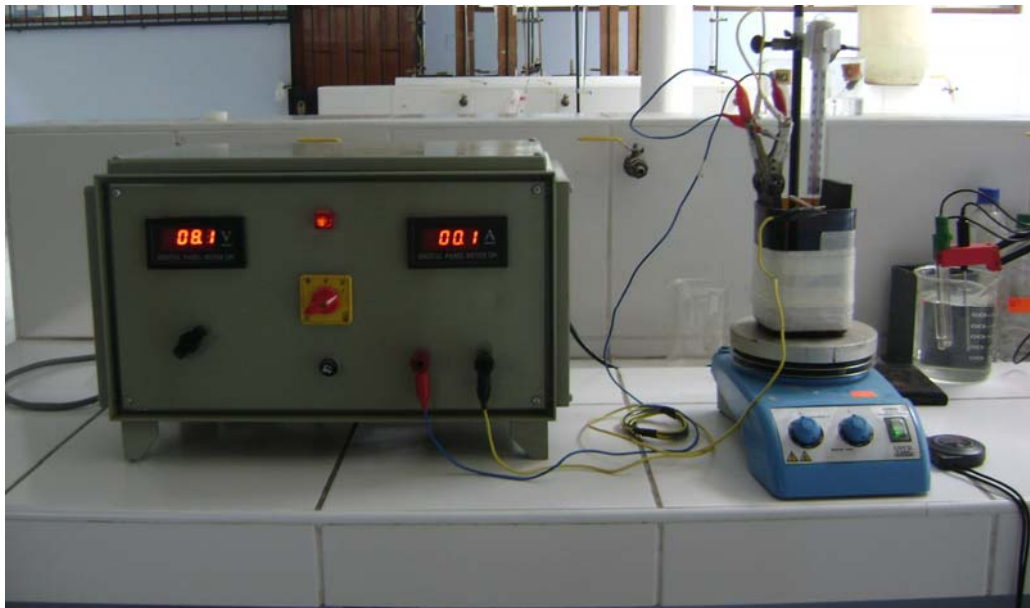
Las reacciones electroquímicas de nuestro interés son las reacciones de reducción de los cationes (Zn^{2+} , Co^{2+} y Ni^{2+}), que en forma global pueden ser escritas mediante las siguientes ecuaciones químicas:



(a)



(b)



(c)

Foto N° 8.3 (a) celda electrolítica (b) rectificador de corriente (0-10 A y 0-10V), (c) sistema completo rectificador de corriente instalado a la celda electrolítica.

No es suficiente cubrir un objeto completamente e inclusive con una uniformidad relativa, ya que además es necesario producir cubiertas metálicas que tengan propiedades tales como brillo, dureza, adherencia, ductilidad, resistencia a la corrosión etc., para que puedan satisfacer los diferentes

cometidos a los que serán sometidos ^[9, 10]. El éxito del proceso electrolítico a nivel industrial con la finalidad de producir una cubierta metálica de calidad depende ampliamente del conocimiento y la experiencia del personal técnico para controlar las diferentes variables del proceso. La consideración más importante es conocer el efecto que produce sobre el depósito metálico un cambio en alguna de las variables del proceso ^[9, 25]. Las propiedades de los depósitos metálicos dependen grandemente del tamaño y disposición de los cristales; la estructura depende primero del número de núcleos de cristalización, y segundo, del sentido de crecimiento. Todas las circunstancias que favorezcan un aumento del número de núcleos de cristalización originarán depósitos más finos ^[25]; aquellas que aceleren el crecimiento de los cristales en una sola dirección producirán depósitos bastos y mates. Los dos métodos mediante los cuales se puede cambiar la estructura de los depósitos son:

- Factores electroquímicos y
- Alterando la composición del baño ^[9, 25].

8.8.1 Factores electroquímicos

A) Potencial de descomposición - Densidad de corriente :

Para incrementar el rendimiento, es deseable operar con una densidad de corriente mayor a la densidad de corriente de descomposición o mayor al potencial de descomposición; hasta cierto límite, logrando una electrodeposición de cristales finos. La densidad de corriente límite depende de la naturaleza del baño y de la temperatura, pasado este límite, se producen depósitos mates o quemados. Al incrementar la densidad de corriente, disminuye la concentración iónica de película del líquido, junto al cátodo y la polarización se incrementa ^[9, 25]. La corriente y voltaje del

proceso será controlado con una fuente de poder de 10 amperios de capacidad y 10 voltios de salida. Es importante mencionar que la magnitud de la descomposición química producida por el paso de la corriente (I/A) a través de la celda es proporcional al tiempo (t/s), relación conocida como ley de Faraday.

$$W_{teo} = \left(\frac{P.A}{V * F} \right) I * t = k_{elec} * I * t \quad 8.2$$

donde:

W_{teo} : masa teórica liberada en el cátodo(g)

PA: peso atómico del elemento liberado en el polo respectivo

V: valencia del elemento

$K_{elec} = (PA/V * F)$: constante electroquímica

$F=96500C$

I: intensidad de corriente en amperios (A)

t: tiempo (s)

B) Agitación :

- La agitación de los baños hace más uniforme el electrolito.
Permite suministrar al cátodo, la sal que se va agotando
- Reduce el espesor de la película de líquido adherida al cátodo.
- Permite incrementar la densidad de corriente.
- Disminuye la polarización.

Agitación { - Mecánica
- Con aire

C) Temperatura

- La temperatura hace más conductora a las soluciones.
- Permite emplear una densidad de corriente superior a la ordinaria, obteniéndose depósitos de granos finos.
- Aumenta la disociación de las sales.
- Disminuye la viscosidad de las soluciones.
- Aumenta la conductividad de la película líquida junto al cátodo.
- Permite eliminar con más facilidad los gases que se producen en los electrodos.

8.8.2 Factores relacionados con la composición del baño

A) Naturaleza del catión y Anión. En la mayoría de los baños, el catión metálico se introduce mediante algunas de sus sales. En nuestro caso los cationes Zn^{2+} , Ni^{2+} y Co^{2+} que formarán la película ternaria al reducirse provendrán de sales de cloruros de cinc, níquel y cobalto.

B) pH. El pH tiene un efecto muy señalado sobre la naturaleza del depósito, así como en el rendimiento de la corriente. El pH de una disolución debe considerarse de acuerdo con el lugar que ocupa el ion metálico, que se ha de reducir catódicamente, en la serie de tensiones. Si el ion se encuentra situado muy abajo en la serie, es más noble que el hidrógeno y podremos separarlo con buen rendimiento de corriente, aún de disoluciones ácidas. Si se halla situado encima del ion H^+ (es más innoble), será el hidrógeno el que se descargue preferentemente.

C) Concentración iónica: Para obtener depósitos finamente cristalinos, es preciso trabajar con soluciones de baja concentración iónica, dando lugar a muchos núcleos de cristalización de grano fino (crecimiento lento).

La concentración real de un ión depende de varios factores:

- Concentración molar.
- Grado de ionización.
- Temperatura.
- Presencia de sales con unión común, y formación de complejos químicos.

Métodos para disminuir la concentración iónica:

- Por la adición de iones comunes.
- Por la adición de sales complejas, y por la dilución del baño.

D) Poder de penetración:

El poder de penetración se refiere a la propiedad de un baño por la que se consigue una distribución regular del depósito sobre la superficie del cátodo.

E) Agentes de Adición:

Son compuestos químicos que se emplean para mejorar la calidad de un recubrimiento metálico (abrillantador, humectante, nivelador, catalizador, etc.).

El estudio que se está realizando no contempla la búsqueda de algún aditivo y su influencia en la calidad de la película.

8.8.3 Metodología experimental

Será realizado teniendo en cuenta las siguientes pautas:

- Acondicionamiento de la superficie del acero o cobre
- Desengrase electrolítico del acero o cobre en una solución electrolítica industrial.
- Lavado con agua potable.
- Neutralizado en una solución de ácido clorhídrico (QP) al 5%.
- Lavado con agua desionizada.
- Proceso electrolítico para formar la película materia de estudio.
- Lavado con agua destilada.

- Secado con aire caliente.
- Masa experimental será obtenida pesando el cátodo antes (W_o/g) y después del proceso (W_f/g):

$$W_{\text{exp}} = W_f - W_o \quad 8.3$$

8.9 Corrosión y tipos de corrosión.

La corrosión es el ataque destructivo de un metal mediante reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se denomina corrosión erosión, desgaste corrosivo o corrosión por fricción [26].

Con frecuencia se piensa que la corrosión se reduce a los fenómenos de formación de herrumbre o al empañamiento o pérdida de brillo que sufren los metales. Sin embargo; la corrosión puede conducir a que un metal falle por agrietamiento o pérdida de su resistencia. Los cinco tipos principales de corrosión clasificados por su aspecto externo o por las alteraciones que causan en las propiedades físicas de los metales son:

8.9.1 Corrosión uniforme.

Incluye los tipos de corrosión tan conocidos como la formación de herrumbre en el hierro y el empañado de los metales (plata, níquel). El ataque uniforme se mide en diferentes unidades, pulgadas de penetración por año (ipy=inches penetration per year) y en miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd). El acero, se corroe en el agua de mar a una velocidad promedio relativamente uniforme igual a 25 mdd o 0.13 mm/año. Los metales que tienen una velocidad de corrosión <0.13 mm/año poseen buena resistencia a la corrosión y son aptos para su empleo en piezas y elementos importantes, por ejemplo asientos de válvula, ejes de bombas etc. Los metales que tienen una velocidad de corrosión de 0,13 a 1,3 mm/año son adecuados para tubería cuerpos de válvulas etc. Metales que tienen una velocidad de corrosión >0,13 mm/año no son satisfactorios [26].

8.9.2 Corrosión por picadura

Es un tipo de ataque local que se forma debido a que la velocidad de la corrosión es mayor en unas zonas que en otras. El hierro enterrado en el suelo

se corroe con formación de picaduras superficiales (poco profundas), mientras que los aceros inoxidable sumergidos en agua de mar sufren una corrosión característica con formación de picaduras profundas.

8.9.3 Descincado y corrosión selectiva.

El descincado es un tipo de ataque que ocurre en las aleaciones de cinc, por ejemplo, en el latón amarillo, en el cual el cinc se corroe con preferencia, dejando un residuo poroso de cobre y productos de corrosión. La corrosión selectiva es similar al descincado, este tipo de corrosión está limitado por lo general, a las aleaciones de los metales nobles, tales como Au-Cu y Au-Ag.

8.9.4 Corrosión intergranular.

Es un tipo de ataque localizado, que ocurre en los espacios que limitan los granos de un metal y que produce pérdida de la resistencia y de la ductilidad.

Este ataque suele ser, con frecuencia, rápido penetra con profundidad en el metal y suele causar averías catastróficas. Los aceros inoxidable 18-8 están sujetos a este tipo de ataque, así como las aleaciones de duraluminio (4% Cu-Al).

8.9.5 Agrietamiento.

Si un metal se agrieta cuando está sujeto a tensiones de tracción repetidas o alternativas en un medio corrosivo, se dice que ha fallado por corrosión bajo fatiga. Cuando el medio no es corrosivo, el metal sometido a tensiones de manera similar, pero a valores inferiores a la tensión crítica denominada límite de fatiga, no fallará por fatiga ni aún después de un número infinito de ciclos.

8.10 Medidas preventivas para evitar la corrosión del hierro

El hierro expuesto a la atmósfera en ausencia de humedad se corroe a una velocidad despreciable. Para que se establezca el proceso de corrosión es necesario la presencia de un medio conductor (electrolito: agua). La incidencia de la corrosión por la atmósfera depende no sólo del contenido de humedad sino también del contenido de polvo así como de otras impurezas que pueden favorecer la condensación de la humedad sobre la superficie metálica. Las medidas preventivas que se pueden aplicar son:

8.10.1 Empleo de recubrimientos metálicos

Los recubrimientos metálicos se aplican por lo general por deposición electrolítica. Los recubrimientos de **cinc** sobre el acero se pueden lograr

mediante dos formas, mediante inmersión en caliente y mediante un proceso electrolítico. La velocidad de corrosión del cinc es más baja en el rango de pH de 7 a 12 ^[26] . Por encima de pH 12.5 el cinc reacciona con gran rapidez formando cincatos solubles. En agua mar, los recubrimientos de Zn tienen resistencia efectiva en la protección del acero contra la corrosión, siendo 0,025 mm de Zn igual a 1 año de vida . Los recubrimientos de **níquel** se depositan directamente sobre el acero y muchas veces sobre un recubrimiento intermedio de cobre ^[26]. La película intermedia de Cu se emplea para facilitar el acondicionamiento de la superficie sobre la cual se deposita el Ni. Los recubrimientos de plomo sobre acero se forman por lo general por inmersión en caliente o por electrodeposición. Recubrimientos de **romo** de alta dureza, se aplican directamente sobre materiales ferrosos vía electrolítica. La electrodeposición de aleaciones, detallado ampliamente es otra forma de mejorar la resistencia de los aceros frente a la corrosión.

8.10.2 Reducción de la humedad relativa.

Se puede conseguir calentando el aire, o , mejor aún reduciendo el contenido de humedad. Bajar el contenido de humedad al 50% es suficiente en la mayor parte de los casos. Este método de protección es eficaz excepto cuando la corrosión se produce por vapores ácidos.

8.10.3 Empleo de aleaciones

El Cu, P, Ni y Cr, adicionados al acero en pequeñas, son efectivos para reducir la corrosión atmosférica. La corrosión de un acero con 0.2% Cu comparado con un acero de 0.03% Cu durante un periodo de 71/2 años en una atmósfera se redujo alrededor del 35 y 50%.

8.10.4 Empleo de inhibidores

Un inhibidor es una sustancia química que adicionada en pequeña concentración a un medio corrosivo reduce eficazmente la velocidad de corrosión.

8.11 Propiedades del cinc

Elemento químico de símbolo Zn, número atómico 30 y peso atómico 65.37. Es un metal maleable, dúctil y de color gris. Se conocen 15 isótopos, cinco de los cuales son estables y tienen masas atómicas de 64, 66, 67, 68 y 70. Cerca de

la mitad del zinc común se encuentra como isótopo de masa atómica 64 [27]. El cinc se emplea principalmente como recubrimiento para el acero a fin de evitar la corrosión. Es más anódico que el acero, y en una atmósfera corrosiva la cubierta de cinc actúa como el ánodo de sacrificio [11]. De este modo, el cinc se consume mientras protege al acero de cualquier ataque químico. Los recubrimientos metálicos de cinc pueden aplicarse mediante varios métodos, como galvanizados por inmersión del objeto en cinc fundido (hot-dip), electrólisis, rociado de metal fundido y por sherardizado o cementación [27]. Entre los productos de acero galvanizados se incluyen pernos, cadenas, materiales para cercas, ferreterías, tubos y caños, tornillos, láminas, tanques, alambres, mallas de alambre etc [28]. Los usos más importantes del cinc los constituyen las aleaciones y el recubrimiento protector de otros metales. El cinc puede trabajarse fácilmente en varias formas y configuraciones mediante métodos comunes de fabricación. El cinc fundido tiene una temperatura de recristalización inferior a la del ambiente, de modo que se autorrecuece y no puede endurecerse por trabajo a temperatura ambiente. La presencia de impurezas naturales o de elementos agregados para formar aleaciones aumenta la temperatura de recristalización, por tanto, las clases menos puras de cinc forjadas mostrarán un incremento de dureza y resistencia con el trabajo [31]. Su resistencia a la corrosión superficial es adecuada para un amplio intervalo de aplicaciones. Generalmente se limitan a temperaturas de servicio inferiores a 200°F, debido a que su resistencia tensil se reduce en 30% y su dureza en 40% [28]. Los recubrimientos de Zn son de resistencia relativa a las atmósferas rurales, y también a las marinas, siempre que el agua de mar no tenga contacto directo por salpicaduras, etc., con la superficie galvanizada [26]. Una cubierta metálica de 0.025mm de espesor dura en zonas suburbanas o rurales unos 11 años o más y en localidades marinas unos 8 años. La vida media en atmósferas industriales es de 4 años, lo cual indica la sensibilidad del Zn al ataque por el ácido sulfúrico de las atmósferas contaminadas. En medios ácidos (pH < 6) o muy alcalinos (pH > 12.5) el cinc reacciona con rapidez con desprendimiento de hidrógeno y formación de cincatos solubles de acuerdo con [26] :

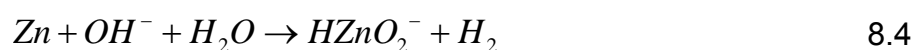


Tabla N° 8.17 Propiedades físicas del cinc ^[26, 28]

Número atómico	30
Valencia	2
Estado de oxidación	2
Electronegatividad	1.6
Radio covalente (Å)	1.31
Radio ionico (Zn 2+ , pm)	74
Radio atómico (pm)	138
Estructura cristalina	Hexagonal
Configuración electrónica	[Ar]3d 10 4s2
Primer potencial ionización (eV)	9.42
Potencial estándar de reducción (E°,V)	-0.764
Masa atómica (g/mol)	65.37
Densidad(g/ml)	7.14
Punto de ebullición (°C)	907
Punto de fusión (° C)	419.5

En la zona de pH 7 a 12 la velocidad de corrosión del cinc es más lenta. En agua de mar, los recubrimientos de Zn tienen resistencia efectiva en la protección del acero contra la herrumbre, siendo 0.025 mm de Zn igual a 1 año de vida. Así un recubrimiento de 0.13 mm protegerá el acero contra la aparición de óxido durante unos 5 años. En agua caliente (> 60°C) y aireada tiene lugar una inversión de polaridad entre el Zn y el Fe. Esto hace que el Zn adquiera las características de un recubrimiento noble en lugar de las de un recubrimiento de sacrificio y de aquí que en estas circunstancias el recubrimiento por galvanizado favorezca el picado del acero base. El origen de esto se relaciona al parecer con la formación de Zn(OH)₂ poroso o sales básicas de Zn, que son aislantes, en aquellas condiciones en las que el Zn es anódico con respecto al Fe, pero, en condiciones en las que tiene lugar la inversión de polaridad el origen está relacionado con la formación de ZnO. El óxido de cinc es un compuesto electrónico, esto es, un semiconductor, que puede actuar en aguas aireadas como electrodo de O₂ cuyo potencial, al igual que la cascarilla de

laminación sobre el acero, es noble con respecto al Zn y el Fe. En consecuencia, en aguas desaireadas, frías o calientes, en las que un electrodo de O₂ no puede funcionar por la ausencia de O₂, el Zn es siempre anódico con relación al Fe [26].

8.11.1 Propiedades del Cobalto

Elemento químico metálico, Co, con número atómico de 27 y un peso atómico de 58.93. El cobalto se parece al hierro y al níquel, tanto en estado libre como combinado. Se encuentra distribuido con amplitud en la naturaleza y forma, aproximadamente, el 0.001% del total de las rocas ígneas de la corteza terrestre, en comparación con el 0.02% del níquel [29]. El cobalto y sus aleaciones son resistentes al desgaste y a la corrosión, aun a temperaturas elevadas. Entre sus aplicaciones comerciales más importantes están; la preparación de aleaciones para uso a temperaturas elevadas, aleaciones magnéticas, aleaciones para máquinas y herramientas, sellos vidrio a metal y la aleación dental y quirúrgica llamada vitallium [29]. Al metal no lo afectan el agua ni el aire en condiciones normales, y lo atacan con rapidez el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y el ácido nítrico; pero el ácido fluorhídrico, el hidróxido de amonio y el hidróxido de sodio lo atacan lentamente [29].

Tabla N° 8.18 Propiedades físicas del cobalto [29]

Masa atómica	58.9
Radio medio	135 pm
Radio atómico calculado	152 pm
Radio covalente	126 pm
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁷ 4s ²
Estados de oxidación (Óxido)	2,3 (anfótero)
Potencial de reducción normal (E° /V)	-0.277
Estructura cristalina	Hexagonal
Estado de la materia	Sólido (ferromagnético)
Punto de fusión	1768 K
Punto de ebullición	3200 K
Electronegatividad	1.88

Calor específico	420 J/(kg*K)
Conductividad eléctrica	17,2 x106 m-1·Ω-1
Conductividad térmica	100 W/(m*K)

8.13 Propiedades del Níquel

Este metal se caracteriza por tener buena resistencia a la corrosión y a la oxidación; es de color blanco y tiene gran capacidad de trabajado y buenas propiedades mecánicas; además, forma aleaciones de soluciones sólidas tenaces y dúctiles con muchos de los metales comunes. Aproximada el 60% producido se emplea en el aceros inoxidables y otras aleaciones resistentes a la corrosión [28]. Debido a su alta resistencia a la corrosión y dureza, el níquel es un recubrimiento ideal para objetos sometidos a ambientes agresivos y desgaste [28]. Sobre el níquel se suele electrodepositar una delgada película de cromo para aumentar la resistencia al desgaste, la mayoría de la protección a la corrosión se debe al denso níquel bajo la película [28].

Tabla N° 6.19 Propiedades físicas del níquel [30]

Nombre	Níquel
Número atómico	28
Valencia	2, 3
Electronegatividad	1.8
Radio covalente (Å)	1.21
Radio iónico (Å)	0.78
Estado de oxidación	+2
Potencial de reducción normal (E° ,V)	-0.25
Radio atómico (Å)	1.24
Estructura cristalina	Cúbico cara centrada
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7.68
Masa atómica (g/mol)	58.71
Densidad (g/ml)	8.9
Punto de ebullición (°C)	2730
Punto de fusión (°C)	1453

Al níquel forjado no lo afectan adversamente el trabajo en frío, la soldadura o el calentamiento; sus propiedades mecánicas son semejantes a las de los aceros al bajo carbono; retiene su resistencia a elevadas temperaturas, y su ductilidad y tenacidad a bajas temperaturas [28]. También es importante en monedas como sustituto de la plata. El níquel finamente dividido se emplea como

catalizador de hidrogenación. El níquel es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre. El níquel metálico es fuerte y duro (3.8 en la escala de Mohs) ^[30] . Cuando está finamente dividido, es de color negro. La densidad del níquel es 8.90 veces la del agua a 20°C ; se funde a 1455°C (2651°F) y hierve a 2840°C (5144°F); es sólo moderadamente reactivo ^[30] . El níquel es activo en la serie electroquímica con respecto al hidrógeno, pero noble con relación al hierro. No reacciona con rapidez con los ácidos diluidos (ácido sulfúrico y ácido clorhídrico) a menos que haya oxígeno disuelto ^[30]. Termodinámicamente es inerte (no se corroe) en agua desaireada a temperatura ambiente, en la cual forma como producto de corrosión Ni(OH)₂ ^[26] . En contacto con muchas soluciones acuosas aireadas se pasiva, aunque la película pasiva no es tan estable como, por ejemplo, la del cromo. Cuando se expone al agua de mar se corroe por picaduras (pilas activas-pasivas). Resiste a los álcalis calientes o fríos. Sólo la plata y posiblemente el circonio son más resistentes ^[26] . El níquel expuesto a NaOH al 50% en ebullición se corroe a la velocidad de (0.025mm/año). El níquel es atacado por las soluciones acuosas de amoníaco aireadas, formándose como producto de corrosión el complejo soluble Ni (NH₃)₆²⁺. También es atacado por soluciones concentradas de hipoclorito, con formación de picaduras. La resistencia del níquel a la oxidación en aire es excelente hasta 800-875°C y se emplea con frecuencia a temperaturas aún más elevadas ^[26]

En resumen, el Ni es resistente a ^[26] :

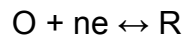
- Álcalis calientes o fríos. Incluso álcalis en fusión
- Ácidos orgánicos e inorgánicos diluidos no oxidantes. Si los ácidos están desaireados se mejora la resistencia.
- La atmósfera. En las atmósferas industriales se forma una película protectora de sulfato básico de níquel (empañado). El empañado se reduce a un mínimo aplicando sobre el Ni un delgado recubrimiento electrolítico de Cr. Buena resistencia a la oxidación en el aire a temperaturas elevadas.

El no es resistente a ^[26] :

- Ácidos oxidantes, por ejemplo, HNO₃.
- Sales oxidantes, por ejemplo, FeCl₃, CuCl₂, K₂CrO₇
- Hidróxido de amónico aireado.
- Hipocloritos alcalinos.
- Agua de mar .
- Azufre o medios reductores que contengan compuestos del azufre > 315°C.

