

Caracterización de la aleación ternaria Zn-Ni-Co electrodepositada en medio ácido y su propiedad anticorrosiva

Warren Reátegui¹, José Solís^{2, 3,*}

¹ Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú

³ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

Se presenta el proceso de electrodeposición del recubrimiento de la aleación ternaria Zn-Ni-Co usando una solución que contiene cloruro de zinc (ZnCl_2), cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), y cloruro de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). La fase cristalina, morfología superficial y dureza de las aleaciones obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) y microdurómetro, respectivamente. La composición química del recubrimiento fue medida mediante espectroscopía de absorción atómica. La velocidad de corrosión fue medida con un potencióstato mediante la técnica de resistencia de polarización lineal. Se encontró que las aleaciones ternarias obtenidas tienen una mejor resistencia a la corrosión y mayor dureza que el recubrimiento de Zn. Bajo las condiciones examinadas, la electrodeposición del recubrimiento ternario es del tipo anómalo. La fase cristalina de la aleación obtenida sobre acero común y cobre es la fase $\text{Zn}_{11}\text{Ni}_2$.

Characterization of the electrodeposited ternary alloy Zn-Ni-Co in acid media and its anticorrosive property

Abstract

The electrodeposition coating process of the ternary alloy Ni-Co-Zn using a solution containing zinc chloride (ZnCl_2), cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and nickel chloride ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) is presented. The crystalline phase, the superficial morphology and micro-hardness of the obtained alloys were characterized by X ray diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and micro-indentation testing, respectively. The chemical composition of the coating was measured by atomic absorption spectroscopy. The corrosion rate was measured using a potentiostat by the technique resistance of the lineal polarization. It was found that the obtained ternary alloys have better corrosion resistance and higher micro-hardness than the Zn coating. Under the study conditions, the electro-deposition of the ternary alloy coating is of anomalous type. The crystalline phase of the obtained alloy on to steel and cooper corresponds to the $\text{Zn}_{11}\text{Ni}_2$ phase.

1. Introducción

El proceso industrial electrolítico utilizado en el Perú para recubrir con zinc objetos ferrosos, para protegerlos de la corrosión, no es amigable con el medio ambiente, porque en ese proceso se utiliza cianuro de sodio (NaCN), anhídrido crómico (CrO_3) y sulfato de cromo $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ que generan múltiples problemas de orden ambiental [1-7]. Entonces, encontrar nuevos procesos para producir recubrimientos anticorrosivos más efectivos y que sean amigables con la naturaleza es muy importante.

La electrodeposición de aleaciones se está utilizando para la producción de nuevos

materiales con mejores propiedades mecánicas, químicas y físicas [8-10]. Últimamente se han estudiado los recubrimientos de aleaciones de Zn, tales como Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe y Zn-Ni-Co, los cuales poseen mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas que los recubrimientos de zinc [11-14]. Es importante tener en cuenta que cuando mayor sea el contenido de cobalto en el recubrimiento ternario de Zn-Ni-Co, esta tendrá alta resistencia a la corrosión marina, bajo coeficiente de fricción lo que permitiría que las juntas (tornillos) sean fácilmente

* Correspondencia autor: jsolis@ipen.gob.pe

desmontables así como juntas que están suavemente soldadas puedan ser retiradas con ácidos [8]. Los recubrimientos con bajo contenido de Co son menos nobles que el acero, así que ellos representan un tipo de cubierta de sacrificio. Aquellas cubiertas con alto contenido de Co son más nobles que el acero y proveen un tipo de barrera de protección [10]. En el presente trabajo se ha desarrollado un proceso electroquímico para

la producción de aleaciones Zn-Ni-Co que es amigable con el medioambiente.

2. Experimental

Para el desarrollo experimental del proceso electrolítico, se utilizó tres soluciones acuosas basadas en cloruro de zinc ($ZnCl_2$), cloruro de cobalto ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) y cloruro de níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$). En la Tabla 1 se muestra las concentraciones de las soluciones así como las condiciones de operación.

Tabla 1. Composición de las soluciones utilizadas y las condiciones de operación.

| <i>Muestra</i> | <i>ZnCl₂</i> | <i>NiCl₂ 6H₂O</i> | <i>CoCl₂ 6H₂O</i> |
|----------------|-------------------------|---|---|
| Solución 1 | 1 M | 0,1 M | 0,1 M |
| Solución 2 | 1 M | 0,2 M | 0,2 M |
| Solución 3 | 1 M | 0,3 M | 0,3 M |