8.14 Transferencia electrónica ecuaciones de Tafel y curvas de polarización

Con la finalidad de entender el trabajo que desarrolla un potenciostato, analizaremos una reacción de electrodo (O: especie oxidada, R: especie reducida):



8.5

que ocurre en una celda tal como se muestra en la Fig N° 8.4

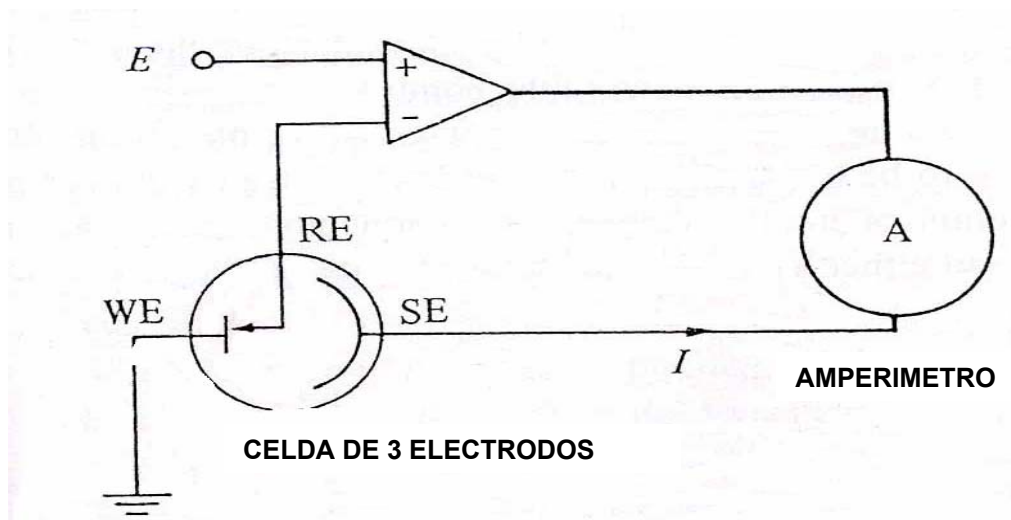


Fig N° 8.4 Principio de un potenciostato

La reacción de electrodo que tiene lugar en una celda electrolítica de tres electrodos, solo puede ser estudiada con un potenciostato. Un potenciostato es el "dispositivo electrónico" requerido para controlar una celda de tres electrodos y ejecutar experimentos electroanalíticos. Donde, es necesario un electrodo de trabajo (WE), en este caso la película ternaria formada por Zn, Ni y Co soportada sobre un material conductor que en nuestro caso es el acero común

o cobre, en cuya superficie se desarrolla la reacción (8.5), un electrodo auxiliar o contra electrodo (SE: Pt) y un electrodo de referencia (RE) Ag/AgCl. El área de exposición del electrodo de trabajo en nuestro caso será de 0.785cm^2 expuesta a una solución de cloruro de sodio al 3% (solución que simula agua de mar). El potencial de la celda es monitoreado por el potencióstato mientras no fluye corriente (circuito abierto), el potencial del electrodo de trabajo alcanzará un estado estable que indica que la celda está en equilibrio. A este potencial se le denomina potencial de corrosión (E_{corr}). El potencial del electrodo de trabajo (WE) es dado por la ecuación de Nernst ^[31].

$$E_e = E_e^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_o^s}{C_R^s}\right) \quad 8.6$$

donde el potencial de equilibrio o reversible ($E_e = E_{\text{cell}}$), está relacionado al potencial estándar de la cupla O/R, E_e^0 , y las concentraciones sobre la superficie del electrodo de O (C_o^s) y R (C_R^s). El potencial estándar es el potencial de equilibrio particular cuando las concentraciones de O y R son iguales. Mientras no fluya una corriente neta por la celda, el equilibrio alcanzado debe ser dinámico sobre la superficie del WE, esto es, la velocidad de reducción de O y la velocidad de oxidación de R están ambos ocurriendo, pero los procesos son de igual velocidad.

$$I_{\text{oxi}} = I_{\text{red}} = I_o \quad 8.7$$

donde I_o es una característica cinética importante de un proceso de transferencia de electrón conocido como densidad de corriente de intercambio. I_{oxi} y I_{red} son las densidades de corrientes parciales para la reacción de oxidación y de reducción. La densidad de corriente de reducción es negativa. El comportamiento de la relación I-E está basado solamente en termodinámica ^[31]. De hecho la magnitud de la corriente que fluye a cualquier potencial dependerá de la cinética de la transferencia del electrón. A cualquier potencial la corriente medida está dada por

$$I = I_{\text{oxi}} + I_{\text{red}} \quad 8.8$$

Las densidades de corrientes parciales dependen de la constante de velocidad y de la concentración de la especie activa en el lugar de la transferencia del electrón, de la superficie del electrodo etc.

$$\begin{aligned} I_{oxi} &= nFk_{oxi}C_R^s \\ I_{red} &= -nFk_{red}C_O^s \end{aligned} \quad 8.9$$

Las constantes de velocidad (k), tiene una propiedad particular, ellos varían con el potencial de electrodo aplicado (diferencia de potencial en la superficie del electrodo durante la transferencia del electrón).

$$\begin{aligned} k_{oxi} &= k_{oxi}^o \text{Exp}\left[\left(\frac{\alpha_A nF}{RT}\right)E\right] \\ k_{red} &= k_{red}^o \text{Exp}\left[\left(-\frac{\alpha_C nF}{RT}\right)E\right] \end{aligned} \quad 8.10$$

Donde α_a y α_c son constantes entre 0 y 1 y generalmente aproximadamente a 0.5 y se conocen como los coeficientes de transferencia para la reacción anódica y catódica respectivamente. Además $\alpha_A + \alpha_C = 1$. Cuando se aplica un potencial al electrodo de trabajo, se establece un sobrepotencial (η) que representa la desviación del valor del potencial de equilibrio, definido por

$$\eta = E - E_e \quad 8.11$$

Cuando el valor del sobrepotencial es cero, es que se determina la corriente de intercambio ($\eta = 0$, $I_o = I_{oxi} = I_{red}$). Aplicando las ecuaciones 8.9 y 8.10 en 8.8 se obtiene la ecuación de Butler-Volmer ^[31]

$$I = I_o \left[\text{Exp}\left\{\frac{\alpha_A nF}{RT}\eta\right\} - \text{Exp}\left\{-\frac{\alpha_C nF}{RT}\eta\right\} \right] \quad 8.12$$

A nivel de laboratorio, es más común utilizar las ecuaciones límites. La primera condición límite se obtiene para sobrepotenciales altos $|I_{oxi}| \gg |I_{red}|$, el segundo término puede ser ignorado, dando origen a la siguiente ecuación

$$\text{Log}(I) = \text{Log}(I_o) + \left(\frac{\alpha_A nF}{2.3RT}\right)\eta \quad 8.13$$

La segunda condición límite se obtiene para sobrepotenciales negativos altos $|I_{red}| \gg I_{oxil}$, el primer término puede ser ignorado, dando origen a la siguiente ecuación

$$\text{Log}(-I) = \text{Log}(I_0) - \left(\frac{\alpha_c nF}{2.3RT}\right)\eta \quad 8.14$$

Las ecuaciones 8.13 y 8.14 son conocidas como las ecuaciones de Tafel y son la base para determinar la densidad de corriente de intercambio (I_0) y los coeficientes de transferencia .

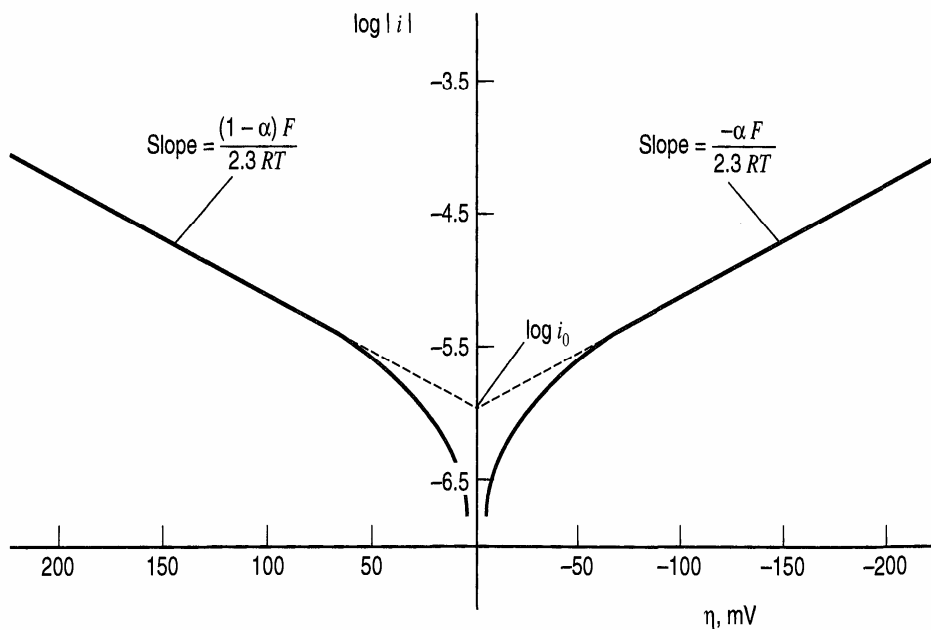


Fig N° 8.5 Ploteo de las ecuaciones de Tafel [$\log(I)-\eta$]

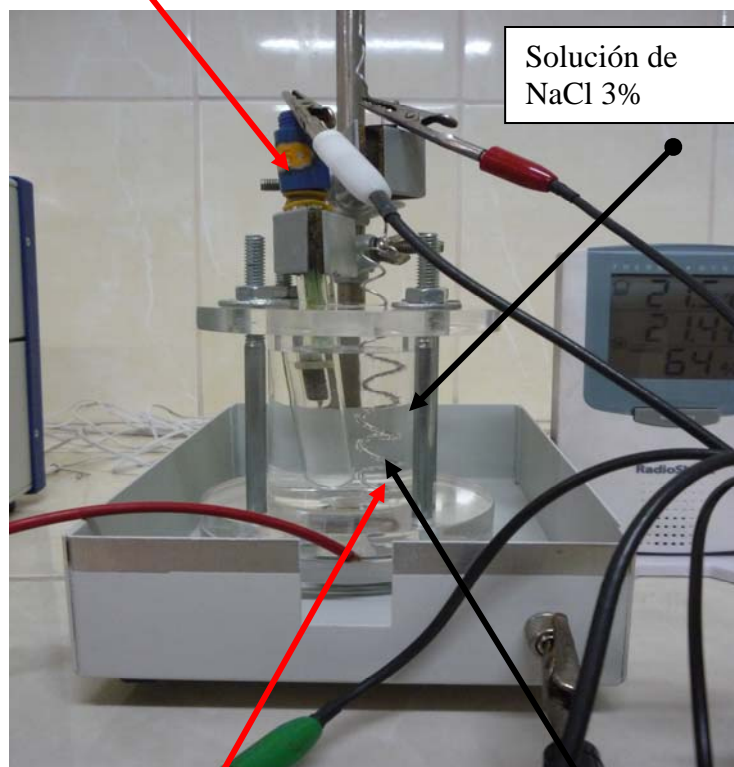
Definido el potencial de corrosión en circuito abierto del sistema (E_{corr}) y basado en la norma ASTM G59-97. se procede a un barrido de potencial de 300 mV a una velocidad de 0.167 mV/s, teniendo en cuenta -100mV con respecto al potencial de corrosión para la zona catódica ($E_{corr}-100\text{mv}$) y +200 mV con respecto del potencial de corrosión para la zona anódica ($E_{corr}+200\text{mV}$), lo que genera las curvas potenciodinámicas catódica y anódica (Fig N° 8.5, Foto N° 8.4b). El barrido de potencial bajo esta técnica permite determinar la corriente de intercambio (I_0) que se expresa como velocidad de corrosión en milipulgadas por año (mpy). La velocidad de corrosión en términos de pérdida de masa (g/s) puede ser expresada como

$$\frac{W}{t} = \left(\frac{PA}{nF}\right)(i_o A) \quad 8.15$$

donde (PA: peso atómico, n: electrones intercambiados, PA/n: peso equivalente, i_o : densidad de corriente de intercambio mA/cm², F=96500C, A: área de exposición del electrodo cm², I_o : corriente de corrosión($i_o A$, mA) , t: tiempo en segundos). La ecuación (8.15) puede ser convertida a velocidad de corrosión en unidades de longitud por tiempo al dividirlo por la densidad (ρ /g/cm³ y A: cm²)

$$mpy = 128660.6 \left[\frac{(PE/g) * (I_o / mA)}{(\rho / g/cm^3) * (A/cm^2)} \right] \quad 8.16$$

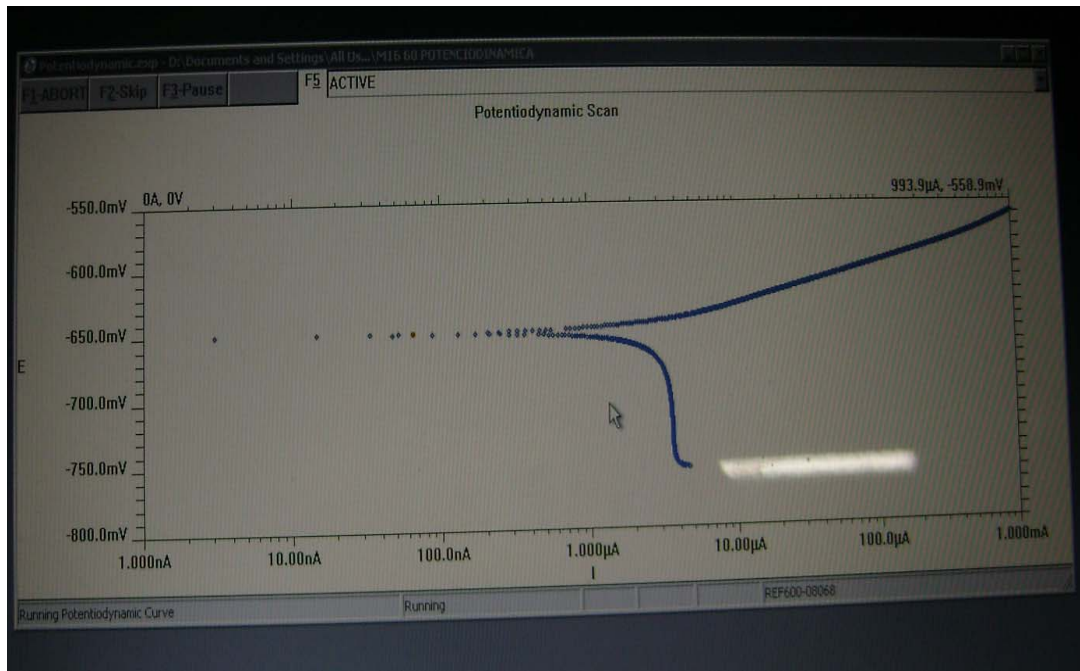
Electrodo de referencia Ag/AgCl



(a)

Electrodo de trabajo (WE)
película ternaria (Zn-Ni-Co)
sobre acero común.
Área de exposición: **0.785cm²**

Contra electrodo
(SE: Pt)



(b)



(c)

Foto N° 8.4 Ensayos potenciodinámicos. (a) celda de tres electrodos, (b) curva de polarización de la película Zn-Ni-Co, (c) sistema completo
Equipo: Reference 600 Potentiostat / Galvanostat ZRA / UNI-FIQT
 Laboratorio de corrosión electroquímica 21 A.

La resistencia de polarización lineal (RPL) permite también determinar la velocidad de corrosión (mpy) sin destruir la película de estudio, haciendo un barrido de potencial en un rango de $\pm [2 \text{ a } 10 \text{ mV}]$ con respecto al potencial de corrosión en circuito abierto a una velocidad de 0.167 mV/s . En esta zona se mantiene la relación lineal $\Delta E / \Delta I$ conocida como resistencia de polarización (R_p), el valor 10 mV es lo suficientemente pequeño para evitar perturbaciones permanentes y significativas en el proceso de corrosión natural, de tal manera que la medición pueda seguir considerándose válida. Esta es la metodología que se ha aplicado para determinar la velocidad de corrosión de la película ternaria así como la del cinc.

8.15 Medida de la dureza de la película Zn y Zn-Ni-Co

La dureza no es una propiedad fundamental de la material, sino que está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas. Es un método que mide la resistencia de un material al ser penetrado. El valor de dureza obtenido en una prueba determinada sirve sólo como comparación entre materiales ^[28]. Las diversas pruebas de dureza se pueden dividir en tres categorías:

- Resistencia a la indentación.
- Resistencia al corte o abrasión.
- Dureza elástica.

La resistencia a la indentación es realizada imprimiendo en la muestra, la que está en reposo sobre una plataforma rígida, un marcador o indentador de geometría determinada, bajo una carga estática conocida que se aplica directamente. Dependiendo del sistema de prueba, la dureza se expresa mediante un número inversamente proporcional a la profundidad de la indentación para una carga (L/kgf) y marcador especificados, o proporcional a la profundidad a una carga media sobre el área de mella. El método a aplicar para esta prueba por tratarse de una película metálica es la prueba o ensayo de microdureza que significa impresiones pequeñas. El tipo de marcador a emplear es la pirámide de diamante Vickers de base cuadrada de 136° y la carga se aplica por un lapso de 10 a 15 segundos.. Como resultado de la forma del marcador, la impresión sobre la superficie de la película ternaria Zn-Ni-Co será un cuadrado. La longitud de la diagonal del cuadrado será medido por

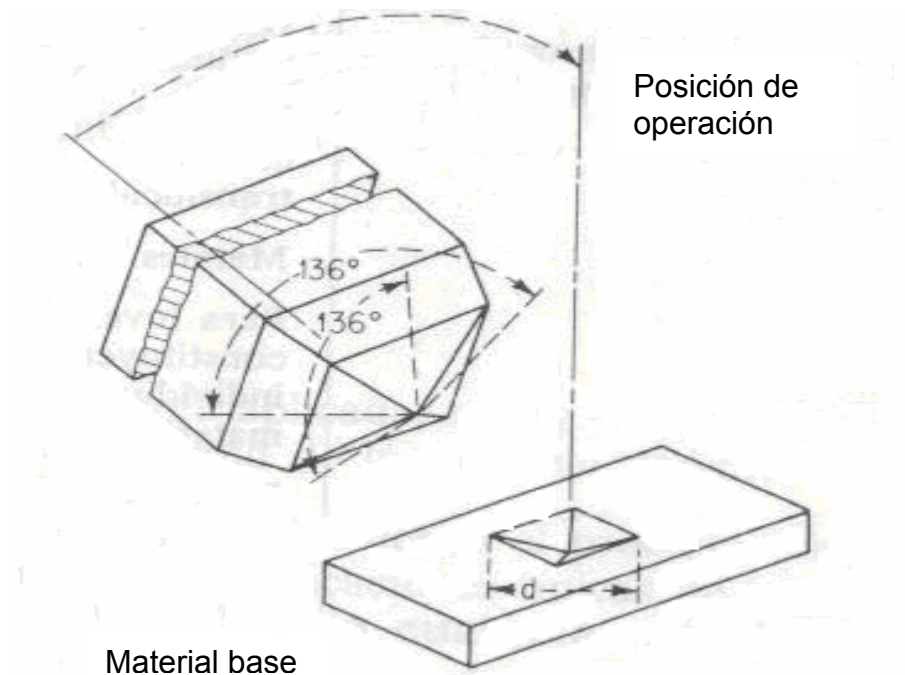
medio de un microscopio incorporado al equipo. Para convertir la diagonal medida a dureza piramidal (HV), hay tablas o por medio de la fórmula

$$HV = \frac{1.854L}{d^2} \quad 8.17$$

Donde:

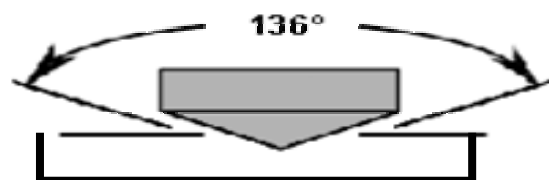
L: carga aplicada en kgf

d= longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión, en mm.

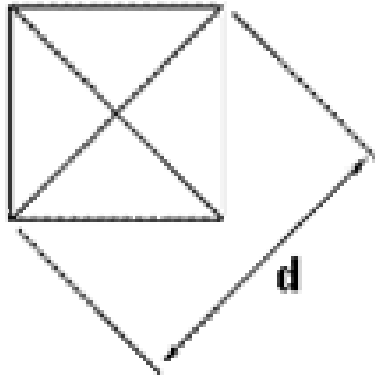


(a)

Penetración del indentador

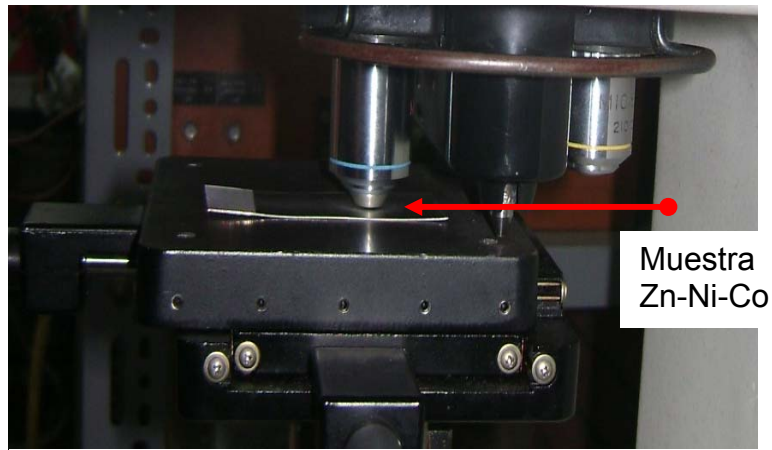


(b)



(c)

Fig N° 8.6 (a) Indentador piramidal ^[28], (b) penetración del Indentador, (c) vista superior de la huella que el indentador deja .



(a)



(b)

Foto N° 8.5 (a) muestra con la película de Zn-Ni-Co
 (b) Equipo: Buehler High Quality Micro Hardness Tester.
 UNI-Facultad de Ciencias/ laboratorio de sputtering

8.16 Media del espesor de la película de Zn y la película ternaria Zn-Ni-Co

Teóricamente el espesor de una película metálica electrodepositada sobre un cátodo, se evalúa a partir de la ley de Faraday dividiendo por la densidad (ρ , g/cm³) y área del electrodo (cátodo) expuesto (A , cm²).

$$E_{(\mu m)} = 10^4 \left(\frac{PA}{nF} \right) * \frac{I * t}{\rho A} = 10^4 \frac{W_{exp}}{\rho A} \quad 8.18$$

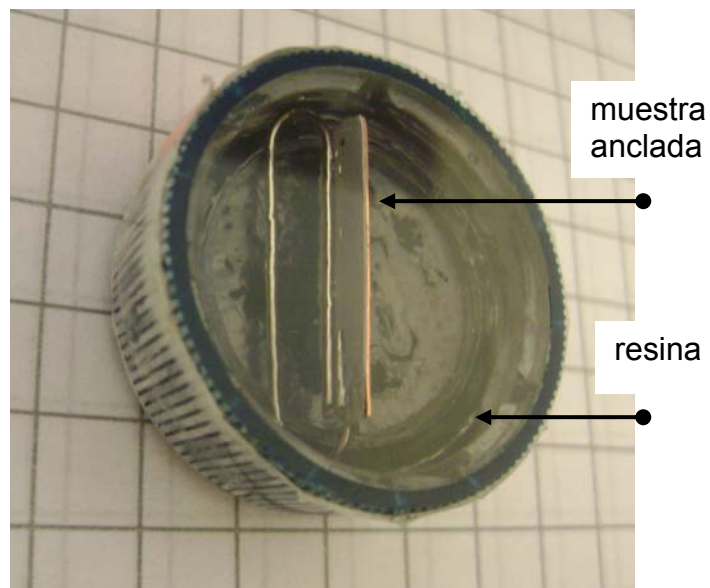
La medición no destructiva del espesor del cinc (material no magnético) , se realizará sobre una base de acero común (material ferromagnético), y sobre una base de cobre (material no magnético) empleando un micrometro byko test 7500.



Foto N° 8.6 Micrometro byko test 7500 para medir el espesor de películas metálicas no magnéticas sobre base ferromagnética y no ferromagnética. UNI-FIQT/ Laboratorio corrosión electroquímica 211 A.

Teniendo en cuenta las propiedades magnéticas del níquel y cobalto, no será posible determinar el espesor de la película ternaria Zn-Ni-Co con el micrometro antes mencionado, por tener características magnéticas, razón por la cual, será necesario hacer uso de un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido (método destructivo). El equipo a emplear será un Microscopio óptico Nikon Eclipse E200-Pol (UNI-Facultad de Ciencias, Laboratorio de datación). El material conteniendo la cubierta de Zn-Ni-Co

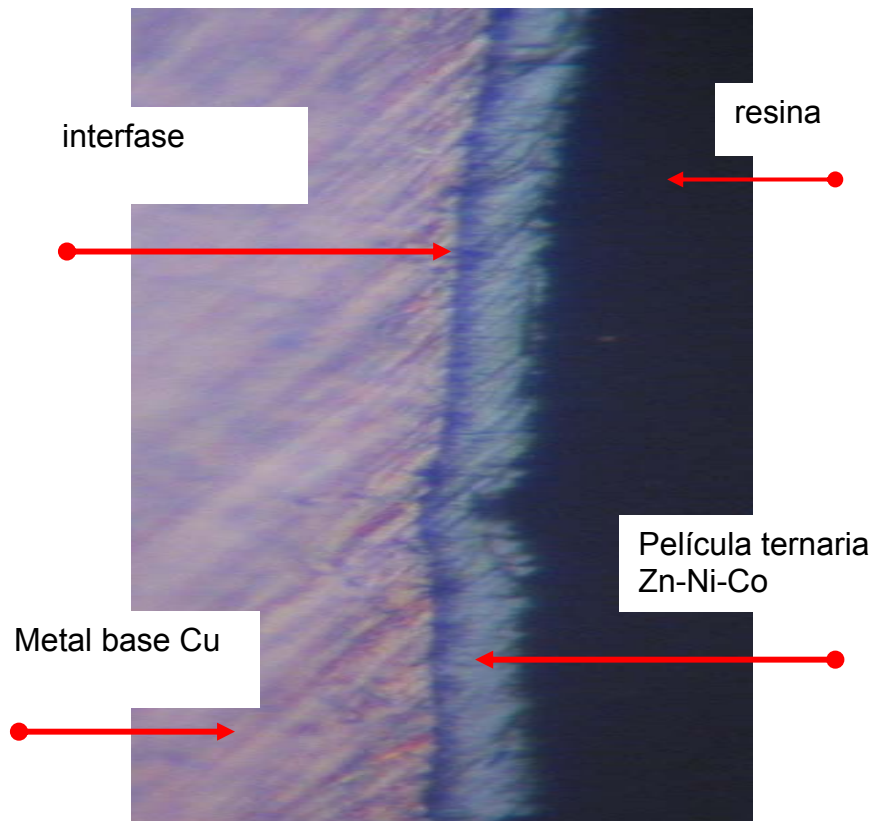
deberá estar anclado sobre un material químicamente inerte (monoestireno). La muestra, cuyo espesor se desea determinar, serán acondicionados teniendo en cuenta varios niveles de lijado (lija al agua N°: 600, 800, 1000) y un pulido final empleando polvo de alúmina de 1.0 micras. El microscopio óptico permitirá tomar fotografías y, el espesor será determinado analizando las fotografías mediante un programa llamado image tool.



(a)



(b)



(c)



(d)

Foto N° 8.7 (a) Muestra soportada en resina de monoestireno después de haber sido lijada y pulida (b) Muestra bajo el lente de observación , (c) Película de Zn-Ni-Co tiempo 20 minutos, x1000. (d) Microscopio óptico Nikon Eclipse E200-Pol. Luz polarizada, polarizadores cruzados y lámina compensadora de $\lambda=530\text{nm}$, aumento x400 y x1000, aceite de inmersión tipo A ($n_D=1.515$). UNI-Facultad de Ciencias /Laboratorio de datación.

8.17 Espectroscopia de absorción atómica

La espectroscopia de absorción atómica (a menudo llamada AAS) es un método instrumental de la química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos. Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una flama con una cierta longitud. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida por una lámpara de cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar. La temperatura de flama es de alrededor de 2300°C que se consigue mediante una mezcla de aire- acetileno, que es la más comúnmente usada en análisis de absorción atómica.



Foto N° 8.8 Lámparas de cátodo hueco instaladas en el equipo de Espectrofotometro de Absorción Atómica AA 6701 F UNI-FIQT/ Laboratorio N° 21.

Los principios básicos de la espectroscopia de absorción atómica pueden ser expresados por tres afirmaciones simples ^[32]:

- Todos los átomos pueden absorber luz.
- La longitud de onda (λ) a la cual la luz es absorbida es específica para un elemento químico en particular. Si una muestra conteniendo cinc (Zn, $\lambda=213.9$ nm) por ejemplo, junto con elementos tales como níquel (Ni, $\lambda=232.0$ nm) y cobalto (Co, $\lambda=240.7$ nm) es expuesta a la luz en la longitud de onda característica para el níquel, entonces solamente los átomos de níquel absorberán esta luz.
- La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de átomos.

Normalmente las curvas de calibración no cumplen la Ley de Beer-Lambert en su estricto rigor. La ley de Beer-Lambert relaciona la intensidad de luz entrante o incidente (I_0) en un medio con la intensidad saliente o transmitida (I_1) después de que en dicho medio se produzca absorción. La relación entre ambas intensidades puede expresarse a través de la siguiente relación.

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha Lc} = e^{-A} \quad 8.19$$

donde:

I_0 : Intensidad de luz entrante (ergios/cm²/s

I_1 : Intensidad de luz saliente

$I_0 / I_1 = T =$ transmitancia

$A = \alpha Lc = -\ln(I_1/I_0) =$ absorbancia

L : longitud atravesada por la luz en el medio.

c : concentración del absorbente en el medio.

α : coeficiente de absorción (cm²/g) depende de la medida de la longitud de onda .

La ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos L y α , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y

atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

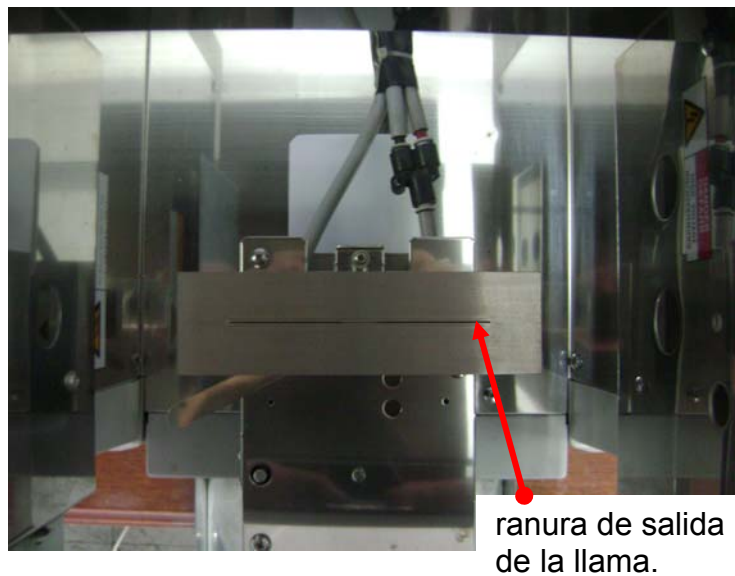


Foto N° 8.9 (a) vista del quemador ranura por donde sale la llama, (b) Equipo : Espectrofotómetro de Absorción Atómica AA 6710 F UNI-FIQT/Laboratorio 21.

Las etapas del desarrollo experimental con la finalidad de determinar los contenidos de Zn, Ni y Co, consistirán en :

- Obtención de la película ternaria de Zn-Ni-Co vía electrolítica.

- Lavado de la película ternaria con agua desionizada.
- Secado de la muestra
- Disolución de la película ternaria en 100 ml de una solución de ácido nítrico (QP ,5%Vol).
- Completar la solución anterior (para todos los casos) a 250 ml (V_T , ml)
- A partir de este volumen ($V_T=250$ ml) se prepararán tres soluciones para las determinaciones de Zn, Ni y Co. De los 250 ml se extraerán volúmenes determinados de solución llamados (V_s /ml), que serán diluidos con agua desionizada (V_{H_2O} ,ml) hasta un volumen llamado de dilución (V_d , ml). Estas muestras servirán para hacer las lecturas de los contenidos de Zn, Ni y Co en ppm.
- El rango de medición del Espectrofotómetro de Absorción Atómica AA 6710 F para el : **Zn** = [0.01- 2 ppm], **Ni** = [2 -16 ppm] y **Co** = [0.06-15 ppm].
- En todos los casos el nivel de dilución (V_{H_2O} , ml) se ha hecho considerando el valor central del rango de medición para el Zn (1ppm), para el Ni (10ppm) y Co (10ppm). Para ello es necesario convertir la masa experimental del proceso electrolítico (W_{exp} , g) a ppm.

$$V_T = 0.250L$$

$$ppm(mg / L) = \frac{10^3 W_{exp}, g}{V_T, L} = 4000W_{exp}$$

$$\text{Para : Zn} \quad \quad \quad 8.20$$

$$\frac{4000W_{exp}}{V_s + V_{H_2O}} = 1$$

$$\text{Para : Ni}$$

$$\frac{4000W_{exp}}{V_s + V_{H_2O}} = 10$$

$$\text{Para : Co} \quad \quad \quad 8.21$$

$$\frac{4000W_{exp}}{V_s + V_{H_2O}} = 10$$

$$V_d = V_s + V_{H_2O} \quad \quad \quad 8.22$$

- Sabiendo los valores de ppm de cada elemento mediante AAS, la masa de cada elemento (W_{AAS} , g), se podrá determinar mediante el siguiente modelo: $i = \text{Zn, Ni y Co}$.

$$W_{AAS,i} = (ppm_i, g/l) * (V_d, l) * \left(\frac{V_T, ml}{V_s, ml} \right) \quad 8.23$$

- Para la determinación de cada elemento, será necesario preparar patrones de concentraciones conocidas para cada elemento que servirán para la calibración del equipo: Patrones para el **Zn**: [Zn]= 0.5ppm, 1.0ppm, 1.5ppm y 2.0ppm, Patrones para el **Ni**: [Ni]= 2.0ppm, 5.0ppm, 10.0ppm y 15.0ppm, Patrones para el **Co**: [Co]= 4.0ppm, 8.0ppm, 10.0ppm y 15.0ppm.
- Curva de calibración para el Zn: $Abs=0.0911Conc+0.0070$, $r \approx 1.00$

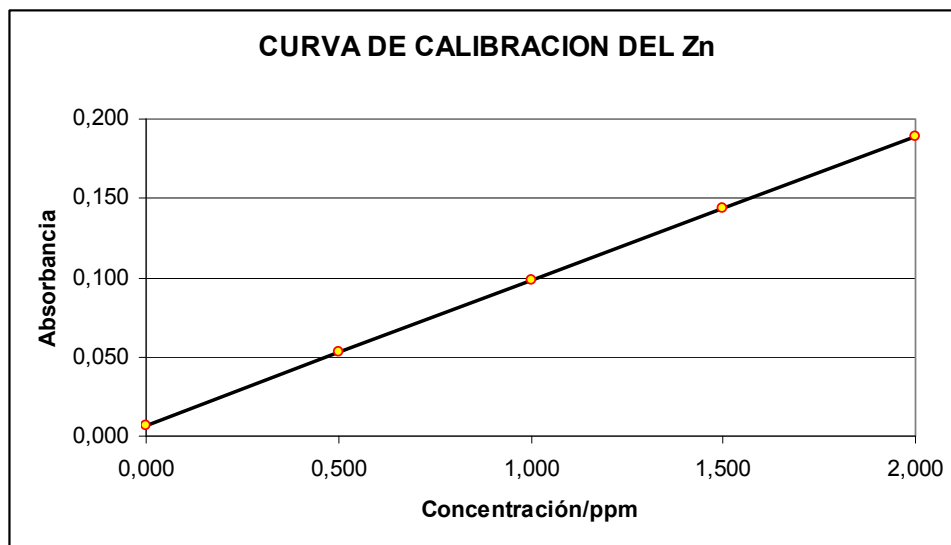


Fig N° 8.7 Curva de calibración del Zn obtenido del Espectrofotómetro de Absorción Atómica AA 6710 F. UNI-FIQT/Laboratorio 21.



(a)



(b)

Foto N°8.10 (a) Muestras de la película ternaria para ser disueltas en ácido nítrico (b) película ternaria Zn-Ni-Co disolviéndose en una solución de ácido nítrico.

8.18 Técnicas de análisis superficial

Normalmente la superficie de un sólido en contacto con un líquido o con gas difiere sustancialmente del interior del sólido tanto en su composición química como en sus propiedades físicas. La caracterización de estas propiedades de la superficie, a menudo, es de vital importancia en numerosos campos que incluyen la catálisis heterogénea, la tecnología de películas delgadas semiconductoras, los mecanismos de corrosión y de adhesión, la actividad de las superficies metálicas, las características de dureza y los estudios sobre el comportamiento y las funciones de las membranas biológicas. Los métodos clásicos, que todavía son de gran importancia, proporcionan una valiosa información acerca de la naturaleza física de las superficies. Pero no tanto sobre su naturaleza química. Estos métodos implican la obtención de imágenes de las superficies por microscopía óptica y electrónica así como las medidas de las isotermas de adsorción, las áreas y la rugosidad de la superficie, el tamaño de los poros, y la reflexibilidad. Los métodos espectroscópicos proporcionan información acerca de la naturaleza química de las superficies, su composición química tanto cualitativa como cuantitativamente de la capa superficial de un sólido que tiene unos pocos angstroms o décimas de angstroms de espesor.

Normalmente, la información sobre las características de las superficies se obtienen mediante tres técnicas, la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). La técnica de microscopía de fuerza atómica será aplicada en el IPEN (Instituto Peruano de energía Nuclear) para dar detalles de la película ternaria. El Microscopio de fuerza atómica (**AFM** : **Atomic Force Microscope**) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. En esta modalidad, un sensor de fuerza sensible, conjunto fleje punta, al rastrear o barrer la superficie de una muestra, es capaz de registrar continuamente ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico, estas desviaciones proporcionan la información topográfica. La punta afilada de forma piramidal o cónica tienen unos pocos micrómetros de altura en la base y los flejes típicos son de unas pocas decenas de micrómetro de longitud ^[33].

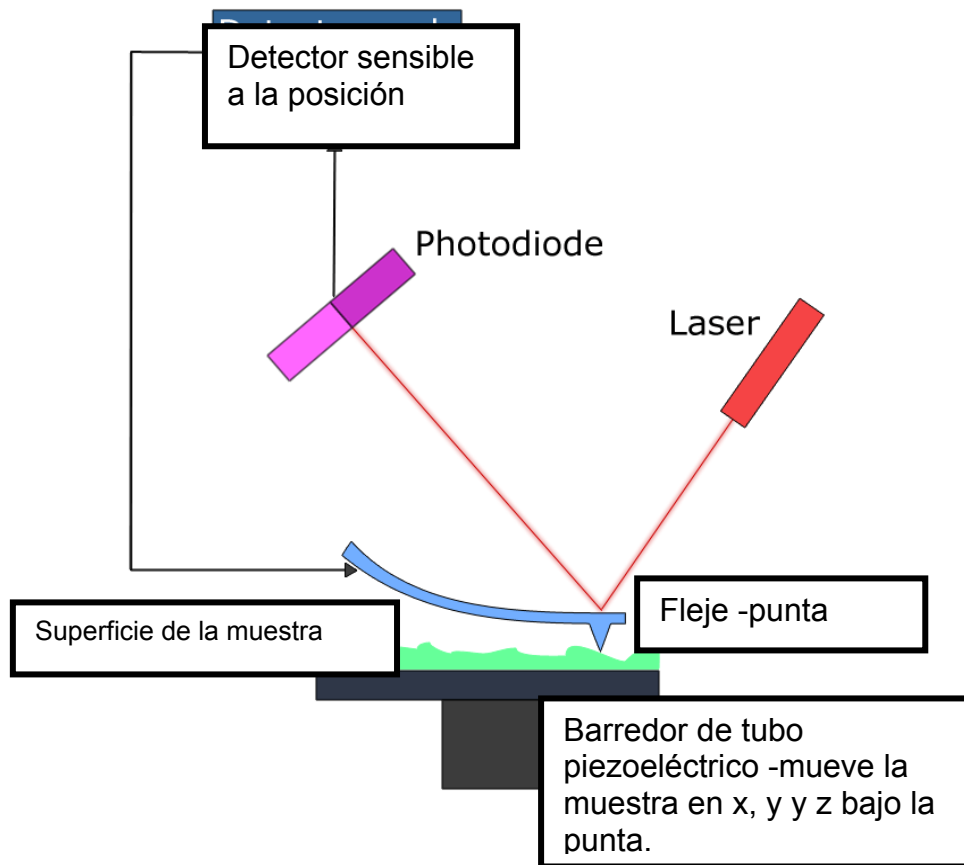


Fig N° 8.8 Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje ^[34]. Típicamente el sistema es tan sensible como 0.01nm con los barridos de la punta a la superficie de la muestra ^[33].

La **Difracción de rayos- X (XRD)**, es otra técnica de análisis superficial, los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

8.24

donde

- n es un número entero,
- λ es la longitud de onda de los rayos .
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Las muestras deben ser, polvo fino policristalino, material policristalino compacto soportado (láminas delgadas) y material policristalino con forma irregular.

Teniendo en consideración las bondades de las aleaciones binarias de Zn-Ni y Zn-Co generadas electrolíticamente sobre aceros mejoran las propiedades del cinc frente a la resistencia, y no habiendo mayor información sobre electrodeposiciones ternarias basados en estos metales , es que surge la necesidad de estudiar la posibilidad de desarrollar una electrodeposición ternaria teniendo como metal base al cinc e incorporándolo Ni y Co.

IX. Hipótesis

La electrodeposición ternaria obtenida electrolíticamente, basada en zinc con níquel y cobalto (proceso ZnCo -Ni) en un medio ácido, tendría una mejor respuesta frente a la corrosión evaluando sus propiedades (potencial de corrosión E_{cor} , corriente de corrosión i_{cor} , resistencia de polarización R_p y velocidad de corrosión en milipulgads por año (mpy) en el potencióstato que la cubierta de zinc obtenida a través de un medio alcalino cianurado.

X. Caracterización de variables.

El proceso ZnCo-Ni puede ser resumido de la siguiente manera:

$$\text{Composición de la aleación} = f(\text{composición del baño}) \quad 8.25$$

Composición del baño : X_o , Y_o y Z_o

$X_o = [Zn^{2+}]$: concentración de los iones del cinc (M)

$Y_o = [Co^{2+}]$: concentración de los iones del cobalto (M)

$Z_o = [Ni^{2+}]$: concentración de los iones del níquel (M)

Composición de la electrodeposición ternaria : W_1 , W_2 y W_3

W1 = masa de cinc (Zn), g

W2 = masa de cobalto (Co), g

W3 = masa de níquel (Ni), g

XI. CAPITULO SEGUNDO: Desarrollo y resultados de la investigación.

El desarrollo experimental a fin de caracterizar la solución o baño, así como el análisis de su resistencia frente a la corrosión de la electrodeposición ternaria, fueron realizados en la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), Facultad de Ingeniería Química y Textil (FIQT), en los Laboratorios N° 11, 21 y 23) y, los análisis de técnicas superficiales fueron llevados a cabo en la UNI-Facultad de Ciencias en los Laboratorios de películas delgadas - Caracterización de materiales así como en el Laboratorio de Sputtering y en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

11.1 Desarrollo del proceso electrolítico

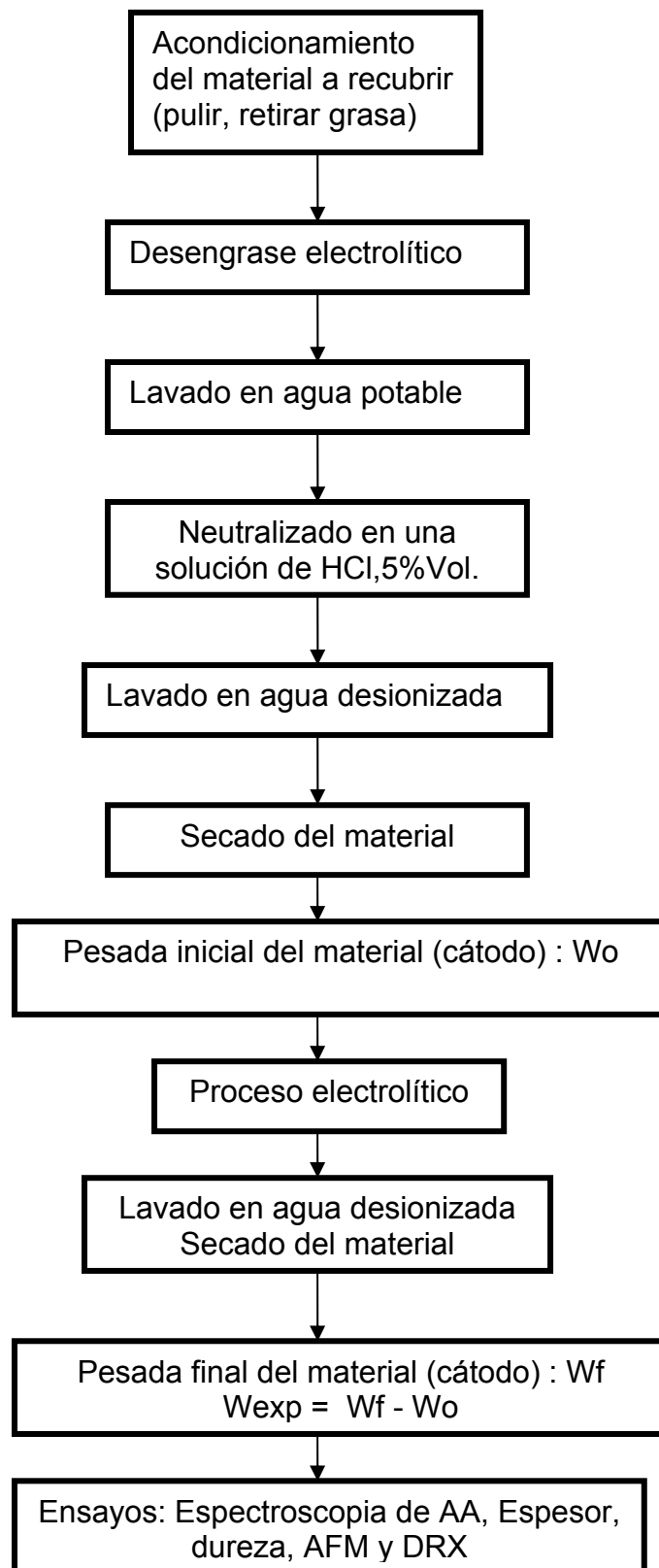
Lugar: Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) / Facultad de Ingeniería Química y Textil (FIQT, Lab N° 11 y 21)

Para el desarrollo de la parte experimental del proceso electrolítico, se ha propuesto tres soluciones o baños acuosos en base a cloruro de cinc ($ZnCl_2$), cloruro de cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), cloruro de níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) y ácido bórico (H_3BO_3) cuya función al ser un ácido débil es mantener un nivel de control del nivel de acidez de la solución, manteniendo el pH en un rango de [4.5 - 5]. Para el presente estudio se planteó tres soluciones, las composiciones y concentraciones de cada una de estas propuestas se muestran en las Tabla N° 11. 1,. Para estas tres alternativas las concentraciones de los iones Zn^{2+} se mantuvieron constantes en 1.0M, mientras que las concentraciones de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} variaron entre 0.1 y 0.3M .

Tabla N° 11.1 Composición base de las soluciones 1, 2 y 3.

Concentración	$ZnCl_2$	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$
Solución 1	1M	0.1M	0.1M
Solución 2	1M	0.2M	0.2M
Solución 3	1M	0.3M	0.3M
Condiciones de operación			
Volumen	0.5l		
Temperatura	20 -25°C		
Agua desionizada	< 3 μ S/cm		
Area catódica	0.5dm ²		
Area anódica	1dm ²		
Separación A/C	3 cm		
pH	4.5 - 5		

11.2 Diagrama de flujo del desarrollo experimental



- El cátodo usado fue una lámina de cobre que fue pulido usando un disco de lona girando a 3500 rpm impregnado de un material abrasivo (pasta industrial).
- Acondicionada la superficie se procedió a una limpieza previa con alcohol e inmediatamente se procedió a un desengrase electrolítico de uso industrial por un lapso de 1 minuto.
- Se lavó el cátodo con agua potable.
- Se neutralizó los restos de la solución de desengrase en una solución al 5%Vol de ácido clorhídrico (QP) y a continuación se lavó con agua desionizada.
- El cátodo cobre se secó usando un ventilador con aire a una temperatura de aproximadamente 50°C..
- Se pesó el cátodo en una balanza analítica (OHAUS, 210g) de cuatro dígitos, lo que representó el peso inicial del cátodo (W_0/g).
- Se procedió inmediatamente con el proceso electrolítico a fin de obtener la electrodeposición ternaria, fijando la intensidad de corriente (densidad de corriente) durante un tiempo de dos minutos. Con este tiempo se buscó obtener una película metálica cuya masa pueda ser rápidamente disuelta, lo que permite que la base no sea atacada fuertemente por el ácido. Así se evita posibles interferencias en las mediciones de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).
- Terminado el proceso, el cátodo se lavó con agua desionizada.
- Se secó el cátodo usando un ventilador con aire a una temperatura de aproximadamente 50°C.
- El cátodo se pesó en una balanza analítica lo que representó el peso final del cátodo (W_f/g) . La masa experimental (W_{exp}) se obtuvo por diferencia.

Para todos los experimentos se empleó un volumen de solución de 0.5 l y la densidad de corriente ($j/A/dm^2$) experimental varió en un rango de [1 a 3 A/dm^2] con un incremento de 1A. El rango de densidad de corriente aplicado está dentro del rango de la densidad de corriente del proceso industrial de cincado electrolítico [2 a 4 A/dm^2]. Para lograr esta densidad de corriente se

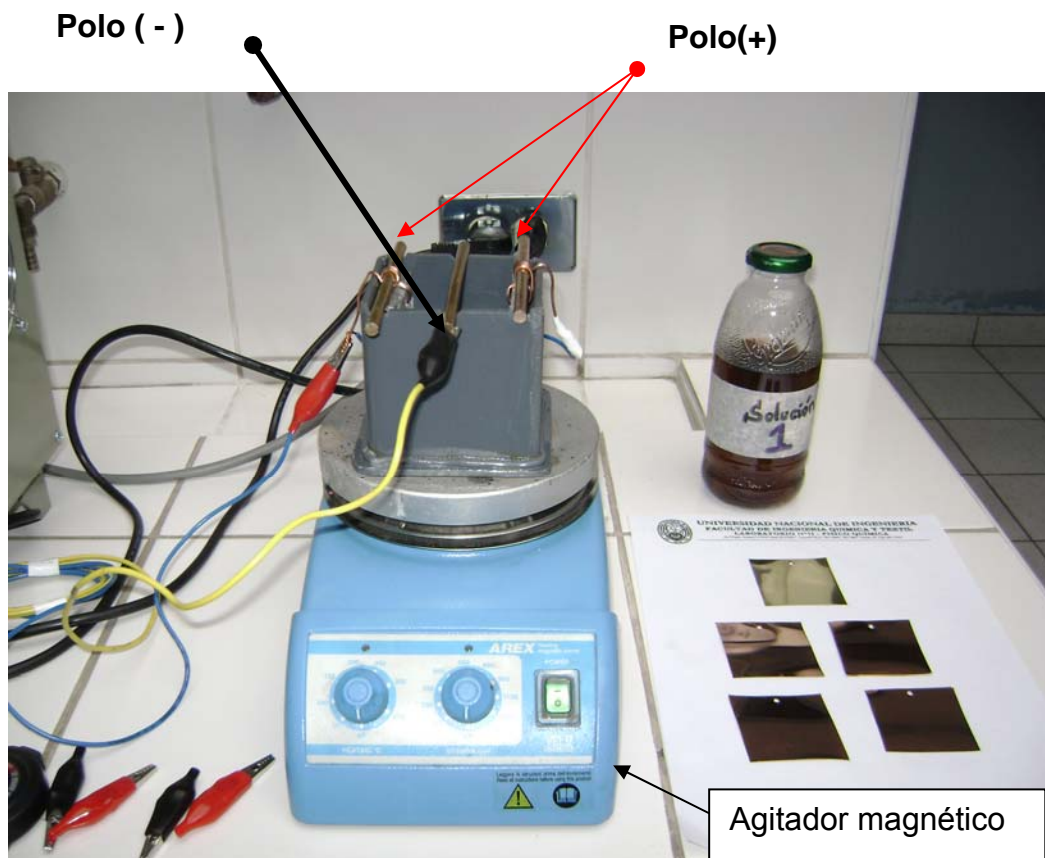
utilizó inicialmente ánodos de cinc (99.99%), y láminas de cobre como cátodos con una superficie total de 50 cm^2 ($2 \times 5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$). Una inspección de las muestras obtenidas a través de un microscopio metalográfico reveló que el uso de ánodos de cinc en este proceso resultó ser inadecuado. La masa teórica de Zn, Co y Ni se calculó aplicando la Ec 8.2. Los detalles se muestran en la Tabla N° 11.2. El número de experimentos realizados con cada densidad de corriente fue 8, que hacen un total de $(8 \text{ experimentos/baño/ densidad de corriente}) \times (3 \text{ densidades de corriente}) \times (1 \text{ baño}) = 24$ experimentos por cada solución o baño, este procedimiento se aplicó solamente a la solución 1.