Para un volumen de 0,5 L se empleó agua desionizada con menos de $3\mu S/cm$, temperatura de $55\text{ }^\circ C$, ánodo de grafito con área catódica de $0,25\text{ dm}^2$ área anódica de 1 dm^2 Separación A/C de 3 cm y pH de 3,5. Como cátodo se usó una lámina de acero común o cobre pulida, previamente se limpió el cátodo con alcohol etílico e inmediatamente se procedió a un desengrase electrolítico tipo industrial por 1 min. 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. Con una balanza analítica de cuatro decimales se registraron los pesos antes y después del proceso. El proceso electrolítico en todos los casos tuvo una duración de 2 min para la densidad de corriente fijada y fueron obtenidos a 3,5 de pH, temperatura de $55\text{ }^\circ C$ y una densidad de corriente entre $0,4$ y $0,8\text{ A/dm}^2$. El análisis elemental de los recubrimientos se determinó mediante Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

Para la medida de la composición elemental por EAA se utilizó un equipo Shimadzu AA-6701F, que fue previamente calibrado con los patrones respectivos de Zn, Ni y Co, y para hacer la medida del recubrimiento obtenido se disolvió en ácido nítrico 5 % Vol

QP. La estructura cristalina del recubrimiento fue caracterizada por difracción de rayos-X, utilizando un Difractómetro Rigaku Miniflex II operado con una fuente de radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=0,15045\text{ nm}$) a 30 kV y 20 mA. La morfología de los recubrimientos fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (MFA) y fueron realizadas empleando el instrumento Nanosurf EASY SCAN 2 AFM System. El espesor del recubrimiento fue medido usando un microscopio óptico Nikon Eclipse E200-Pol. Los ensayos de microdureza fueron realizados aplicando una carga de 10 gf con el Buehler High Quality Micro Hardness Tester 5101. La velocidad de corrosión fue determinada aplicando la técnica de resistencia de polarización lineal empleando una solución de NaCl 3 % wt. Para tal fin se empleó un potenciostato Gamry-600 con electrodos de referencia Ag/AgCl. Definido el potencial de corrosión en circuito abierto del sistema y basado en la norma ASTM G59-97, se procedió a un barrido de potencial de 300 mV a una velocidad de $0,167\text{ mV/s}$, teniendo en cuenta -100 mV con respecto al potencial de corrosión para la zona catódica y $+200\text{ mV}$ con respecto del potencial de corrosión para la zona anódica.

3. Resultados y Discusión

La Tabla 2 muestra los porcentajes promedios de los elementos Zn, Ni y Co, medidos en las soluciones precursoras 1, 2 y 3, en sus respectivos recubrimientos obtenidos con una densidad de corriente de $0,8 \text{ A/dm}^2$. Se observa que el porcentaje de Zn en el recubrimiento ternario, siempre es mayor que el porcentaje de Zn en la solución. En el recubrimiento ternario el contenido de Zn disminuye cuando las concentraciones de Ni y Co aumentan en las soluciones. Los porcentajes de Ni y Co en el recubrimiento ternario son menores a los porcentajes de Ni y Co en las soluciones. Las soluciones 1 y 2 generan las mayores diferencias entre los porcentajes de los elementos Zn, Ni y Co en el recubrimiento ternario, sin embargo las soluciones 2 y 3 tienen diferencias mínimas en los porcentajes de Zn, Ni y Co, desde el punto de vista de composición elemental se tendrían recubrimientos similares.

Tabla 2. Porcentaje promedio de Zn, Ni y Co en el recubrimiento ternario y la solución precursora, obtenido con $j=0.8 \text{ A/dm}^2$ en un tiempo de 2 min.

| Muestra | % Zn | % Ni | % Co |
|-----------------|------|------|------|
| Solución 1 | 83,3 | 8,3 | 2,4 |
| Recubrimiento 1 | 94,3 | 3,3 | 2,4 |
| Solución 2 | 71,4 | 14,3 | 14,3 |
| Recubrimiento 2 | 84,3 | 6,4 | 9,3 |
| Solución 3 | 62,5 | 18,7 | 18,8 |
| Recubrimiento 3 | 85,1 | 5,6 | 9,3 |

En la Figura 1 se muestra la topografía del recubrimiento mediante Microscopía de Fuerza Atómica obtenido sobre sustrato de acero (a) y cobre (b), obtenido a partir de la solución 3 ($j = 0,4 \text{ A/dm}^2$, tiempo 2 min). En la Figura 2 se muestran los difractogramas de rayos X del recubrimiento sobre una base de acero (c) y cobre (d), en ambos materiales se aprecia una nueva fase $\text{Zn}_{11}\text{Ni}_2$ adicionalmente al del sustrato.

En la Figura 3 se muestran los espesores medidos del recubrimiento ternario obtenido a partir de la solución 3, y del cinc obtenidos a partir de una solución industrial cianurada con aditivos de procedencia alemana y comercializada en el Perú.

Los tiempos para obtener el recubrimiento fueron 20, 40 y 60 min y una lámina de cobre como cátodo.