Tabla 11.2 Variación de la intensidad de corriente (I), densidad de corriente (j) y masa teórica de la electrodeposición ternaria. Soluciones propuestas 1,2 y 3.

Solución N°	Intensidad I	Densidad j	Voltaje	Composición Baño			Masa Teórica Aleación		
				Zn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Zn	Co	Ni
SOLUCION 1									
1	A	A.dm ⁻²	V	M	M	M	g	g	g
	0.5	1		1.0	0.1	0.1	0.0203	0.0183	0.0182
	1	2					0.0407	0.0366	0.0365
	1.5	3					0.0610	0.0550	0.0547
SOLUCION 2									
2	0.5	1.0		1.0	0.2	0.2	0.0203	0.0183	0.0182
	1	2.0					0.0407	0.0366	0.0365
	1.5	3.0					0.0610	0.0550	0.0547
SOLUCION 3									
3	0.5	1		1.0	0.3	0.3	0.0203	0.0183	0.0182
	1	2					0.0407	0.0366	0.0365
	1.5	3					0.0610	0.0550	0.0547

Con la finalidad de averiguar si se había producido una electrodeposición ternaria de los elementos Zn, Ni y Co se procedió a realizar el análisis por AAS, para lo cual se seleccionó estadísticamente tres muestras de las ocho experimentos realizados con cada densidad de corriente, teniendo en cuenta el peso promedio (W_{prom}) y la desviación estándar (S), lo que permitió definir el criterio de selección de las muestras basado en el rango $[W_{\text{prom}} \pm S]$. Las

muestras (sólo 3 por cada densidad de corriente) que estuvieron dentro del rango fueron elegidas. Para aplicar la técnica de AAS, fue necesario disolver cada muestra seleccionada en una solución de ácido nítrico (QP, 5%V, 100 ml) y completada posteriormente con agua desionizada a un volumen de 250 ml (V_T /ml). Esto permitió obtener nueve soluciones de 250 ml y a partir de estas muestra se extraen un volumen determinado de solución (V_s /ml) y se diluyen con agua desionizada considerando el rango de medición de cada elemento hasta obtener un volumen total (V_d /ml), resultando veintisiete muestras en total para la solución 1 (nueve por cada elemento: Zn, Co y Ni). Los equipos utilizados para esta etapa del desarrollo del presente trabajo se muestran a continuación:



(a)



(b)



(c)



(c)

Foto N° 11.1. (a) reactor electroquímico-agitador magnético (b) Conductímetro Hach Sension5- control de la conductividad del agua, (c) pH- metro Hanna 211 control del pH de la solución (d) sistema completo. Ambiente de trabajo: laboratorio N° 11 UNI- FIQT.

11.3 Desarrollo experimental con el electrodo de cinc

Los resultados obtenidos experimentalmente trabajando con la solución 1, están basados variando la densidad de corriente en un rango [1 a 3 A/dm²] manteniendo todas las demás condiciones propuestas constantes.

11.3.1 Influencia de la densidad de corriente en la obtención de la electrodeposición ternaria Zn-Ni-Co a partir de la solución 1

A.1) Para una densidad de corriente $j=1$ A/dm² el valor promedio de la masa experimental así como el rendimiento de corriente de los ocho experimentos (Apéndice VI , tabla N° A6.1) se muestran en la tabla N° 11.3.

Tabla N°11.3 Masa experimental del proceso electrolítico y eficiencia de corriente catódica usando ánodo cinc: $j=1$ A/dm²

Solución 1 : $j = 1$ A/dm ² , Voltaje = 0.6V, tiempo=2min, $W_{teo} = 0.0569$ g		
		Rendimiento de corriente catódica, η / %
N° Experimentos: 8	W_{expp}/g	
Valor promedio	0.0261	45.9

El criterio de selección de muestras (M) para el análisis mediante espectrometría de absorción atómica se basó en el rango definido por el peso promedio (W_{exp}/g) y la desviación estándar (S):

$$[W_{exp} \pm S] = [0.0256, 0.0266]$$

Tabla N°11.4 Selección de muestras para la determinación del contenido de Zn, Co y Ni mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS).

Muestra N°	W_{exp}/g	Muestra seleccionadas para (AAS) a $j=1 A/dm^2$
3	0.0262	M3-1
4	0.0263	M4-1
5	0.0260	M5-1

Teniendo en cuenta las Ec. 8.21 y 8.22, en la tabla N° 11.6 se muestran los resultados de espectroscopia de absorción atómica (Apéndice I) y en el Apéndice VI (tabla N° A6.3).

Tabla N°11.6 Resultados de la determinación del contenido de Zn, Ni y Co mediante AAS, usando la curva de calibración (Apéndice I).

Solución 1:		$j = 1A/dm^2$	
Muestra	Zn/ppm	Ni/ppm	Co/ppm
M3-1	1.37	0.45	-
M4-1	1.37	0.61	-
M5-1	1.66	0.58	-

El análisis de AAS indica que en las muestras (3, 4 y 5) no hay contenido de cobalto. El cálculo para determinar los contenidos de Zn, Ni y Co basado en la Ec.8.23 se muestran en la tabla N°11.7.

Tabla N° 11.7 Contenidos de Zn, Ni y Co obtenidos a partir del análisis de espectroscopia de absorción atómica (AAS) y porcentaje de cada elemento en el depósito.

Muestra (M3-1) :		Solución 1, $j = 1A/dm^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.37	0.0206	94.9
Co	-	-	-
Ni	0.45	0.0011	5.1
		Total= 0.0217	100.0

Muestra (M4-1) :		Solución 1, $j = 1A/dm^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.37	0.0206	93.2
Co	-	-	-
Ni	0.61	0.0015	6.8
		Total=0.0221	100.0
Muestra (M5-1) :		Solución 1, $j = 1A/dm^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.66	0.0249	94.3
Co	-	-	-
Ni	0.58	0.0015	5.7
		Total=0.0264	100.0

A.2) Para una densidad de corriente $j=2 A/dm^2$ el valor promedio de la masa experimental así como el rendimiento de corriente de los ocho experimentos (Apéndice VI , tabla N° A6.4) se muestran en la tabla N° 11.8.

Tabla N° 11.8 Masa experimental del proceso electrolítico y eficiencia de corriente catódica usando ánodo de cinc: $j=2 A/dm^2$

Solución 1: $j=2 A/dm^2$, voltaje=0.9V, tiempo=2 min, $W_{teo} = 0.1138g$

N° Experimentos: 8	W_{exp}/g	Rendimiento de corriente catódica, $\eta / \%$
Valor promedio	0.0551	48.5

El criterio de selección de muestras (M) para el análisis mediante espectrometría de absorción atómica se basó en el rango definido por el peso promedio (W_{exp}/g) y la desviación estándar (S):

$$[W_{exp} \pm S] = [0.0546 , 0.0556]$$

Tabla N° 11.9 Selección de muestras para la determinación del contenido de Zn, Co y Ni mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS).

Muestra N°	W_{exp}/g	Muestras seleccionadas para (AAS) a $j = 2 A/dm^2$
2	0.0551	M2-2
4	0.0550	M4-2
6	0.0553	M6-2

Teniendo en cuenta las Ec. 8.21 y 8.22, en la tabla N° 11.10 se muestran los resultados de espectroscopia de absorción atómica (Apéndice I) y en el Apéndice VI (tabla N° A6.6).

Tabla N°11.10 Resultados de la determinación del contenido de Zn, Ni y Co mediante AAS (Apéndice I).

Solución 1:		$j=2 \text{ A/dm}^2$		
Muestra	ppm: Zn	ppm: Ni	ppm: Co	
M2-2	1.49	0.50	-	
M4-2	1.70	0.48	-	
M6-2	1.54	0.55	-	

El análisis de AAS indica que en las muestras (2, 4 y 6) no hay contenido de cobalto. El cálculo para determinar los contenidos de Zn, Ni y Co basado en la Ec.8.23 se muestran en la tabla N°11.12.

Tabla N° 11.12 Contenidos de Zn, Ni y Co obtenidos a partir del análisis de espectroscopia de absorción atómica (AAS) y porcentaje de cada elemento en el depósito.

Muestra (M2-2):		Solución 1, $j = 2\text{A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.49	0.0447	94.7
Co	-	-	-
Ni	0.50	0.0025	5.3
		Total= 0.0472	100.0
Muestra (M4-2):		Solución 1, $j = 2\text{A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.70	0.0510	95.5
Co	-	-	-
Ni	0.48	0.0024	4.5
		Total=0.0534	100.0
Muestra (M6-2) :		Solución 1, $j = 2\text{A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	1.54	0.0462	94.3
Co	-	-	-
Ni	0.55	0.0028	5.7
		Total=0.0490	100.0

A.3) Para una densidad de corriente $j=3 \text{ A/dm}^2$ el valor promedio de la masa experimental así como el rendimiento de corriente de los ocho experimentos (Apéndice VI , tabla N° A6.7) se muestran en la tabla N° 11.13.

Tabla N°11.13 Masa experimental del proceso electrolítico y eficiencia de corriente catódica usando ánodo cinc: $j=3 \text{ A/dm}^2$

Solución 1: $j=3 \text{ A/dm}^2$, voltaje=0.9V, tiempo=2 min, $W_{\text{teo}} = 0.1707\text{g}$		
		Rendimiento de corriente
No Experimentos : 8	$W_{\text{exp/g}}$	catódica, $\eta / \%$
Valor promedio	0.0861g	50.4%

El criterio de selección de muestras (M) para el análisis mediante espectrometría de absorción atómica se basó en el rango definido por el peso promedio ($W_{\text{exp/g}}$) y la desviación estándar (S):

$$[W_{\text{exp } p} \pm S] = [0.0857 \quad , \quad 0.0865 \quad]$$

Tabla N° 11.14 Selección de muestras para la determinación del contenido de Zn, Ni y Co mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS).

Nº Exp	$W_{\text{exp}} / \text{g}$	Muestras seleccionadas para (AAS) a $j=3 \text{ A/dm}^2$
1	0.0861	M1-3
2	0.0863	M2-3
7	0.0862	M7-3

Teniendo en cuenta las Ec. 8.21 y 8.22, en la tabla N° 11.15 se muestran los resultados de espectroscopia de absorción atómica (Apéndice I) y en el Apéndice VI (tabla N° A6.9).

Tabla N°11.15 Resultados de la determinación del contenido de Zn, Ni y Co mediante AAS (Apéndice I)

Solución 1: Muestra	$j=3 \text{ A/dm}^2$		
	ppm: Zn	ppm: Ni	ppm: Co
M1-3	2.24	0.66	-
M2-3	2.48	0.69	-
M7-3	2.30	0.65	-

Tabla Nº 11.17 Contenidos de Zn, Ni y Co obtenidos a partir del análisis de AAS.

Muestra (M1-3) :		Solución 1, $j = 3 \text{ A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	2.24	0.0728	94.7
Co	-	-	-
Ni	0.66	0.0041	5.3
		Total= 0.0769	100.0

Muestra (M2-3) :		Solución 1, $j = 3 \text{ A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	2.48	0.0806	94.9
Co	-	-	-
Ni	0.69	0.0043	5.1
		Total=0.0849	100.0

Muestra (M7-3) :		Solución 1, $j = 3 \text{ A/dm}^2$	
Contenido	ppm	Masa/g	En la película: %
Zn	2.30	0.0748	94.9
Co	-	-	-
Ni	0.65	0.0041	5.2
		Total=0.0789	100.0

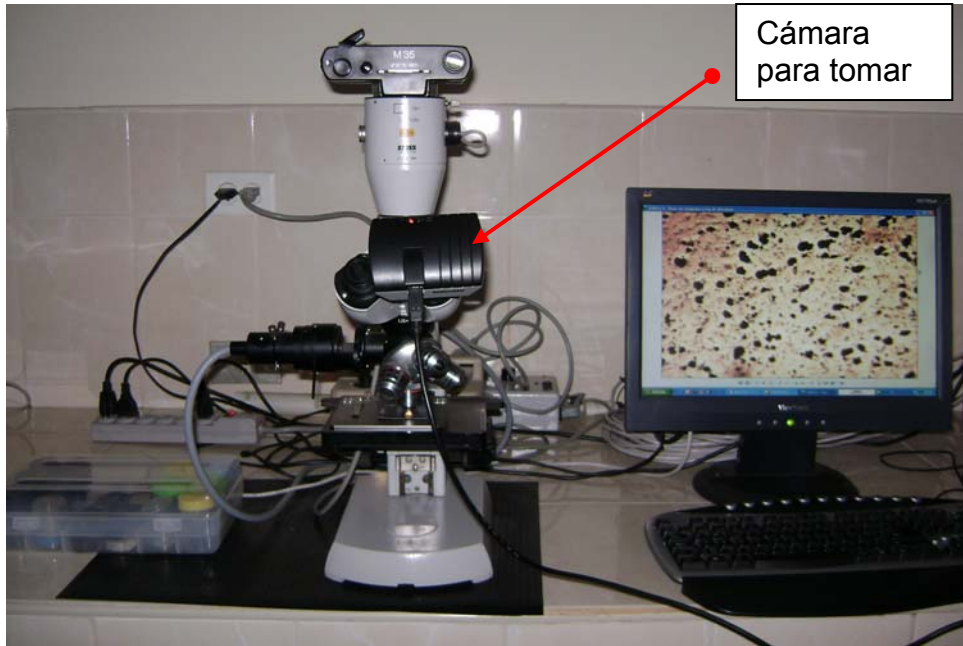
11.3.2 Inspección fotográfica de las muestras basadas en la solución 1

Las cubiertas o películas obtenidas tienen un aspecto liso con brillo metálico y un color azulado. Sin embargo; es necesario realizar una inspección con un microscopio con la finalidad de analizar las cubiertas con mayor detalle. Esta parte del trabajo se realizó haciendo uso de un microscopio metalográfico.



Muestra a ser observada

(a)



(b)

Foto N° 11.1 (a) muestra bajo el lente de observación (b) microscopio metalográfico ZEISS West Germany UNI-FIQT/ laboratorio N° 23 A.

Se presentan las fotografías de tres muestras a 1, 2 y 3 A/dm². La notación en cada caso es: M-muestra y S-solución

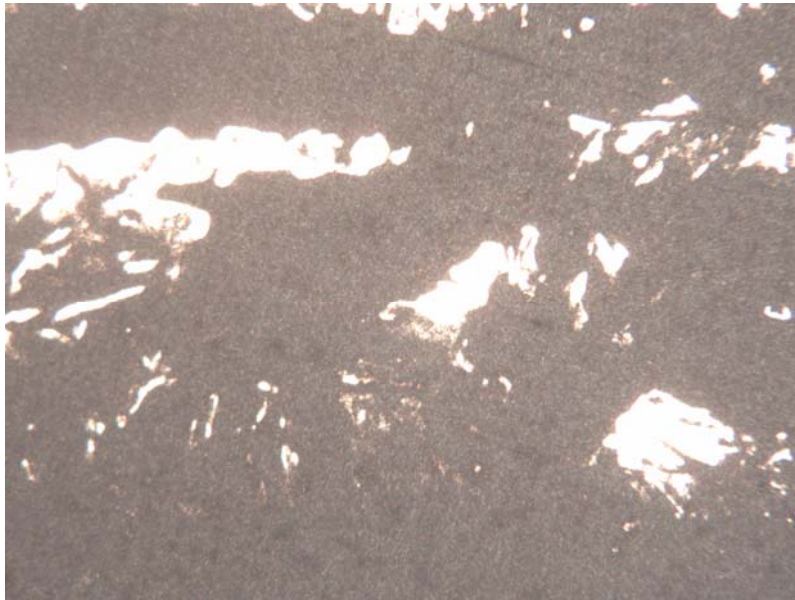


Foto N° 11.2. Muestra M5S1, ánodo de Zn, 1A/dm², pH 4.5, Temp. 25°C, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2.

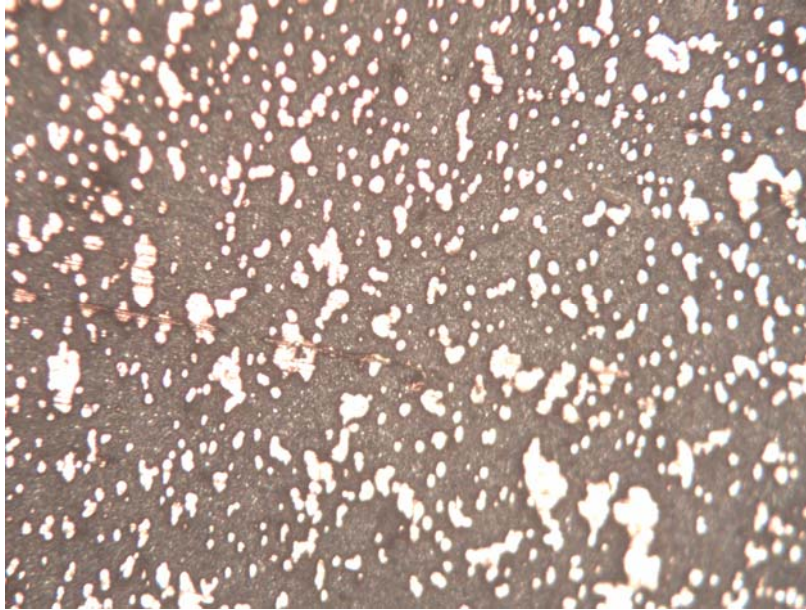


Foto N° 11.3. Muestra M6S1 , ánodo de Zn, 2 A/dm²
pH 4.5, Temp. 25°C, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2.

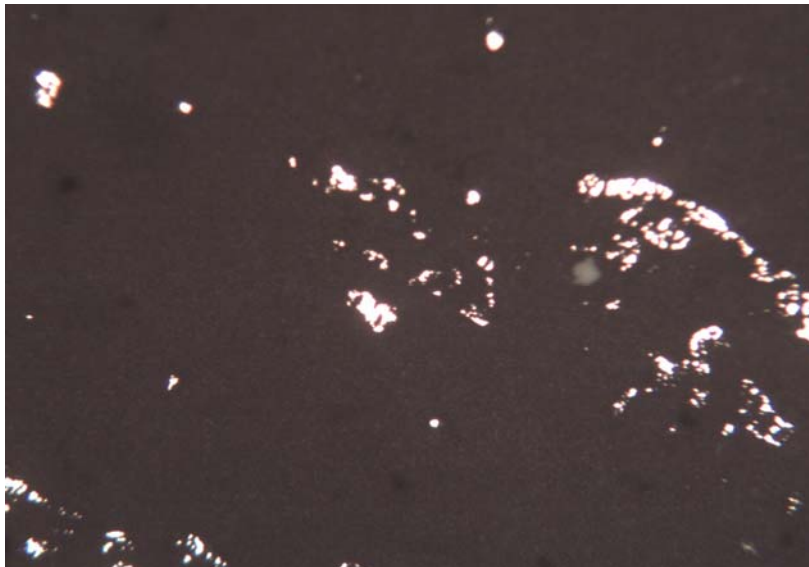


Foto N° 11.4. Muestra M11S1, ánodo de Zn, 3A/dm²,
pH 4.5, Temp. 25°C tiempo 2min, 10x/20*8/0.2.

El análisis fotográfico reveló que en el rango de pH propuesto [4.5 a 5] con electrodos de cinc, no es posible obtener una electrodeposición uniforme, se observa la presencia de depósitos de color blanco intenso que son óxido e hidróxidos de cinc hidratados ^[17,18] .

11.2.3 Efecto del pH en la calidad de la película aplicado a la solución 2

Con la finalidad de averiguar el efecto que tiene el nivel de acidez (pH) en la calidad de la electrodeposición, se disminuyó el pH a un rango de [2.5 a 4.5] y

se realizaron experimentos incrementando el pH en 0.5 con un tiempo de cinco minutos en cada experimento. Los resultados fotográficos se muestran a continuación.

- **Inspección fotográfica a pH 2.5**



Foto N° 11.5 Muestra M1S2 , **pH 2.5**, 1 A/dm²
ánodo de Zn, Temp.25°C, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica a pH 3**

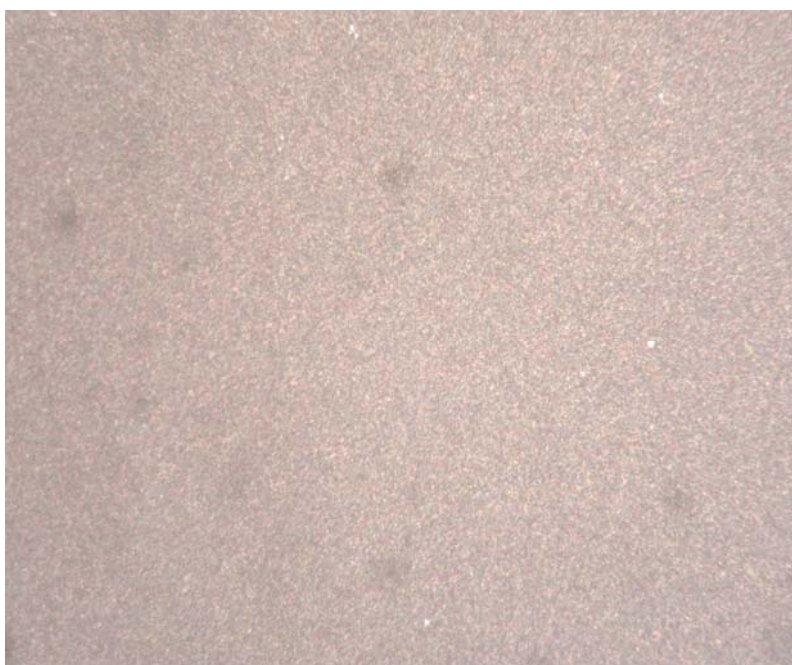


Foto N° 11.6. Muestra M4S2, **pH 3**, 1 A/dm²
ánodo de Zn, Temp.25°C, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica a pH 3.5**



Foto N° 11.7. Muestra M7S2, **pH 3.5**, 1 A/dm²
ánodo de Zn, Temp.25°C, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica a pH 4**



Foto N° 11.8. Muestra M10S2, **pH 4**, 1 A/dm²
ánodo de Zn, Temp.25°C, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica a pH 4.5**

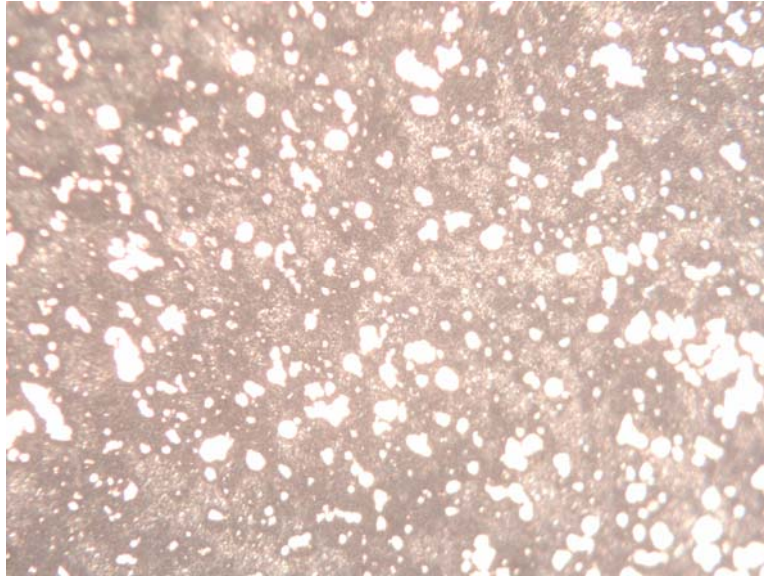


Foto N° 11.9. Muestra M12S2 , **pH 4.5**, 1 A/dm²
ánodo de Zn, Temp.25°C, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

La inspección con el microscopio metalográfico de las muestras indicadas basadas en la solución 2, mostró que la solución trabaja sin generar precipitados blancos en el rango de pH [3 a 4].

11.3 Desarrollo experimental con el electrodo de plomo (Pb)

Debido a la rápida disolución del electrodo de cinc en la solución, se produce un cambio rápido del pH de la solución. Esto obligó a buscar un electrodo que sea inerte en el medio, se usó como electrodo plomo a fin de averiguar su comportamiento variando la temperatura de la solución 2.

11.3.1 Efecto de la temperatura en la solución 2

Con la finalidad de averiguar el efecto que podría tener el incremento de la temperatura en la calidad de la película, se varió la temperatura del proceso en un rango de 40 a 55°C, manteniendo el pH en 3.5 y, el resultado cambió favorablemente y puede apreciarse en las siguientes fotografías tomadas con el microscopio metalográfico.

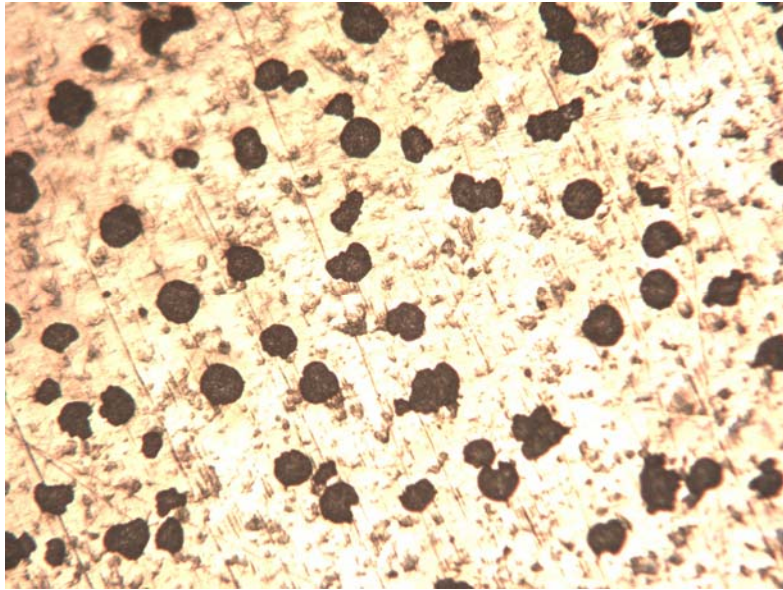


Foto N° 11.10. Muestra M13S2, pH 3, 1 A/dm²
ánodo de Pb, **Temp.40°C**, tiempo 5min, 10x/20*8/0.2



Foto N° 11.11 Muestra M14S2 , pH 3, 1 A/dm²
ánodo de Pb, **Temp.45°C**, tiempo 5min, 10x/20*16/0.35



Foto N° 11.12 Muestra M15S2 , pH 3, 1 A/dm²
ánodo de Pb, **Temp.50°C**, tiempo 5min,10x/20*16/0.35



Foto N° 11.13. Muestra M16S2, pH 3, 1 A/dm²
ánodo de Pb, **Temp.55°C**, tiempo 5min,10x/20*8/0.2

El análisis fotográfico realizado permitió determinar que es necesario el incremento de la temperatura para el proceso. Se determinó que el rango de variación de la temperatura debe estar en el rango [50 a 55°C]. En este rango de temperatura desaparecen las manchas negras que se observan en la fotografía N° 11.10 y la película es más uniforme.

11.3.2 Análisis mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X Dispersa de energía (IPEN).

Con la finalidad de determinar la presencia de los metales Zn, Ni y Co, la técnica de análisis de Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía fue aplicada a las muestras M13S2 (Foto N° 11.10) M14S2 (Foto N° 11.11) y M15S2 (Foto N° 11.12) obtenidas a partir de la solución 2. Los resultados se muestran en la tabla N° 11.18.

Tabla N° 11.18 Análisis de muestras mediante Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía (IPEN).

Elementos determinados	Muestras a 1A/dm ² , Ánodo: Pb		
	M13S2, T:40°C	M14S2, T:45°C	M15S2, T:55°C
Zn (µg/cm ²)	691.0 ± 59.0	653.0 ± 56.0	901.0 ± 77.0
Ni (µg/cm ²)	41.0 ± 3.60	49.8 ± 4.3	127.0 ± 11.0
Co (µg/cm ²)	< 3	< 3	4.4 ± 0.8
Pb (µg/cm ²)	34.2 ± 1.8	94.7 ± 4.2	104.0 ± 4.0
Cr (µg/cm ²)	5.7 ± 1.2	5.6 ± 1.1	3.2 ± 1.0

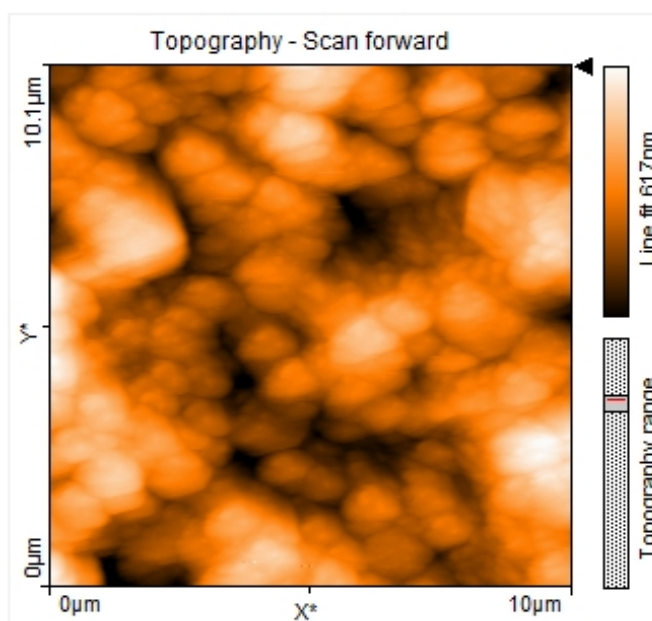


Foto N° 11.14 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM/IPEN) basada en la solución 2 muestra M13S2, (pH 3.5, 0.4 A/dm² Temp.40°C, tiempo 2min).

A partir de la tabla N° 11.18, es posible obtener los porcentajes de cada elemento, los cuales se muestran en la tabla N° 11.19. Se indica el cálculo para la muestra M13S2:

Muestra : S2M13

Condicione s : $T = 40^{\circ} C$, $j = 1 \text{ amp} / \text{dm}^2$

Area : 50cm^2

$m_{Zn} = 0.03455 \pm 0.00295 \text{ g}$

$m_{Ni} = 0.00205 \pm 0.00018 \text{ g}$

$m_{Co} < 0.00015 \text{ g}$

$m_{Pb} = 0.00171 \pm 0.00009$

$m_{Cr} = 0.000285 \pm 0.00006$

$m_{total} = 0.038745 \text{ g}$

$\% Zn = 89.17\%$

$\% Ni = 5.29\%$

$\% Co = 0.39\%$

$\% Pb = 4.41\%$

$\% Cr = 0.74\%$

Tabla N° 11.19 Análisis de muestras mediante Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía (IPEN). Porcentaje de cada elemento

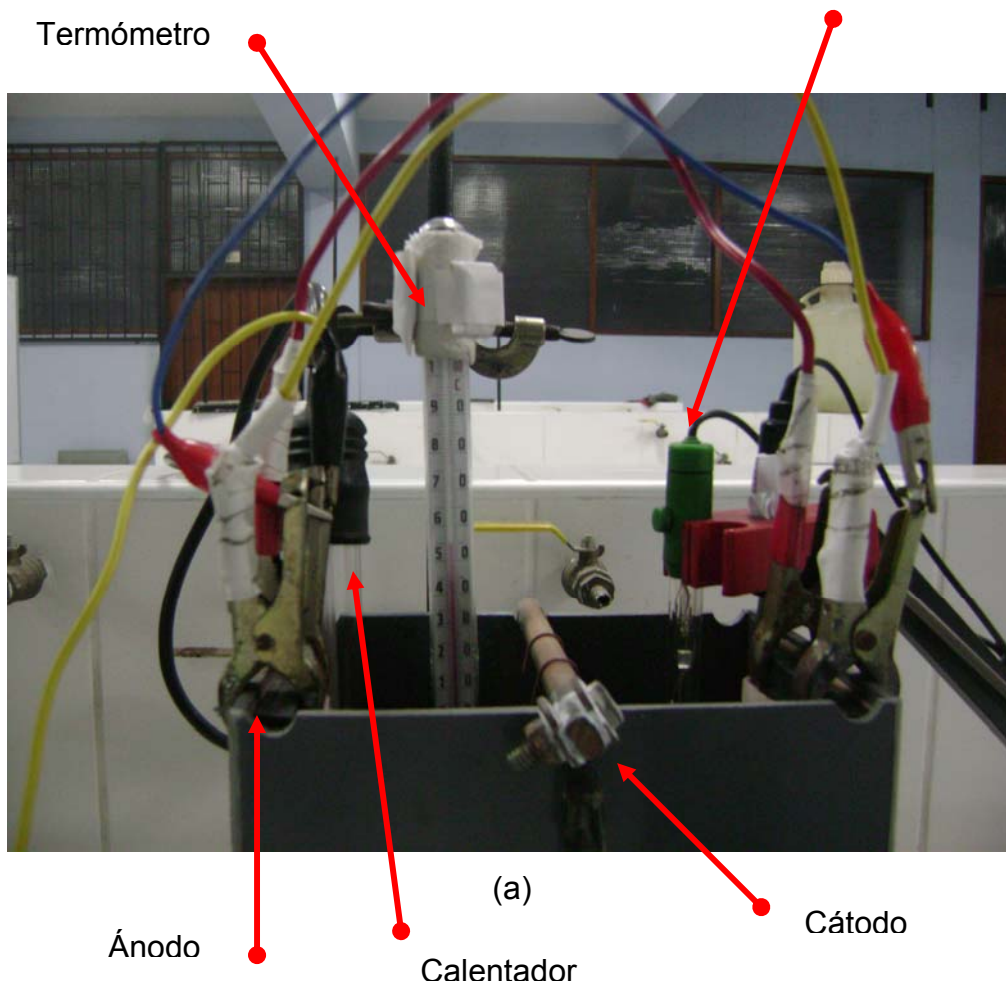
Porcentaje	Solución 2: 1 A/dm ² , pH 3 y ánodo de Pb		
	M13S2, T:40°C	M14S2, T:45°C	M15S2, T:55°C
%Zn	89.2	81.0	89.2
%Ni	5.3	6.2	5.3
%Co	0.4	0.3	0.4
%Pb	4.4	11.8	4.4
%Cr	0.7	0.7	0.7

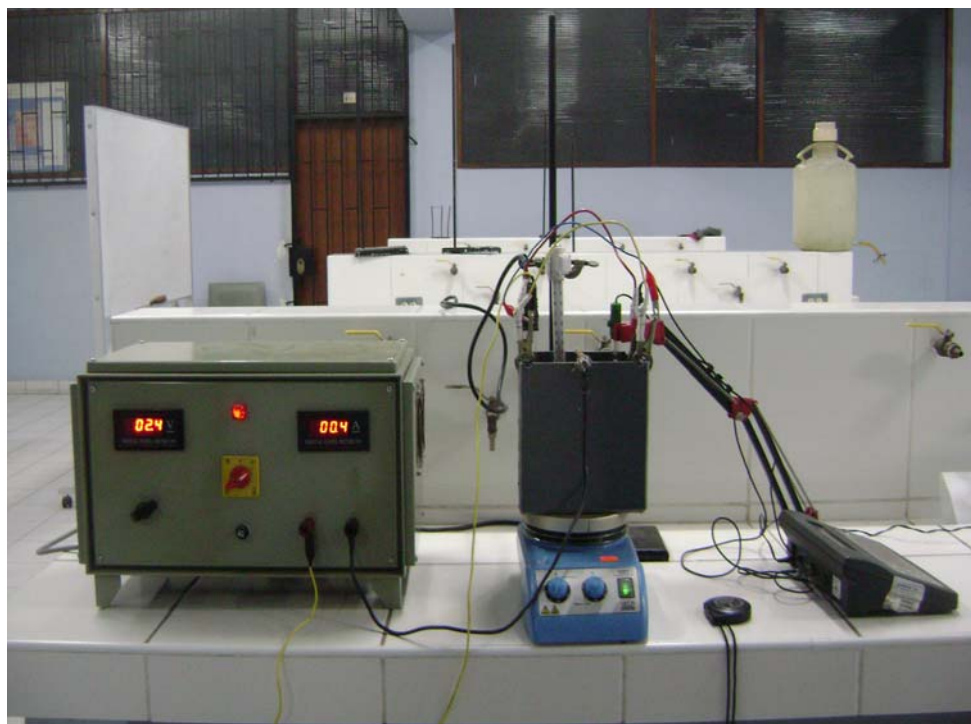
El análisis de Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía, confirmó la presencia de cobalto y plomo en la película electrodepositada. La presencia de plomo indica que este electrodo no es inerte en el medio, razón por la cual, no puede ser utilizado en el proceso, además presenta el problema de pasivación (pérdida de actividad) lo provoca la caída del voltaje por lo que es necesario ajustar periódicamente el voltaje a fin de mantener la densidad de corriente.

11.4 Desarrollo experimental con el electrodo de grafito

Con las condiciones establecidas de variación de pH [3 a 4] y temperatura [50 a 55°C], se volvieron a realizar los experimentos trabajando con las soluciones 1, 2 y 3 utilizando como electrodo inerte no metálico grafito, es importante tener en cuenta que la densidad de corriente que puede aplicarse con el grafito está en el rango de [0.4 a 0.8 A/dm²]. Teniendo en cuenta que es necesario controlar la variación de pH y voltaje del proceso. Las nuevas condiciones de trabajo que son necesarios tener en cuenta basados en los experimentos anteriores, son el rango de pH debe estar en [3 a 4], se decidió trabajar a 3.5 y con el rango de temperatura que debe estar en [50 a 55°C], se decidió trabajar a 55°C. El planteamiento inicial de realizar 8 experimentos con cada densidad de corriente cambió a 3 experimentos porque los resultados solamente cambian en el cuarto decimal.

Electrodo Ag/AgCl





(b)

Foto N° 11.15 (a) detalle de la celda electrolítica, (b) sistema completo

11.4.1 Los resultados experimentales basados en la solución 1

Los resultados experimentales fueron obtenidos a pH 3.5 y a una temperatura de 55°C . La densidad de corriente varió de 0.4 a 0.8 A/dm². En la tabla N° 11.20 se muestran los valores de la masa experimental W_{exp} (Apéndice VI, tabla A6.10).

Tabla N° 11.20 Resultados experimentales del proceso electrolítico basado en la **solución 1**: pH 3.5, Temp 55°C, tiempo 2 minutos.

N°	W_{exp}/g	$j/A/dm^2$	$\eta/\%$
M1S1	0.0054		23.8
M2S1	0.0056		24.7
M3S1	0.0055	0.4	24.2
M4S1	0.0115		33.8
M5S1	0.0118		34.7
M6S1	0.0117	0.6	34.4
M7S1	0.0190		41.8
M8S1	0.0193		42.4
M9S1	0.0192	0.8	42.2

Tabla N° 11.21 Masa experimental promedio a diferentes densidades de corriente basado en la tabla N° 11.20.

N° Experimentos	W _{exp} /g	j /A/dm ²	η/%
3	0.0055	0.4	24.2
3	0.0117	0.6	34.3
3	0.0192	0.8	41.1

- **Inspección fotográfica de la muestra 3: M3S1**



Foto N° 11.16 Muestra M3S1, **pH 3.5**, 0.4 A/dm²
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 6: M6S1**



Foto N° 11.17 Muestra M6S1, **pH 3.5**, 0.6 A/dm²
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 8 : M8S1**



Foto N° 11.18 Muestra M8S1, **pH 3.5**, 0.8 A/dm^2
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, $10 \times 20 \times 8 / 0.2$

La inspección de las muestras realizada con el microscopio metalográfico revela que no se produce precipitados de óxidos de cinc hidratados bajo las nuevas condiciones de operación.

11.4.2 El proceso de disolución de las nueve muestras obtenidas (Apéndice VI, tabla N° A6.10 y A6.11) para el análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica, fueron realizadas siguiendo el procedimiento establecido con anterioridad. Los resultados de los ensayos de Espectroscopía de Absorción Atómica se muestran en el Apéndice II y en la tabla N° 11.22.

Tabla N° 11.22 Resultados del análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica. **Solución 1:** pH=3.5, Temp 55°C

N°	Zn/ppm	Ni/ppm	Co/ppm
		$j = 0.4 \text{ A/dm}^2$	
1	1.10	0.59	0.49
2	1.08	0.64	0.41
3	0.90	0.56	0.45
		$j = 0.6 \text{ A/dm}^2$	
4	0.97	0.28	0.17
5	0.96	0.47	0.33
6	0.93	0.44	0.36
		$j = 0.8 \text{ A/dm}^2$	
7	1.05	0.29	0.21
8	0.84	0.39	0.30
9	0.88	0.32	0.17

Tabla N° 11.24 Masa experimental (W_{exp}) de cinc, níquel y cobalto, masa experimental total (W_{AAS}) vía AAS y porcentajes de cada elemento en la electrodeposición ternaria.

N°	W_{expZn} (g)	W_{expNi} (g)	W_{expCo} (g)	W_{AAS} (g)	%Zn	%Ni	%Co	$\eta/\%$
M1S1	0.0059	0.0003	0.0003	0.0065	90.8	4.6	4.6	100
M2S1	0.0058	0.0003	0.0002	0.0063	92.1	4.8	3.1	100
M3S1	0.0049	0.0003	0.0002	0.0054	90.7	5.6	3.7	100
M4S1	0.0114	0.0003	0.0002	0.0119	95.8	2.5	1.7	100
M5S1	0.0113	0.0006	0.0004	0.0123	91.9	4.9	3.2	100
M6S1	0.0110	0.0005	0.0004	0.0119	91.6	4.2	4.2	100
M7S1	0.0200	0.0006	0.0004	0.0210	95.7	2.4	1.9	100
M8s1	0.0160	0.0007	0.0006	0.0173	92.4	4.1	3.5	100
M9S1	0.0167	0.0006	0.0003	0.0176	94.9	3.4	1.7	100

Tabla N° 11.25 Masa experimental promedio (W_{exp}) vía electrolítica y masa experimental promedio mediante AAS (W_{AASP}) en la electrodeposición ternaria en la **solución 1**.

j (A/dm ²)	W_{exp} (g)	W_{AASP} (g)	Masa promedio por elemento		
			W_{expZn} (g)	W_{expNi} (g)	W_{expCo} (g)
0.4	0.0055	0.0061	0.0055	0.0003	0.0002
0.6	0.0112	0.0121	0.0112	0.0005	0.0003
0.8	0.0192	0.0186	0.0175	0.0006	0.0004

Tabla N° 11.26 Porcentaje promedio de cada elemento a diferentes densidades de corriente en la electrodeposición ternaria en la **solución 1**.

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co	Total/%
0.4	91.2	5.0	3.8	100
0.6	93.1	3.9	3.0	100
0.8	94.3	3.3	2.4	100

11.4.3 Los resultados experimentales basados en la solución 2

Los resultados experimentales fueron obtenidos a pH 3.5 y a una temperatura de 55°C . La densidad de corriente varió de 0.4 a 0.8 A/dm². En la tabla N° 11.26 se muestran los valores de la masa experimental Wexp (Apéndice VI, tabla A6.12).

Tabla N° 11.27 Resultados experimentales del proceso electrolítico basado en la **solución 2**: pH 3.5, Temp 55°C, tiempo 2 minutos.

N°	Wexp/g	j/A/dm ²	η/%
M1S2	0.0054		23.8
M2S2	0.0056		24.7
M3S2	0.0058	0.4	25.6
M4S2	0.0122		35.9
M5S2	0.0125		36.8
M6S2	0.0129	0.6	37.9
M7S2	0.0194		42.6
M8S2	0.0192		42.2
M9S2	0.0190	0.8	41.8

- **Inspección fotográfica de la muestra 1: M1S2**



Foto N° 11.19 Muestra M1S2, pH 3.5, 0.4 A/dm²
ánodo de grafito, Temp.55°C, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 4: M4S2**



Foto N° 11.20 Muestra M4S2, **pH 3.5**, 0.6 A/dm^2
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 9: M9S2**



Foto N° 11.21 Muestra M9S2, **pH 3.5**, 0.8 A/dm^2
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

La inspección de las muestras realizada con el microscopio metalográfico revela que no se produce precipitados de óxidos de cinc hidratados bajo las nuevas condiciones de operación.

11.4.4 El proceso de disolución de las nueve muestras obtenidas (Apéndice VI, tabla N° A6.12 y A6.13) para el análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica, fueron realizadas siguiendo el procedimiento establecido con anterioridad. Los resultados de los ensayos de Espectroscopía de Absorción Atómica se muestran en el Apéndice III y en la tabla N° 11.28.

Tabla N° 11.28 Resultados del análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica. **Solución 2:** pH= 3.5, Temp 55°C, (Apéndice III).

N°	Zn/ppm	Ni/ppm	Co/ppm
M1S2	1.04	0.56	0.72
M2S2	0.87	0.88	0.78
M3S2	0.93	0.72	0.65
M4S2	0.71	1.05	0.77
M5S2	0.80	0.69	0.90
M6S2	0.83	0.86	0.98
M7S2	0.74	0.61	0.88
M8S2	0.78	0.49	0.93
M9S2	0.76	0.65	0.85

Tabla N° 11.29. Masa experimental (W_{exp}) de cinc, níquel y cobalto, masa experimental total (W_{AAS}) vía AAS y porcentajes de cada elemento en la electrodeposición ternaria. **Solución 2**

N°	W_{expZn} (g)	W_{expNi} (g)	W_{expCo} (g)	W_{AAS} (g)	Zn (%)	Ni (%)	Co (%)	η (%)
M1S2	0.0056	0.0003	0.0004	0.0063	88.9	4.8	6.3	100
M2S2	0.0047	0.0005	0.0004	0.0056	83.9	8.9	7.2	100
M3S2	0.0050	0.0004	0.0003	0.0057	87.7	7.0	5.3	100
M4S2	0.0084	0.0012	0.0009	0.0105	80.0	11.4	8.6	100
M5S2	0.0094	0.0008	0.0011	0.0113	83.2	7.1	9.8	100
M6S2	0.0098	0.0010	0.0012	0.0120	81.7	8.3	10.0	100
M7S2	0.0141	0.0012	0.0017	0.0170	82.9	7.1	10.0	100
M8S2	0.0148	0.0009	0.0018	0.0175	84.6	5.1	10.3	100
M9S2	0.0144	0.0012	0.0016	0.0172	83.7	7.0	9.30	100

Tabla N° 11.30 Masa experimental promedio (W_{expp}) vía electrolítica y masa experimental promedio (W_{AASP}) mediante AAS en la electrodeposición ternaria en la **solución 2**.

j (A/dm ²)	W_{expp} (g)	W_{AASP} (g)	Masa promedio por elemento		
			W_{exppZn} (g)	W_{exppNi} (g)	W_{exppCo} (g)
0.4	0.0056	0.0059	0.0051	0.0004	0.0004
0.6	0.0125	0.0113	0.0092	0.0010	0.0011
0.8	0.0192	0.0172	0.0145	0.0011	0.0017

Tabla N° 11.31 Porcentaje promedio de cada elemento a diferentes densidades de corriente en la electrodeposición ternaria en la **solución 2**.

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co	Total/%
0.4	86.4	6.8	6.8	100
0.6	81.4	8.8	9.8	100
0.8	84.3	6.4	9.3	100

11.4.5 Los resultados experimentales basados en la solución 3

Los resultados experimentales fueron obtenidos a pH 3.5 y a una temperatura de 55°C . La densidad de corriente varió de 0.4 a 0.8 A/dm². En la tabla N° 11.32 se muestran los valores de la masa experimental W_{exp} (Apéndice VI, tabla A6.14).

Tabla N° 11.32 Resultados experimentales del proceso electrolítico basados en la **solución 3**: pH 3.5, temp 55°C, tiempo 2 minutos.

N° Muestra	W_{exp} (g)	j (A/dm ²)	η (%)
M1S3	0.0054		23.8
M2S3	0.0054		23.8
M3S3	0.0057	0.4	25.1
M4S3	0.0123		36.2
M5S3	0.0123		36.2
M6S3	0.0122	0.6	35.9
M7S3	0.0193		42.4
M8S3	0.0199		43.7
M9S3	0.0199	0.8	43.7

- **Inspección fotográfica de la muestra 1: M1S3**



Foto N° 11.22 Muestra M1S3, **pH 3.5**, 0.4 A/dm²
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 3: M3S3**

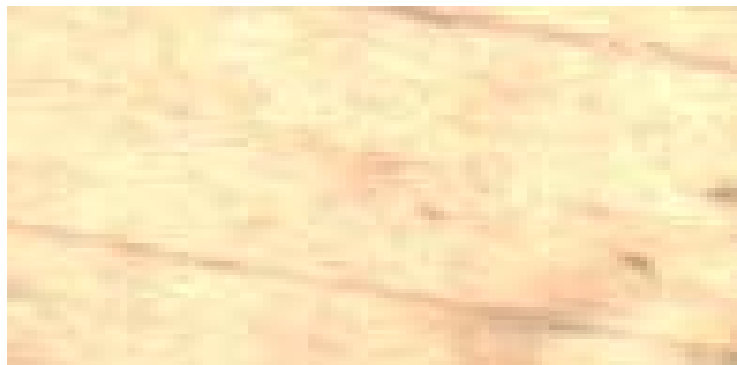


Foto N° 11.23 Muestra M3S3, **pH 3.5**, 0.6 A/dm²
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

- **Inspección fotográfica de la muestra 7: M7S3**

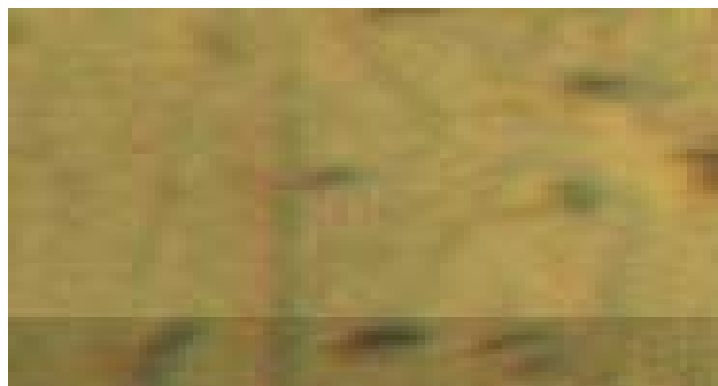


Foto N° 11.24 Muestra M7S3, **pH 3.5**, 0.6 A/dm²
ánodo de grafito, **Temp.55°C**, tiempo 2min, 10x/20*8/0.2

La inspección de las muestras realizada con el microscopio metalográfico revela que no se produce precipitados de óxidos de cinc hidratados bajo las nuevas condiciones de operación.

11.4.6 El proceso de disolución de las nueve muestras obtenidas (Apéndice VI, tabla N° A6.14 y A6.15) para el análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica, fueron realizadas siguiendo el procedimiento establecido con anterioridad. Los resultados de los ensayos de Espectroscopía de Absorción Atómica se muestran en el Apéndice IV y en la tabla N° 11.33.

Tabla N° 11.33 Resultados del análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica. **Solución 3:** pH =3.5, Temp 55°C (Apéndice IV).

N° Muestra	Zn/ppm	Ni/ppm	Co/ppm
M7S3	0.86	0.65	0.99
M8S3	0.86	0.60	0.96
M9S3	0.89	0.42	0.83

Tabla N° 11.34 Masa experimental (W_{exp}) de cinc, níquel y cobalto, masa experimental total (W_{AAS}) vía AAS y porcentajes de cada elemento en la electrodeposición ternaria. **Solución 3** a $j= 0.8 \text{ A/dm}^2$

N°	M_{expZn} (g)	W_{expNi} (g)	W_{expCo} (g)	W_{AAS} (g)	Zn (%)	Ni (%)	Co (%)	η (%)
M7S3	0.0166	0.0011	0.0019	0.0196	84.7	5.6	9.7	100
M8S3	0.0166	0.0012	0.0019	0.0197	84.3	6.1	9.7	100
M9S3	0.0172	0.0008	0.0016	0.0196	87.8	4.1	8.2	100

Tabla N° 11.35 Masa experimental promedio (W_{expp}) vía electrolítica masa experimental promedio (W_{AASP}) mediante AAS en la electrodeposición ternaria en la **solución 3**.

j (A/dm ²)	W_{expp} (g)	W_{AAS} (g)	Masa promedio por elemento		
			W_{exppZn} (g)	W_{exppNi} (g)	W_{exppCo} (g)
0.8	0.0197	0.0197	0.0168	0.0010	0.0018

Tabla N° 11.36 Porcentaje promedio de cada elemento a la densidades de corriente de 0.8 A/dm² en la electrodeposición ternaria en la **solución 3**.

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co	Total/%
0.8	85.6	5.3	9.1	100

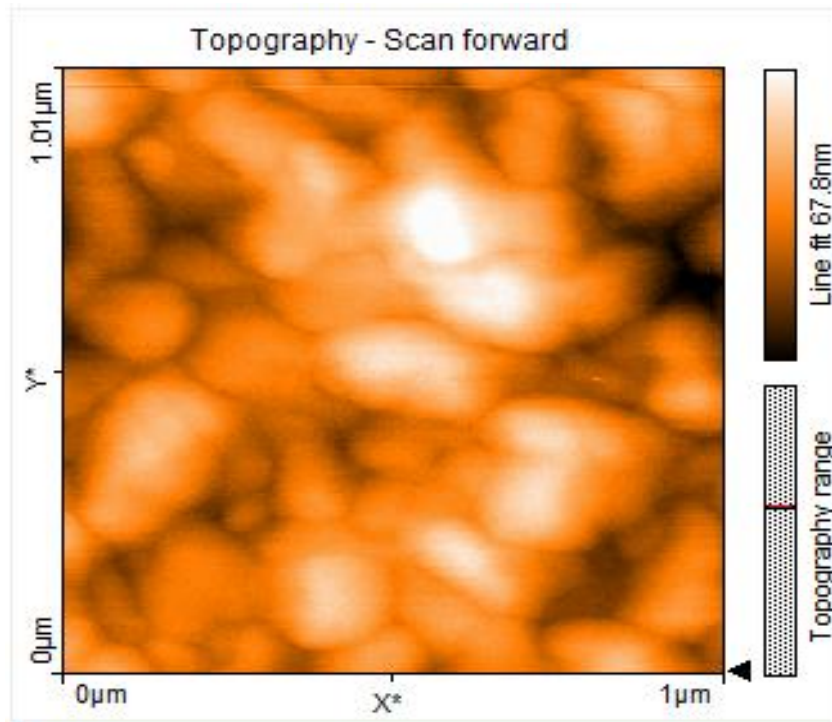
A continuación se muestran las imágenes analizadas mediante Microscopía de Fuerza Atómica. La muestra (M1S3) fue obtenida a partir de la solución 3 (pH = 3.5, $j = 0.4 \text{ A/dm}^2$, ánodo de grafito, Temp. **55°C**, tiempo 2min).



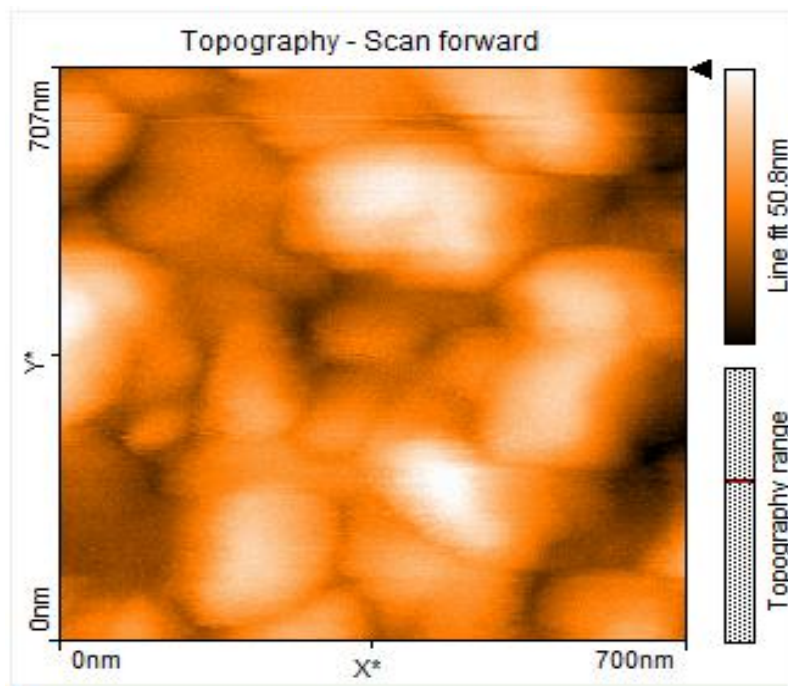
(a)



(b)



(c)



(d)

Foto N° 11.25 Las imágenes corresponden a la muestra (M1S3) Película sobre una base de cobre (a) tomada con una cámara Fotográfica, (b) Microscopio metalográfico 10/20X 8/0.2, (c y d) Microscopía de Fuerza Atómica (AFM-IPEN). **Solución 3** : (pH = 3.5, $j=0.4 \text{ A/dm}^2$, ánodo de grafito, Temp = 55°C, tiempo 2min)

En la tabla N°11.37 se muestra a manera de resumen los porcentajes promedios para cada elemento a diferentes densidades de corriente.

Tabla N° 11.37 Porcentaje de cada elemento en la electrodeposición ternaria : tiempo 2 minutos

Solución 1: [Zn]=1M, [Ni]=0.1M, [Co]=0.1M

Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co
0.4	91.2	5.0	3.8
0.6	93.1	3.9	3.0
0.8	94.3	3.3	2.4

Solución 2: [Zn]=1M, [Ni]=0.2M, [Co]=0.2M

Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co
0.4	86.4	6.8	6.8
0.6	81.4	8.8	9.8
0.8	84.3	6.4	9.3

Solución 3: [Zn]=1M, [Ni]=0.3M, [Co]=0.3M

Porcentajes de cada metal en la electrodeposición ternaria

j/A/dm ²	%Zn	%Ni	%Co
0.8	85.1	5.6	9.3

A partir de la solución 1 los porcentajes de cinc en la película ternaria se incrementan con el aumento de la densidad de corriente y los porcentajes de níquel y cobalto disminuyen, siendo los valores más bajos. A partir de la solución 2 en el rango de 0.4 a 0.6 A/dm² el porcentaje de cinc disminuye y los porcentajes de níquel y cobalto aumentan, sin embargo en el rango de 0.6 a 0.8 A/dm² el porcentaje de cinc se incrementa y los porcentajes de níquel y cobalto disminuyen levemente. Para las soluciones 1 y 2 a 0.8 A/dm² hay una disminución marcada en el porcentaje de cinc, así como un incremento importante en los porcentajes de níquel y cobalto. Para las soluciones 2 y 3 a 0.8 A/dm² prácticamente no hay un cambio marcado en los porcentajes de cinc, níquel y cobalto, que en términos prácticos se podría decir que es lo mismo.

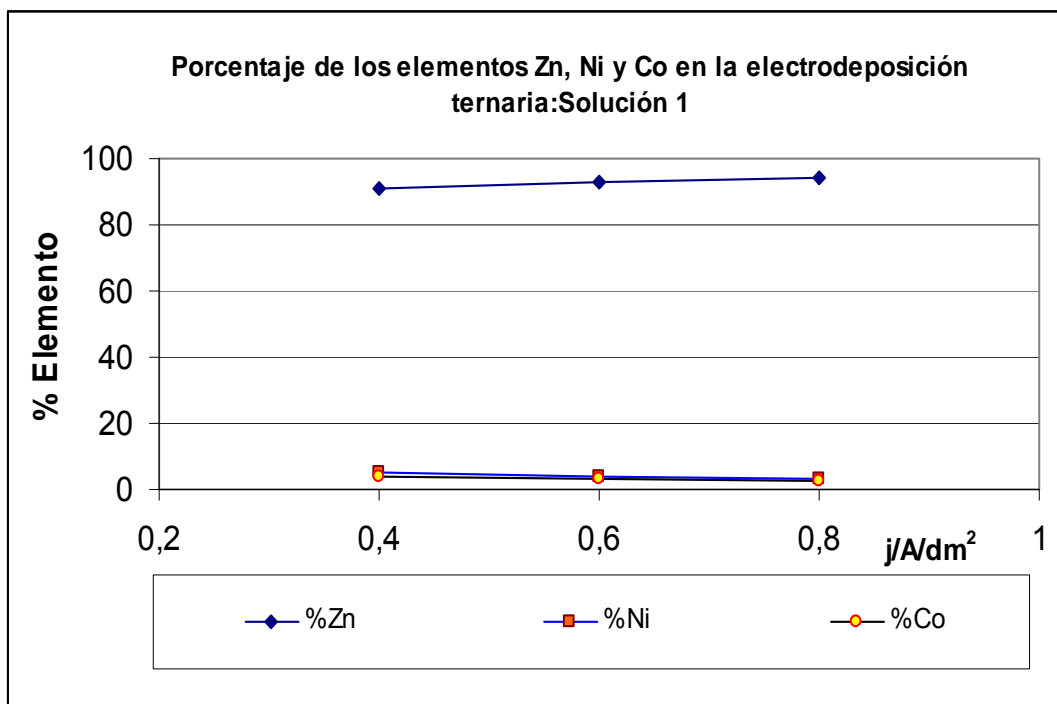


Fig N° 11.1 Porcentajes de Zn, Ni y Co en la electrodeposición ternaria. **Solución 1**

Tabla N° 11.38 Porcentaje de cada elemento en las soluciones 1,2 y 3 así como los porcentajes en la electrodeposición ternaria a 0.8 A/dm²

Porcentaje del elemento	Solución 1	Película ternaria	Solución 2	Película ternaria	Solución 3	Película ternaria
%Zn	83.3	94.3	71.4	84.3	62.5	85.1
%Ni	8.3	3.3	14.3	6.4	18.7	5.6
%Co	8.4	2.4	14.3	9.3	18.8	9.3

La tabla N° 11.38 indica que siempre hay mayor porcentaje de cinc ($E^{\circ}_{(Zn^{2+}/Zn)} = -0.76V$, elemento menos noble) en la película ternaria que en la solución, lo que implica una electrodeposición anómala^[13]. En la película ternaria obtenida a partir de la solución 1 el porcentaje de níquel ($E^{\circ}_{(Ni^{2+}/Ni)} = -0.25V$, elemento ligeramente más noble que el cobalto) es mayor que el porcentaje de cobalto ($E^{\circ}_{(Co^{2+}/Co)} = -0.28V$), es decir el más estable se reduce primero. En la película ternaria obtenida a partir de la solución 2 y 3 siempre hay mayor porcentaje de cobalto que de níquel, lo que implicaría que hay una electrodeposición anómala entre estos metales.

Tabla N° 11.39 Masa experimental promedio de cada solución (W_{exppS}) y la masa promedio determinada mediante espectroscopia de absorción atómica (W_{AASPS}) en términos de la densidad de corriente.

$j/\text{A}/\text{dm}^2$	Masa experimental promedio vía electrolítica			Masa experimental promedio vía AAS		
	W_{exppS1} (g)	W_{exppS2} (g)	W_{exppS3} (g)	W_{AASPS1} (g)	W_{AASPS2} (g)	W_{AASPS3} (g)
0,4	0.0056	0.0056	0.0055	0.0059	0.0059	0.0055
0,6	0.0125	0.0125	0.0123	0.0113	0.0113	0.0123
0,8	0.0192	0.0192	0.0197	0.0173	0.0173	0.0197

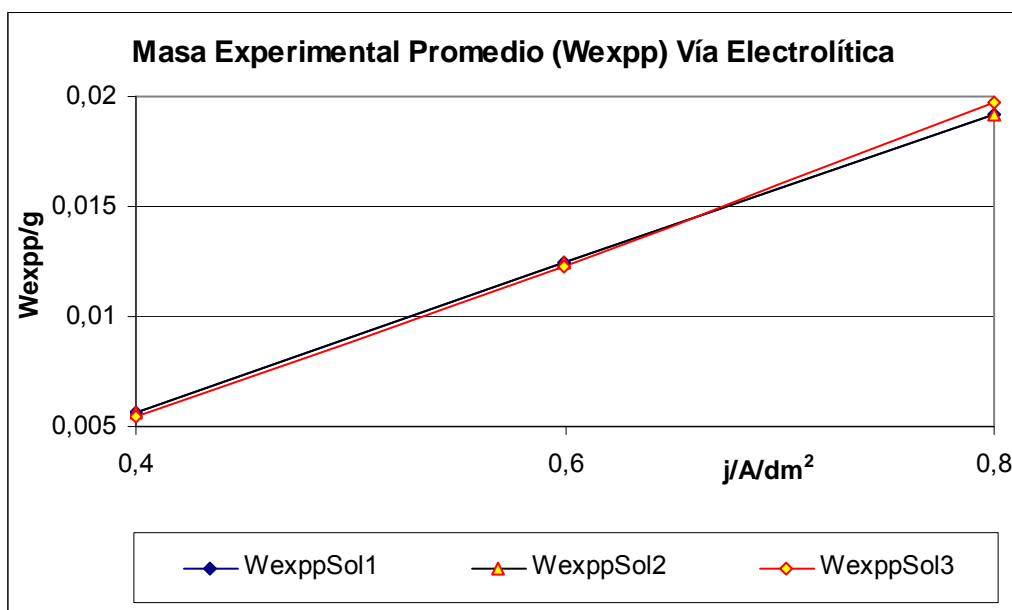


Fig N °11.2 Masa experimental promedio vía electrolítica (W_{expp}) vs densidad de corriente: tiempo 2 minutos.

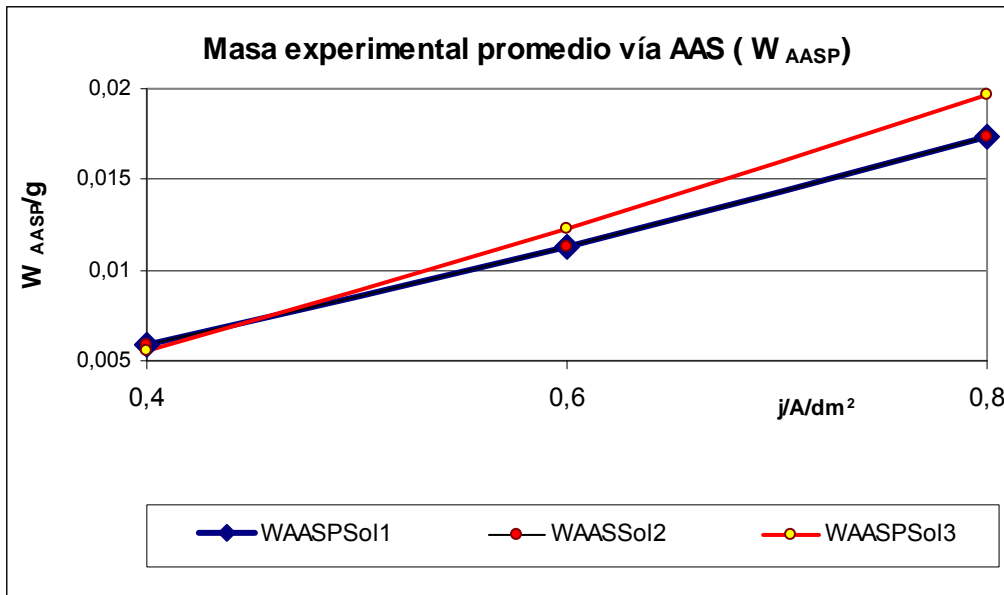


Fig N °11.3 Masa experimental promedio vía AAS (W_{AASP}) vs densidad de corriente: tiempo 2 minutos.

11.5 Evaluación de probables electrodos para el proceso electrolítico

Empleando electrodos de cinc en el proceso electrolítico, se puede observar en el pH-metro que hay un incremento en el pH de la solución, debido a la rápida velocidad de oxidación del ánodo de cinc, sin embargo; este electrodo permitió definir el rango de variación de pH de 3 a 4, que es donde se observa una película libre de depósitos o precipitados de hidróxido de sodio de color blanco. Con la finalidad de evitar la variación brusca del pH de la solución, así como también tener un mejor control del voltaje se evaluó el desempeño de otros electrodos. Al emplear un electrodo aparentemente inerte como el plomo se pudo controlar la variación del pH, más no así el voltaje. El proceso electrolítico con el electrodo de plomo inicia en 0.8V y en cinco minutos con los ajustes progresivos que son necesarios hacer llega a 2.4V. El electrodo de titanio pareciera ser el electrodo inerte adecuado, controla bien el pH así como el voltaje, pero tiene la desventaja del elevado potencial (7.3V) que es necesario aplicar para iniciar el proceso a la densidad de corriente más baja $1A/dm^2$, razón por la cual fue descartado. El electrodo de grafito que es un electrodo no metálico permitió tener un buen control del pH y del voltaje, razón por el cual fue elegido para los ensayos posteriores. El rango de densidad de corriente que puede soportar el electrodo de grafito determinado experimentalmente fue

[0.4 a 0.8 A/dm²]. En la tabla N°11.40 se muestran las bondades de cada uno de los electrodos utilizados.

Tabla N°11.40. Desempeño de los electrodos empleados en la **solución 1**.

Tipo de electrodo	Parámetros de control			
	pH	j = 1A/dm²		
		Voltaje inicial/ V	Voltaje final/ V	Voltaje
Cinc (Zn)	Pésimo	0.5	0.5	Bueno
Plomo (Pb)	Bueno	0.8	2.4	Pésimo
Titanio (Ti)	Bueno	7.3	7.3	Bueno
		j = 0.4 a 0.8 A/dm²		
	Bueno	1.9	1.9	Bueno
	Bueno	2.1	2.1	Bueno
Grafito	Bueno	2.4	2.4	Bueno

11.9 Comparación de propiedades de la película de cinc y de la película ternaria

Es necesario definir qué es la superficie de un sólido que está en contacto con una segunda fase líquida o gaseosa. Se considera superficie a la capa límite entre un sólido y un vacío, un gas o un líquido. Generalmente se piensa en la superficie como la parte del sólido que difiere en su composición de la composición promedio del conjunto sólido. De acuerdo con esta definición, la superficie comprende no solo la capa superior de átomos o moléculas de un sólido, sino también la capa de transición con una composición no uniforme y que varía continuamente desde la capa más externa hasta alcanzar el volumen del sólido. Así, una superficie puede estar constituida por diversas o varias decenas de capas atómicas ^[33].

11.9.1 Espesor y dureza de la película de cinc y de la película ternaria

La norma ASTM B 633-85 especifica los espesores de cinc en micras a aplicar a un objeto ferroso teniendo en cuenta el ambiente de trabajo. La tabla N°11.36 muestra los espesores de cinc basados en esta norma.

Tabla N° 11.41 Clases de espesores para cubiertas de cinc basada en la norma ASTM B 633-85 sobre objetos ferrosos obtenidos electrolíticamente.

Clasificación	Condición de Servicio	Espesor de cinc/ μm
Fe/Zn25	SC4 (muy severo)	25
Fe/Zn12	SC3 (severo)	12
Fe/Zn8	SC2 (moderado)	8
Fe/Zn5	SC1 (suave)	5

Los datos experimentales correspondiente al cinc, fueron obtenidos a partir de una solución preparada con productos químicos comerciales, con las concentraciones que se usan en a industria nacional (tabla N° 7.1). Considerando un ambiente severo, se eligió 12 micras de espesor del cinc para obtener sus propiedades de dureza y velocidad de corrosión . El tiempo requerido para obtener este espesor fue de 20 minutos a una densidad de corriente de 3 A/dm^2 .

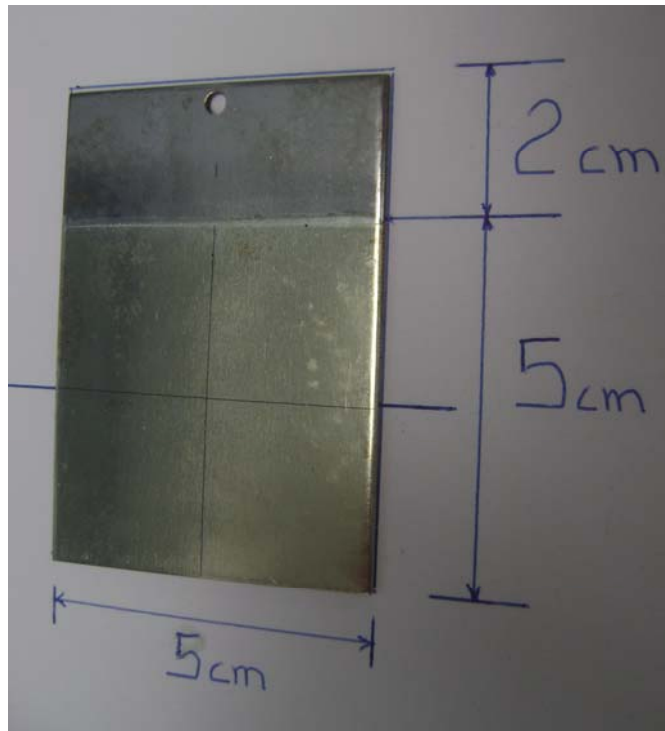


Foto N° 11.26 Acero común recubierto con una película de Zn, área de exposición 50 cm^2

Tabla N° 11.42 Dureza de la película de cinc, medida con una carga de 10grf, **UNI**-Facultad de ciencias/Laboratorio de Sputtering .
Equipo : Buehler High Quality Micro hardness Tester.

Muestras	Dureza promedio (Vickers)
Material base (acero común)	408
Material base con una película de cinc	
Fe/Zn12.7	135
Fe/Zn13.1	127
Fe/Zn12.6	125
Fe/Zn12.6	125

La determinación de la dureza de la película metálica ternaria Zn-Ni-Co fue realizada aplicando una carga de 10 grf a películas obtenidas sobre ambas caras en láminas de acero común con un área efectiva(ambas caras) de 0.25dm^2 ($2 \times 5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$), tal como se muestra en la foto N° 11.28 . Los ensayos para esta prueba se realizaron midiendo en la parte central de cada placa. Las muestras corresponden solamente a la solución 3, debido al mayor contenido de cobalto que es el que aporta propiedades mecánicas, todas las muestras fueron obtenidas a una densidad de corriente de 0.8 A/dm^2 .

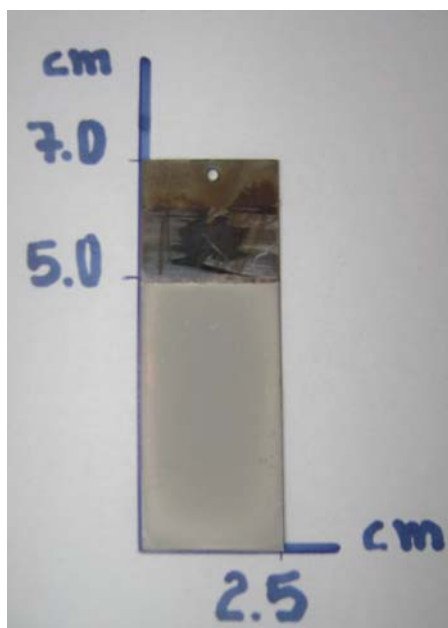


Foto N°11.28 Acero de bajo carbono con la película ternaria Zn-Ni-Co de 0.25 dm^2 . Muestra M10S3 para la determinación de la dureza.

Tabla N° 11.43 Dureza de la película ternaria medida con una carga de 10grf. **Solución 3** ($j = 0.8 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3.5$, $\text{Temp.}55^\circ\text{C}$. tiempo: 20 minutos). (UNI-Facultad de ciencias/Laboratorio de Sputtering : **Equipo** : Buehler High Quality Micro Hardness Tester).

Muestras	Dureza Vickers
Material base acero común	408
Película ternaria Zn-Ni-Co sobre acero común Muestra (M10S3) Espesor 4.5 micras	515

El espesor de la película ternaria Zn-Ni-Co fue determinado mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM-505 PHILIPS). La muestra convenientemente preparada fue obtenida a partir de la solución 3, a una densidad de corriente de 0.8 A/dm^2 , sobre una base de hierro. El espesor determinado fue de 4.5 micras. La imagen SEM se muestra en la foto N° 11.29.

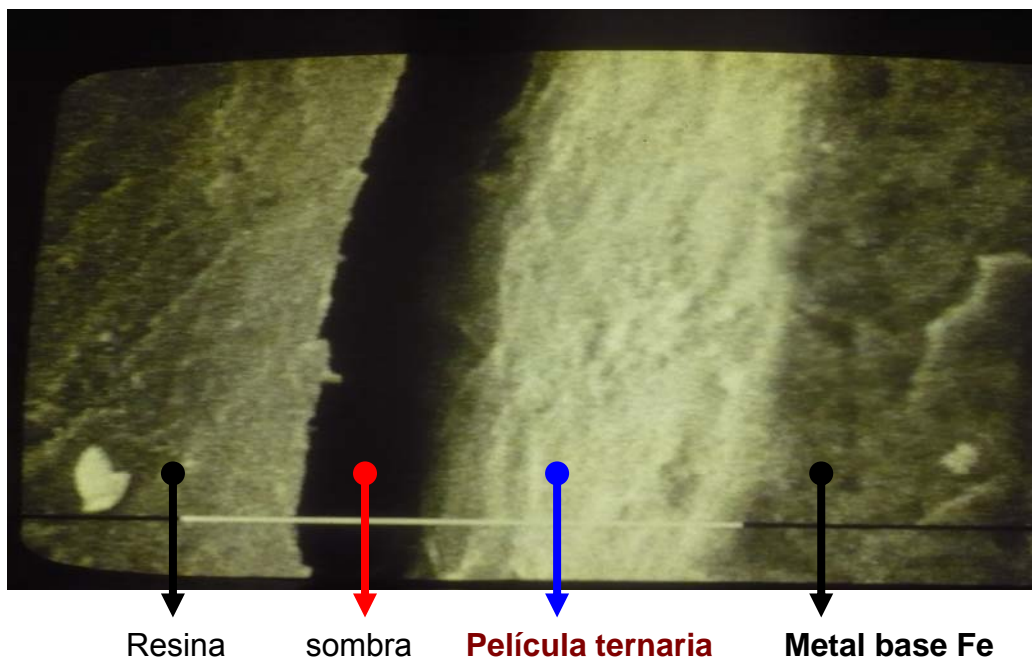


Foto N° 11.29 Muestra M13S3, Micrografía Electrónica de Barrido a una escala de 10 micras (**Solución 3**, $j=0.8 \text{ A/dm}^2$, $\text{pH}=3.5$, $\text{Temp } 55^\circ\text{C}$ tiempo 20 minutos, espesor 4.5 micras). **Equipo**: SEM-505 PHILIPS , UNI-Facultad de Ciencias/ Laboratorio de películas delgadas y caracterización de materiales.

11.9.2 Resultados de los ensayos de velocidad de corrosión del cinc y de la electrodeposición ternaria Zn-Ni-Co.

Tabla N°11.44 Potencial en circuito abierto del Zn y acero común. la película de Zn sobre acero común fue obtenido a $3A/dm^2$.

Muestra	Potencial en circuito abierto (mV)	RPL (mpy)	Temperatura de trabajo (°C)	Espesor real del Zn (μm)
M6: Fe/Zn	-1006		25	11.9
M3: Fe/Zn	-1023		25	13.8
M1: Fe/Zn	-1016	8.711	25	11.6
M0: Acero común	-679.1	11.2	25	-
M01x: Acero común	-597.5	12.59	25	-
M01xx: Acero común	-597.5	12.59	25	-

Tabla N°11.45 Potencial en circuito abierto de la película ternaria sobre acero común, la película obtenida a ($0.8 A/dm^2$, $55^\circ C$, pH 3.5).

Muestra	Potencial en circuito abierto (mV)	RPL (mpy)	Tiempo de operación (min)	Espesor real (μm)
MA1S3	-694		20	4.5
MA10S3	-889.5	1.305	60	-
MA14 -1S3	-1003	3.841	60	-
MA14-2S3	-1016	1.113	60	-
Se indica a manera de ejemplo el beneficio del uso de aditivo en la velocidad de corrosión (este trabajo no contempla ese estudio). Se aprecia claramente que la velocidad de corrosión disminuye.				
MA22-1S3	-673.4	0.8729	60	-
MA22-2S3	-678.3	0.6197	60	-

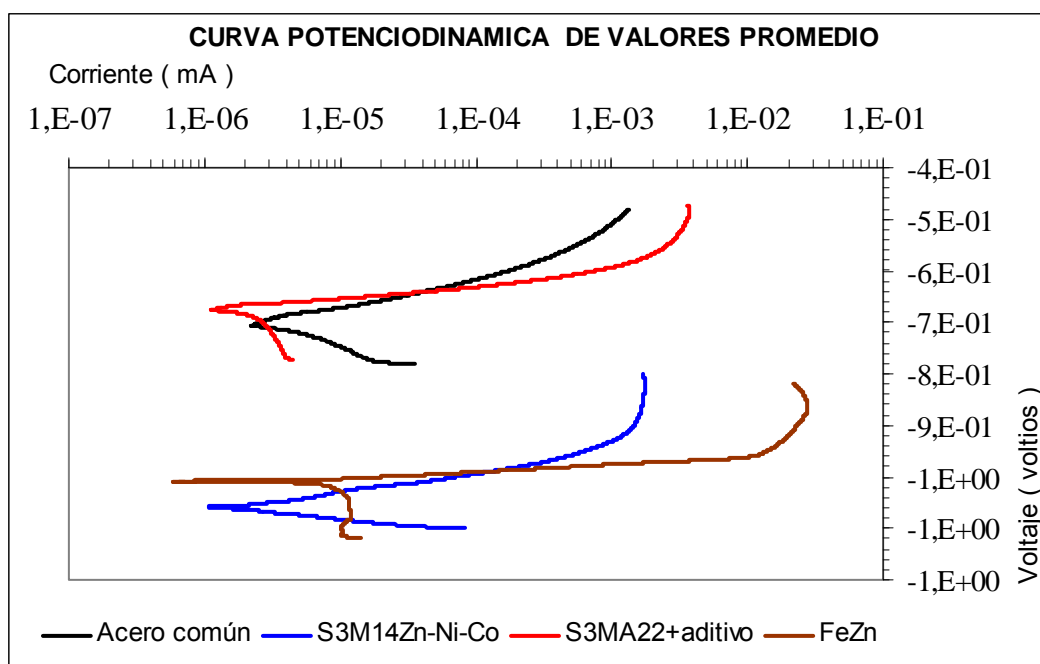


Fig N° 11.4 Curvas de ensayos potenciodinámicos promedios.

11.10 Caracterización de la película de Zn-Ni-Co obtenida a partir de la solución 3.

Con la finalidad de caracterizar con mayor precisión las propiedades de la película ternaria Zn-Ni-Co, se trabajó solamente con la solución 3 a 0.8 A/dm^2 . Las razones que llevaron a elegir esta condición son el mayor contenido de cobalto (9.3%), que de acuerdo a trabajos publicados este metal confiere a las películas metálicas obtenidas electroquímicamente mayor nobleza ^[24]. Electrodeposiciones con 9-11%Co son cubiertas protectoras y decorativas con bajo coeficiente de fricción y pueden ser usadas en accesorios tipo juntas expuestas en atmósferas marinas ^[15], así como la mayor densidad de la solución 3 (21°Bé). Estudiaremos como parte final a diferentes tiempos (20, 40 y 60 minutos) la velocidad de electrodeposición, dureza, espesor, contenido metálico por AAS y mediante AFM la determinación de alguna fase.

11.10.1 Velocidad de electrodeposición

La velocidad de electrodeposición a 20, 40 y 60 minutos se llevo a cabo realizando ocho ensayos en cada caso con la finalidad de averiguar si hay repetibilidad de los datos experimentales (Apéndice VII). En la tabla N° 11.46 se presentan los valores promedios.

Tabla N°11.46 Masa experimental promedio (Wexpp) a 20, 40 y 60 minutos y rendimiento de corriente obtenida a partir de la solución 3, sobre una base de cobre. Apéndice VII, tabla N° A7.1

N° de Muestras	Tiempo/min	Wexpp/g	$\eta/\%$
8	20	0.0718	31.5
8	40	0.1478	31.8
8	60	0.2148	31.5

11.10.2 Dureza y espesor de la película ternaria sobre base de cobre

Tabla N°11.47 Espesor y dureza promedio de la película ternaria a partir de la solución 3, sobre base de cobre. Apéndice VII, tabla N° A7.2, 3, 4, 5 y 6.

N° Muestras	Tiempo (min)	Espesor (um)	Carga (grf)	Diagonal (μm)	Dureza Vickers
3	20	3.0	10	6.5	445.7
3	40	5.8	10	5.1	722.7
3	60	12.0	10	-	-
Materiales base					
Lámina de Cu	-	-	10	10.3	175
Acero común	-	-	10	6.3	467

11.10.3 Dureza y espesor de la película cinc sobre base de cobre

Tabla N° 11.48 Dureza promedio de la película cinc obtenida sobre una base de cobre . Apéndice VII, Tabla N° A7.7

Muestra	Tiempo/min	Carga/grf	Diagonal/ μm	Dureza Vickers
1	20	10	8.9	234
1	40	10	8.4	257
1	60	10	11.2	148

11.10.4 Espesor de la película de cinc sobre una base de cobre

Tabla N° 11.49 Espesor de la película cinc obtenida sobre una base de cobre a 20, 40 y 60 minutos . Solución industrial con aditivo y agitación de la solución 900rpm.

Muestras	Espesor (um)
M13 20 Zn	21.6
M14 40 Zn	32.6
M15 60 Zn	50.1

11.10.5 Ensayos de espectroscopia de absorción atómica (AAS)

Para este ensayo se ha considerado tres muestras para 20, 40 y 60 minutos, obtenidas a partir de la solución 3 a 0.8 A/dm^2 . Los resultados de las masas electrodepositadas, los niveles de dilución se indican en el Apéndice VII (tabla N° A7.9 y 10) y, las curvas de calibración del cinc, níquel y cobalto así como los resultados de AAS se indican en el Apéndice VIII.

Tabla N° 11.50 Resultados de los ensayos de espectroscopia de absorción atómica (AAS). Apéndice VIII.

Muestras	Zn/ ppm	Ni/ppm	Co/ppm
M15 20	0.88	0.54	0.28
M16 20	0.95	0.55	0.18
M17 20	1.03	0.77	0.30
M15 40	0.93	0.65	0.28
M16 40	0.91	0.80	0.20
M1740	0.90	0.86	0.46
M15 60	0.92	0.66	0.58
M16 60	1.00	0.81	0.54
M1760	0.91	0.69	0.57

Tabla N° 11.51 Masa experimental de Zn, Ni y Co en base a la tabla N° 11.46 y tabla N° A7.10 (Apéndice VII).

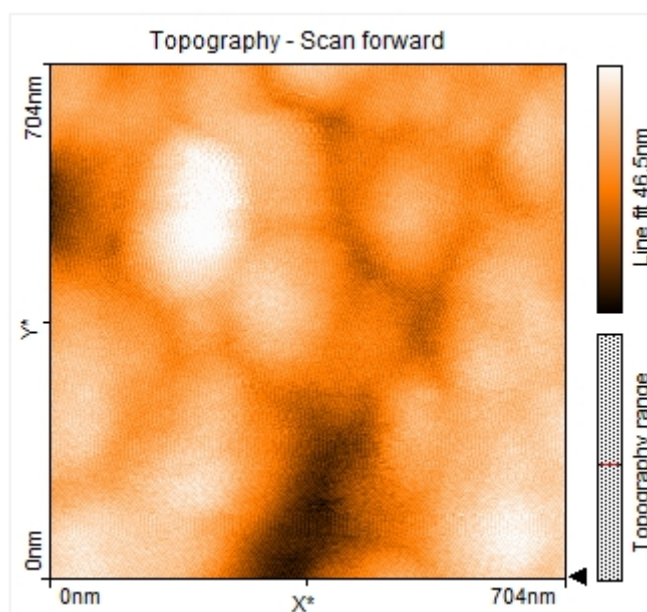
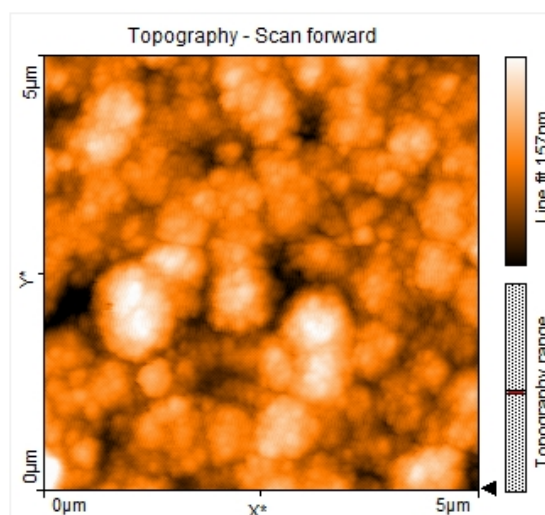
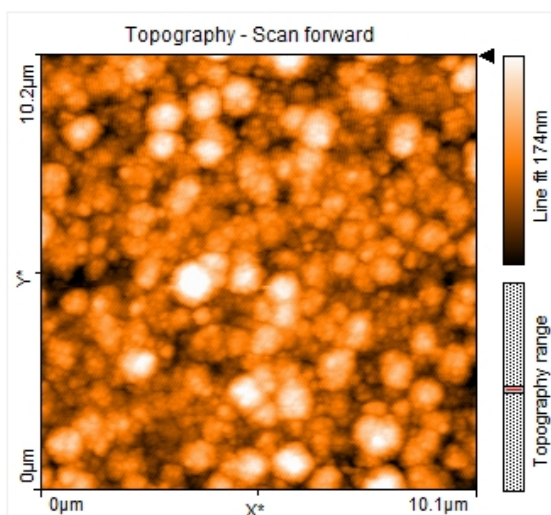
Muestras	Zn/ gr	Ni/gr	Co/gr	W _{AAS} /g
Tiempo: 20 minutos				
M15 20	0.0575	0.0035	0.0018	0.0628
M16 20	0.0658	0.0038	0.0012	0.0708
M17 20	0.0753	0.0056	0.0022	0.0831
Tiempo: 40 minutos				
M15 40	0.1356	0.0095	0.0041	0.1492
M16 40	0.1386	0.0122	0.0030	0.1538
M1740	0.1381	0.0132	0.0071	0.1584
Tiempo: 60 minutos				
M15 60	0.2013	0.0044	0.0127	0.2184
M16 60	0.2113	0.0044	0.0114	0.2271
M1760	0.1942	0.0041	0.0122	0.2105

Tabla N° 11.52 Porcentaje promedio de Zn, Ni y Co en la película ternaria base a la tabla N° 11.47. Apéndice VIII tabla N° A7.12.

Muestras	%Zn	Porcentajes Promedios	
		%Ni	%Co
Tiempo: 20 minutos			
3	91.7	5.9	2.4
Tiempo: 40 minutos			
3	89.4	7.5	3.1
Tiempo: 60 minutos			
3	92.5	2.0	5.5
Promedio global			
9	91.2	5.1	3.7

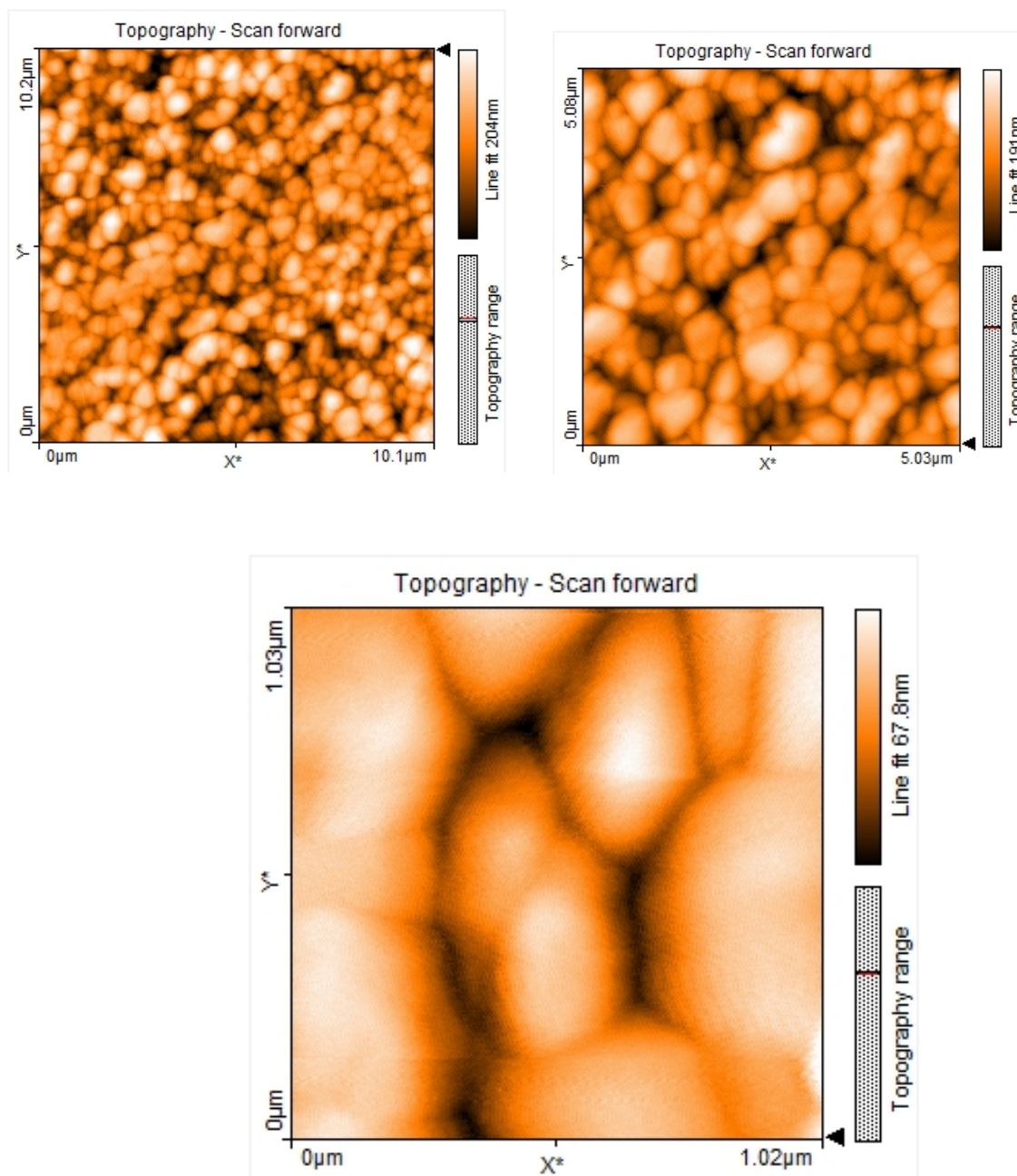
11.10.6 Microscopía de Fuerza Atómica y difracción de rayos X

La topografía sobre una base de cobre y acero común se muestran en las Fotos N° 11.29 y 30 y la fase Zn₁₁Ni₂ determinada mediante DRX se muestra en la Fig 11.5 (a) sobre una base de cobre y (b) sobre una base de acero común.



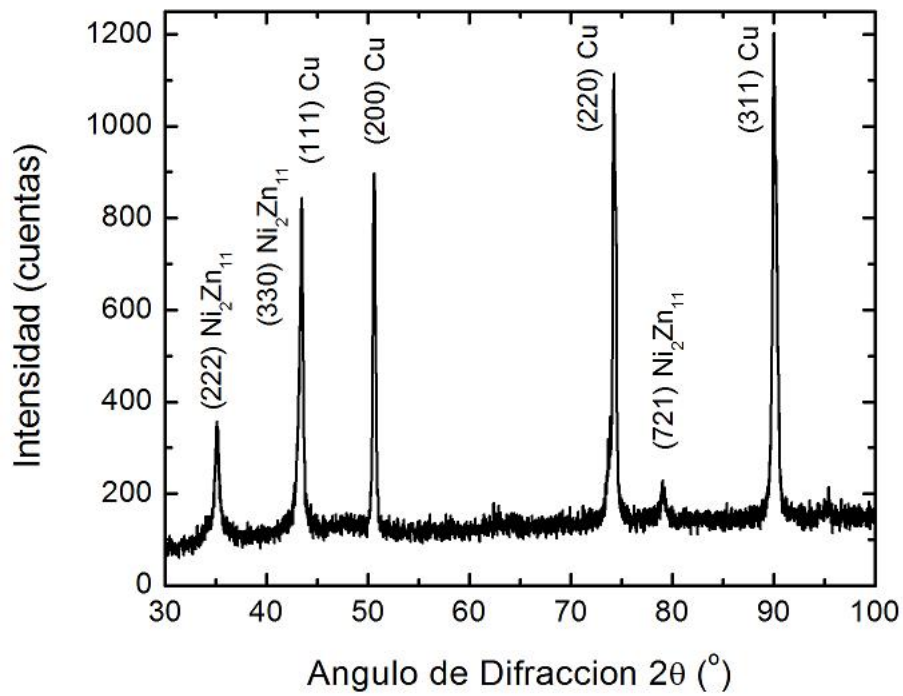
Zn-Ni-Co sobre Sustrato de Cu

Foto N° 11.30 Topografía de la película ternaria Zn-Ni-Co sobre una base de cobre, obtenida por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM-IPEN) .**Solución 3** : (pH [3 a 4], $j=0.8 \text{ A/dm}^2$, ánodo de grafito, Temp: **55°C**, tiempo 20min).

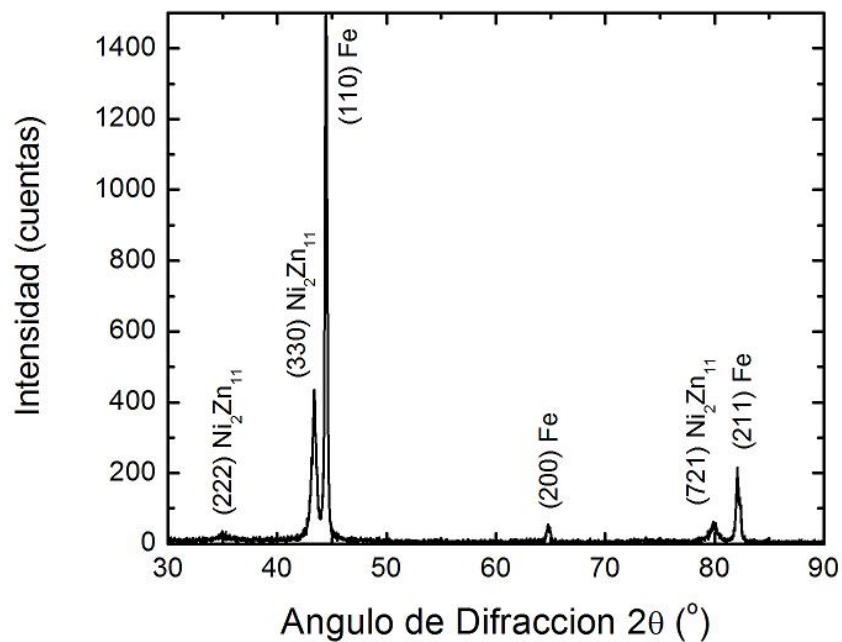


Zn-Ni-Co sobre Sustrato de Fe

Foto N° 11.31 Topografía de la película ternaria Zn-Ni-Co sobre una base de acero común, obtenida por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM-IPEN) .Solución 3 : (pH [3 a 4], $j=0.8 \text{ A/dm}^2$, ánodo de grafito, Temp: **55°C**, tiempo 20min).



(a)



(b)

Fig N° 11.6 Difracción de rayos X (DRX) mostrando una fase $\text{Zn}_{11}\text{Ni}_2$ sobre una base de cobre (a) y sobre una base de acero común. Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN).

11.10.7 Resistencia de Polarización lineal y velocidad de corrosión

Tabla N° 11.53 Espesor promedio del cinc y de la película ternaria
 Velocidad de corrosión promedio del cinc y de la película ternaria
 Apéndice VIII, tabla N° A7.11.

Tiempo/min	CINC		Película Zn-Ni-Co	
	Espesor/ μm	Vel.Corr /mpy	Espesor/ μm	Vel.Corr/ mpy
20.0	21.6	10.7	3.0	2.2
40.0	32.6	15.5	5.8	2.3
60.0	50.1	15.1	12.0	1.7

La velocidad de corrosión del cinc a 20 minutos es 4.9 veces más rápida que la velocidad de corrosión de la película ternaria a 40 y 60 minutos los valores son de 6.7 y 8.8 respectivamente.

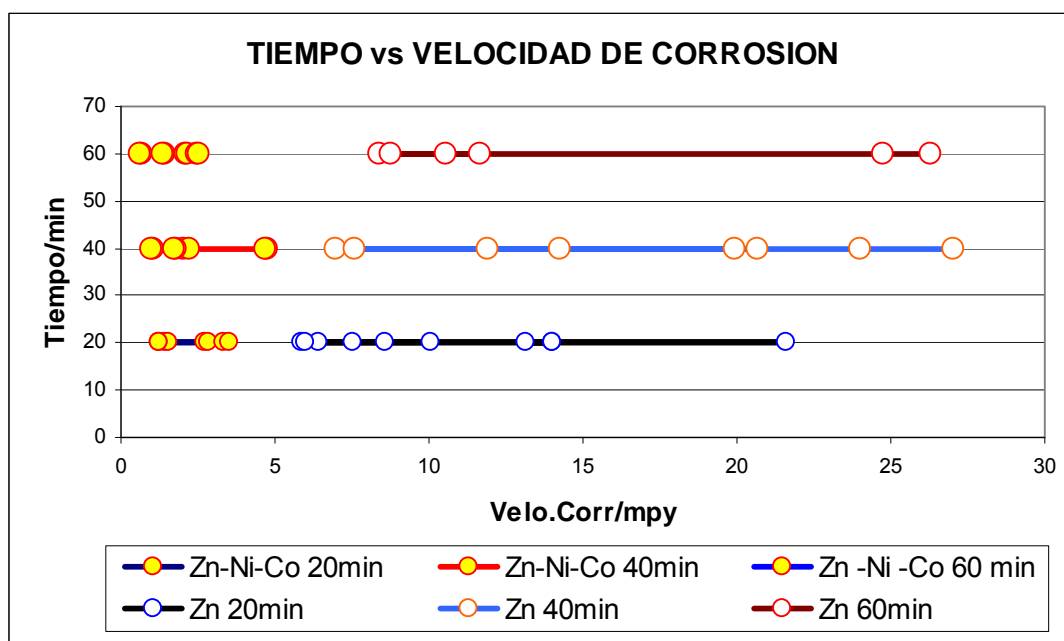
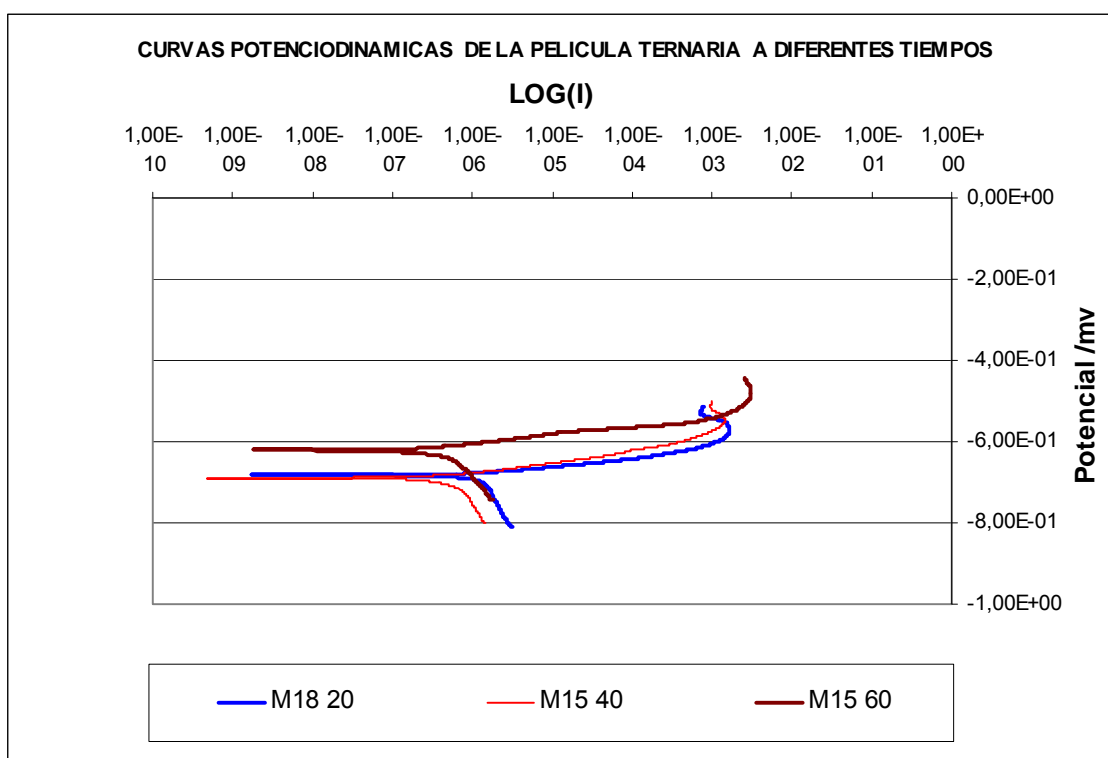


Fig N° 11.7 Tiempo vs velocidad de corrosión del cinc y de la película ternaria a 20, 40 y 60 minutos. Apéndice VII, tabla N° A7.11.

En todos los casos la película ternaria tiene un rango de variación de la velocidad de corrosión más estrecha que la del cinc, lo que demuestra que es más anticorrosivo que el cinc.

11.8.8 Curvas potenciodinámicas basadas en la solución 3 a 20, 40 y 60 minutos.

Las curvas potenciodinámicas a 20, 40 y 60 minutos se muestran en el Apéndice VII (Fig N° A7.1, 2 y 3). En la FigN° 11.7 se muestra las curvas potenciodinámicas a 20, 40 y 60 minutos. Las curvas a 20 y 40 minutos presentan una mayor regularidad, que la curva a 60 minutos, lo que quiere decir que la película es más uniforme a 20 y 40 que a 60 minutos. La película ternaria Zn-Ni-Co a 60 minutos presenta ciertas irregularidades superficiales tales como acumulaciones en los bordes, lo que podría mejorarse con la adición de aditivos.



FigN° 11.7 Curvas potenciodinámicas a 20, 40 y 60 minutos . Apéndice VII (Fig N° A7.1, 2 y 3).

XII. CAPITULO TRES: Discusión de los resultados experimentales

La discusión de los datos experimentales es presentado teniendo en cuenta el orden de los experimentos realizados.

12.1 Discusión de resultados basados en la solución 1 y 2 con electrodos de cinc.

- Los resultados del análisis de Espectroscopia de Absorción Atómica de la muestras obtenidas a partir de la solución 1 con electrodos de cinc, tal como se muestra en el Apéndice I y en la tabla N°11.6 ($j=1\text{A}/\text{dm}^2$), tabla N° 11.10 ($j=2\text{ A}/\text{dm}^2$) y tabla N° 11.15 ($3\text{ A}/\text{dm}^2$) trabajando bajo las condiciones de operación fijadas para el proceso, no se detectó contenido de cobalto en ninguna de las nueve muestras analizadas. El incremento del pH inhibe la reducción del cobalto (Apéndice IX).
- La inspección, mediante un microscopio metalográfico de las películas obtenidas a partir de la solución 1, revelaron la presencia de un precipitado de color blanco que son de hidróxido de cinc ^[17, 18], tal como se muestran en las fotografías (11.2, 11.3 y 11.4)
- Con la finalidad de averiguar el efecto que podría tener el nivel acidez, se hicieron experimentos en un rango de pH [2.5 a 4.5] variando el nivel de pH en 0.5 cada vez. Trabajando con la solución 2 a $1\text{ A}/\text{dm}^2$, la inspección de las muestras con el microscopio metalográfico, determinó que, en el rango de pH [3 a 4] se obtienen películas metálicas libres de depósitos de hidróxidos de sodio, tal como se muestran en las fotografías N° 11.6, 11.7 y 11.8.
- Con la finalidad de averiguar el efecto que podría tener la temperatura, se realizaron experimentos en un rango de temperatura de 40 a 55°C empleando plomo como electrodo inerte, manteniendo el pH en 3.5. La inspección con el microscopio metalográfico permitió determinar, que en el rango de 50 a 55°C se obtienen películas lisas, tal como se muestran en las fotografías N° 11.12 y 11.13 , sin embargo; el análisis mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X Dispersa de Energía demostró que había presencia de plomo en la película, tal como se indica en la

tabla N°11.18, lo que demuestra que el plomo en este medio no es inerte y que es necesario emplear otro tipo de electrodo. Adicionalmente, el uso de este electrodo presenta otro inconveniente la pasivación, razón por la cual el voltaje desciende y es necesario regular el voltaje para mantener la densidad de corriente.

- A medida que la temperatura se incrementa de 40 a 55°C la película tiene un aspecto más fino, por lo cual es necesario calentar la solución^[9, 25]. De esta manera quedó determinado el rango de variación de la temperatura de 50 a 55°C. Habiendo determinado este rango de temperatura, todos los experimentos posteriores se realizaron a 55°C
- Empleando electrodos de cinc propuestos para el proceso electrolítico, se pudo observar en el pH-metro, que el pH inicial de 4.5 se incrementa rápidamente debido a la alta velocidad de disolución del electrodo de cinc durante el proceso. Con la finalidad de evitar la variación del pH, así como también tener un mejor control del voltaje se evaluó el desempeño de otros electrodos.

12.2 Discusión de resultados basados en la solución 1, 2 y 3 con electrodos de grafito.

- Siendo el electrodo de grafito un electrodo inerte no metálico la densidad de corriente a la cual puede trabajar está en el rango de 0.4 a 0.8 A/dm², determinado experimentalmente.
- La película metálica con fines de estudio fue obtenida sobre una lámina de cobre por tener una superficie lisa lo cual permite tener menos interferencia debido a la rugosidad o porosidad.
- Con las nuevas condiciones de operación determinadas, rango de pH 3 a 4, rango de temperatura 50 a 55°C y rango de densidad de corriente de 0.4 a 0.8 A/dm² se procedió a aplicar estas nuevas condiciones y para todos los casos se trabajó a pH 3.5, temperatura 55°C y los resultados de los ensayos de espectroscopia de absorción atómica para las tres soluciones reveló la presencia de cobalto.

- **Para la solución 1**, en la tabla N°11.21 se muestra la masa experimental promedio de la película ternaria electrodepositada en el rango de densidad de corriente establecido [0.4 a 0.8 A/dm²]. Para el rango de densidad de corriente establecido el rango de voltaje es de 1.9 a 2.4 V.
- La inspección de la superficie de la película ternaria de las muestras M3S1, M6S1 y M8S1, mediante el microscopio metalográfico, reveló, que no se produce depósitos de hidróxido de cinc o precipitados de color blanco tal como se muestra en las fotos N° 11.16, 11.17 y 11.18.
- En la tabla N°11.22 se muestran los valores de ppm de los elementos Zn, Ni y Co, en la tabla N° 11.25 la masa experimental para cada densidad de corriente y en la tabla N°11.26 los porcentajes promedios de cada elemento. El mayor contenido de Ni (5%) y Co (3.8%) se obtiene a 0.4 A/dm².
- **Para la solución 2**, se muestra en la tabla N°11.27 la masa experimental de la película ternaria electrodepositada en el rango de densidad de corriente establecido. La película metálica con fines de estudio fue obtenida sobre una lamina de cobre por tener una superficie lisa lo cual permite tener menos interferencia debido a la rugosidad o porosidad. Para el mismo rango de densidad de corriente. La inspección de las películas M1S2, M4S2 y M9S2 mediante el microscopio metalográfico reveló que no se produce deposición de hidróxido de cinc o precipitados de color blanco tal como se muestra en las fotos N° 11.19, 11.20 y 11.21.
- En la tabla N°11.28 se muestran los valores de ppm de los elementos Zn, Ni y Co, en la tabla N° 11.30 la masa experimental para cada densidad de corriente y en la tabla N° 11.31 los porcentajes de cada elemento, donde se observa que hay un incremento en el contenido de níquel así como en el de cobalto.
- **Para la solución 3**, se muestra en la tabla N°11.32 la masa experimental de la película electrodepositada en el rango de densidad de corriente establecido. La película metálica con fines de estudio fue obtenida sobre una lamina de cobre por tener una superficie lisa lo cual

permite tener menos interferencia debido a la rugosidad o porosidad . Para el mismo rango de densidad de corriente. La inspección de las películas M1S3, M3S3 y M7S3 mediante el microscopio metalográfico reveló que no se produce deposición de hidróxido de cinc o precipitados de color blanco tal como se muestra en las fotos N° 11.22, 11.23 y 11.24. En la tabla N°11.33 se muestran los valores de ppm de los elementos Zn, Ni y Co de las muestras M7S3, M8S3 y M9S3 obtenidos a 0.8 A/dm² y en la tabla N° 11.36 los porcentajes de cada elemento. Las soluciones 2 y 3 prácticamente dan los mismos porcentajes de Ni y Co a 0.8 A/dm².

- Es importante tener en cuenta que cuanto mayor sea el contenido de cobalto en la película metálica de Zn-Ni y Co, está tendrá alta resistencia a la corrosión marina, bajo coeficiente de fricción, que las juntas (tornillos) sean fácilmente desmontables y juntas que están suavemente soldadas puedan ser retiradas con ácidos ^[15].
- En la Fig N° 11.2 se muestra la masa experimental promedio obtenida electrolíticamente y se puede ver que hay una linealidad que es concordante con la ley de Faraday.
- De la tabla N° 11.40 se indica las bondades de algunos electrodos usados, el electrodo de grafito es el que tiene mejor capacidad para controlar el pH así como el voltaje, razones por las cuales se empleará para trabajar con la solución 3 a 20, 40 y 60 minutos con la finalidad de caracterizar la película ternaria y poder comparar con la película de cinc.
- Las cubiertas con bajo contenido de Co son menos nobles que el acero, así que ellos representan un tipo de cubierta sacrificial. Aquellas cubiertas con alto contenido de Co son más nobles que el acero y proveen un tipo de barrera de protección ^[24].

12.3 Discusión de resultados experimentales basados en la solución de cincado electrolítico y la solución 3 con electrodos de grafito a 08 A/dm²

- Teniendo en cuenta la tabla N° 11.41 que está basada en la norma ASTM B 633-85, en la cual se recomienda 12 micras de cinc para protección frente a la corrosión en medios severos , las películas de

cinc fueron obtenidas adicionando un aditivo comercial a la solución de cinc y aplicando una agitación de 900 rpm . Los tiempos fueron 20, 40 y 60 minutos, que son los mismos tiempos que se van aplicaron para la obtención de la película ternaria.

- La tabla N° 11.46 muestra las masas promedios de la película ternaria obtenidos a 20, 40 y 60 minutos. La relación de los promedios es de 2.1 para 40 y 20 minutos y para 60 y 20 minutos el valor es 2.99. Estos valores son coherentes con la ley de Faraday, lo que indica repetibilidad de datos experimentales.
- La tabla N° 11.47 muestra el espesor y dureza promedio de la película ternaria. A 60 minutos no fue posible determinar un valor promedio de la dureza, porque la película a este tiempo es más gris que a 20 y 40, y el método necesita reflexión de la luz. La dureza de la película ternaria a 20 minutos es de 1.9 veces más dura que la del cinc y a 40 minutos es 2.8 veces más dura que la del cinc. El espesor de la película ternaria a 60 minutos fue de 12 micras frente a 50 micras de cinc.
- Las películas de Zn-Ni-Co son películas bastante duras comparadas con el Zn puro, las cubiertas también tienen otras propiedades superiores, por ejemplo ductilidad, posibilidad de pintar y soldabilidad ^[24].
- La tabla N° 11.48 muestra que el aditivo y la agitación favorecen la velocidad de electrodeposición del cinc (a 20 minutos sin aditivo ni agitación el espesor de la película de cinc esta en el rango de 12 a 15 micras).
- La tabla N° 11. 52 muestra los porcentajes de los elementos de la película ternaria a 20, 40 y 60 minutos. El níquel esta en un rango de 2 a 7.5% y el cobalto de 2.4 a 5.5 %.
- La FigN° 11.6 muestra los resultados de Difracción de rayos X (DRX) llevados a cabo en el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). sobre una base de acero común y una base de cobre y reveló una fase $Zn_{11}Ni_2$ sobre ambos materiales, cuya confirmación requiere de estudios posteriores.

- La tabla N° 11.53 muestra la velocidad de corrosión de cinc y de la película ternaria. La relación comparativa de la velocidad de corrosión del cinc frente a la película ternaria a 20 minutos es de 4.9, lo que indica que el cinc se corroe a una velocidad de 4.9 veces más rápida que la película ternaria. A 40 y 60 minutos los valores son de 6.7 y 8.8 respectivamente. Lo que demuestra que la película ternaria es más resistente a la corrosión que el cinc a pesar de tener menor espesor.
- En la FigN° 11.7 se muestra las curvas potenciodinámicas a 20, 40 y 60 minutos. Las curvas a 20 y 40 minutos presentan una mayor regularidad, que la curva a 60 minutos, lo que quiere decir que la película es más uniforme a 20 y 40 que a 60 minutos. La película ternaria Zn-Ni-Co a 60 minutos presenta ciertas irregularidades superficiales tales como acumulaciones en los bordes.
- Es importante tener en consideración que debido a las normas ambientales cada vez más exigentes, así como de salud, cubiertas metálicas basadas en Zn-Co han reemplazado a procesos como el cadmiado (Cd) sumamente cancerígeno ^[16]. Por las mismas razones este estudio pretende reemplazar al proceso de cincado cianurado y pasivados con cromo ^[4, 5, 6, 7, 8].
- Lo más prometedor del presente estudio fue haber demostrado que si es posible obtener la película ternaria de Cinc-Níquel-Cobalto por electrodeposición a partir de una solución ácida basada en sales de cloruros.
- En todos los casos se obtienen películas brillantes, sin embargo para tiempos mayores a 20 minutos la película pierde el brillo azulado, razón por la cual este aspecto puede ser mejorado estudiando aditivos, que no se contempla en este trabajo.

12.4. Conclusiones

Los objetivos que se plantearon en esta investigación fueron mejorar la resistencia a la corrosión del acero de bajo carbono a través de una electrodeposición de Cinc-Níquel-Cobalto obtenida a partir de una solución de cloruros, e investigar la resistencia frente a la corrosión con respecto al

cinc. Esto implicó proponer una alternativa de un proceso que sea no contaminante menos agresivo al medio ambiente frente al proceso actual que se desarrolla en nuestro país basado en cianuros y cromo (+6).

La formulación del problema planteado (pag 3) a la luz de los resultados ha sido respondida satisfactoriamente, si es posible cambiar el proceso actual basado en cianuros y cromo hexavalente, así como también mejorar la resistencia frente a la corrosión.

De acuerdo a los experimentos realizados, es posible afirmar que:

- La electrodeposición de películas basadas cinc, níquel y cobalto si es posible obtener a partir de una solución de cloruros de cinc, níquel y cobalto.
- El proceso ZnCo-Ni genera películas con mayor dureza y resistencia a la corrosión comparado con el cinc obtenido a partir de una solución industrial .
- El proceso ZnCo-Ni es amigable con el medio ambiente, puesto que no utiliza cianuros ni cromo.
- La investigación ha sido encaminada al desarrollo de un proceso alterno frente al proceso de cinc que sea no contaminante, amigable con el medio ambiente fue lograda.

12.5 Recomendaciones.

- La electrodeposición ternaria de Zn-Ni-Co puede ser usada en diferentes ambientes de trabajo.
- Se recomienda continuar realizando estudios empleando aditivos .
- Se recomienda en el futuro cambiar el proceso actual de obtención de una película de Zn por el proceso ZnCo-Ni, que genera películas más resistentes frente a la corrosión con un proceso amigable al medio ambiente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. Empresas comercializadoras de insumos químicos y equipos para la industria galvánica : Traelsa comercial SAC, Química Anders representantes de firmas alemanas.
- [2]. Lic. Lara Rocchetta, Contaminación Ambiental: El Cromo como Tóxico Ambiental, Universidad de Buenos Aires.
- [3]. Comisión Ambiental Metropolitana (Mexico), GTZ –Sociedad Alemana de Cooperación Técnica, Concepto de manejo de residuos peligrosos e industriales para plantas galvánicas, Septiembre 1998.
- [4]. Cianuro de sodio: [http// es.wikipedia.org/wiki/Cianuro_de-sodio](http://es.wikipedia.org/wiki/Cianuro_de-sodio)
- [5]. Gaviria Ana C, Meza Luis S, Análisis de alternativas para la degradación del cianuro en efluentes líquidos y sólidos del municipio de Segovia, Antioquia y en la planta de beneficio de la empresa mineros nacionales, municipio de Marmato, Caldas, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Facultad de Minas ,Mayo de 2006.
- [6]. Paredes C Freddy , Tratamiento electrolítico de superficies, Empresa Editora Mundoop S.A, Lima Perú,1996 .
- [7]. Amaro Rosa , Murillo Miguel , Escalona Andrés , Lucena Rita y Verdú Ricardo , Seguimiento del proceso de conversión y eliminación del Cr(VI) y Cr(III) en las aguas de una industria de cromado por HPLC-ICP-OES .
- [8]. García Barrera Graciela , Eliminación de cromo, plomo y zinc de aguas contaminadas mediante formación de ferritas, **Registro:** FCQ-2003-13 <http://www.uaq.mx/investigacion/catalogo/2004/fcq/inv29.html>, 2004.
- [9]. Guzmán Ramos Aldo , Fernandez Guillermina , Presencia Antropogénica de Cromo (Cr) en el Ambiente y su Impacto en la Salud de los Pobladores de las Toscas (Santa Fe – Argentina),<http://www.ambiente-ecologico.com/ediciones/072-07-2000/072-aldoguzmanramos.html>, 2000.
- [10]. Blue William , Hogaboom George B, Principios de galvanotécnica y de galvanofarmados, Compañía Editorial Continental S.A , Mexico D.F, 1964.
- [11]. Gabe D.R., Fundamentos del tratamiento y protección de superficies metálicas, Editorial Alambra S.A, 1975.
- [12]. Nabil Zaki, Zinc-Nickel Alloy Plating (TECHPLATE) http://techplate.com/zinc_nickel.htm
- [13] Pieltz Waldfried, Electrochemistry For Materials Science, Elsevier , first edition 2008.

- [14]. Alvarez N, Alanis I, Moina C, Estudio de la electrodeposición de aleaciones Cinc- Cobalto a partir de soluciones de cloruro de potasio, Centro de Investigación y Desarrollo sobre Electrodeposición y Procesos Superficiales (CIEPS), Argentina, 2000.
- [15]. O.S Vinogradov y Yu P. Perelygin, Electrolytic deposition of the zinc – cobalt alloy, Russian Journal of Applied chemistry, vol 74, Nº 3, 2001, pp 421-423.
- [16]. De Lima –Nieto P, Correia N. A, Colares Reginaly P, Araujo Walney S, Corrosion study of electrodeposited Zn and Zn-Co coatings in chloride medium, Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol 18, Nº 6, 2007.
- [17] Mahieu, J, De Wit. K, De Boeck. A, De Cooman B.C, The Properties of Electrodeposited Zn-Co Coating, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 8(5) October 1999-561
- [18] Narasimhamurthy V and Sheshadi B.S, Electrodeposition of Zinc –Cobalt Alloy from an Alkaline Sulfate Bath Containing Triethanolamine and Gelatin, **Metal Finishing**, Volume 96, Issue 4, April 1998.
- [19]. Zulema A Mahmud, Irene L Alanis y Carlos A Moina, Efecto sinérgico de distintos aditivos en la electrodeposición de aleaciones de cinc-níquel, Centro de Investigación y desarrollo sobre electrodeposición y procesos superficiales (CIEPS), Argentina 2000.
- [20]. Ulises Piratoba, Enrique Vera, Cesar Ortiz, Caracterización superficial, electroquímica y de composición de aleaciones cinc-níquel electrodepositadas, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Marzo 2008”
- [21]. Albalat R, Gómez E, Müller C, Sarret M, Vallés E, Pregonas J, “Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings : Influence of a phenolic derivate” , Journal of Applied Electrochemistry 20(1990) 635-639.
- [22]. Worauaychai N, Tareelap, Nitipanyawong C, Tongsri R, Srisukhumbowrnchai N, Thavarungkul N, Zinc-Nickel Alloy Electroplating in Alkaline Electrolyte for Corrosion Resistance Improvement, Division of Materials Technology, School of Energy and Materials. King Mongkut’s University of Technology Thonburi.(The 203 rd Meeting of The Electrochemical Society, Paris, France April 27- May 2, 2003, pp 259) .
- [23]García E, Sarret M, Müller C, Ortega J.A, Residual Stress and Other Structural Characteristics of Electroplated ZnNi Alloys, Journal Of Electrochemical Society, 149(5) C284-C288 (2002).
- [24] M.M. About-Krishna, H.M. Ragh, E.A. Matter, “Electrochemical Studies on the Electrodeposited Zn-Ni-Co ternary Alloy in Different Media”, Elsevier-Surface Coatings & Technology, 202(2008) 3739-3746.

- [25]. Glasstone Samuel, Tratado de Química Física, Aguilar S.A , 1979
- [26]. Uhlig Herbert H, Corrosión y control de corrosión, Urmo S.A de Ediciones ,Bilbao 1975.
- [27]. Propiedades químicas del cinc: <http://www.lenntech.com/español/tabla-periodica/zn.htm>
- [28]. Sydney H. Avner, Introducción a la metalurgia física, 2da edición McGraw-Hill, 1995.
- [29]. Propiedades químicas del cobalto: [http:// www.lenntech.com/español/tabla-periodica/co.htm](http://www.lenntech.com/español/tabla-periodica/co.htm)
- [30]. Propiedades químicas del níquel:
<http://es.geocities.com/químicasvirtua111/niquel.htm>
- [31] Southampton electrochemistry Group (R. Greef, R.Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson), Instrumental Methods Electrochemistry, Ellis Horwood Limited, 1985.
- [32] P.A Bennett, E. Rothery, Introducing Atomic Absorption Analysis, Varian Publication, First Edition 1983.
- [33] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, quinta edición, McGRAW-HILL/ Interamericana de España S.A.U, 2001.
- [34]. http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_de_fuerza_at%C3%B3mica
http://www.nanooze.org/spanish/articles/nanoquestsp_atomicforce.html