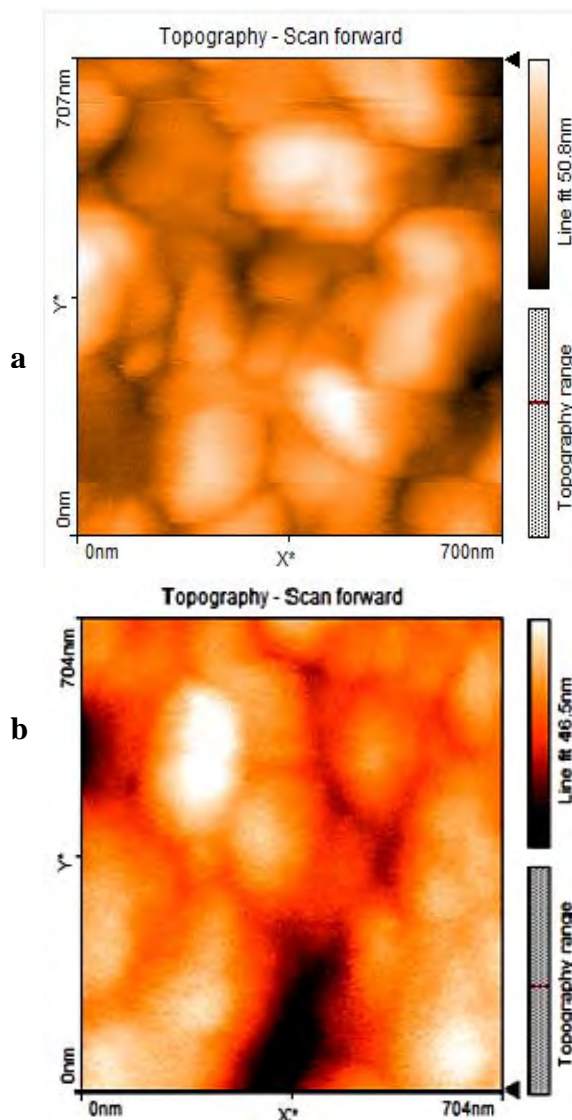


Figura 1. Topografía del recubrimiento obtenido mediante Microscopía de Fuerza Atómica a partir de la solución 3 ($j = 0.4 \text{ A/dm}^2$, tiempo 2 min) sobre sustrato de: (a) acero, (b) cobre.

En la Figura 4 se muestra los valores promedios de la dureza Vickers para el recubrimiento ternario medido con una carga de 10 gf. Los espesores de los recubrimientos ternarios son menores que los recubrimientos de cinc obtenidos con los mismos tiempos; sin embargo, la dureza del recubrimiento ternario es hasta 6 veces mayor que la del cinc. La dureza del recubrimiento de cinc disminuye a medida que el espesor aumenta debido a un crecimiento defectuoso de la película para tiempos mayores de 40 min.

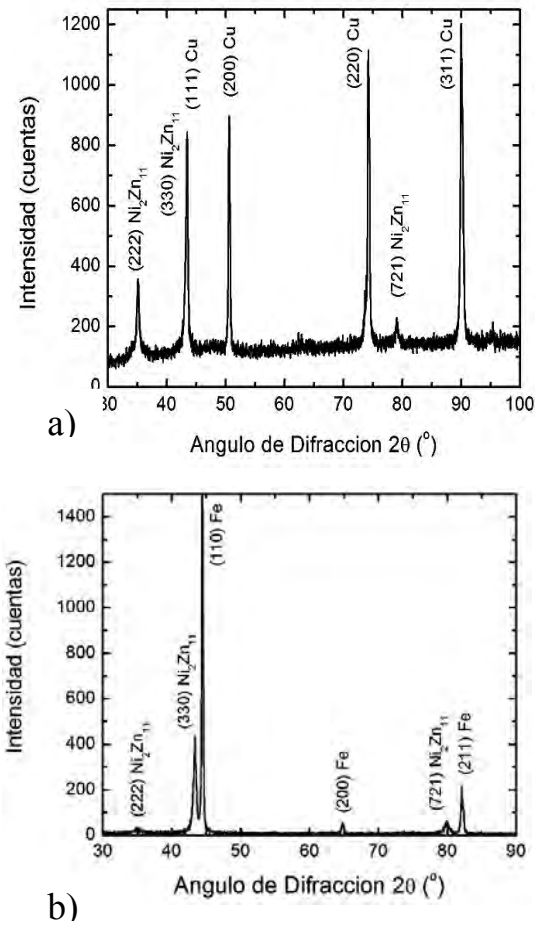


Figura 2. Difractogramas de rayos X (DRX) del recubrimiento obtenido a partir de la solución 3 sobre sustrato de cobre (a) y acero (b).

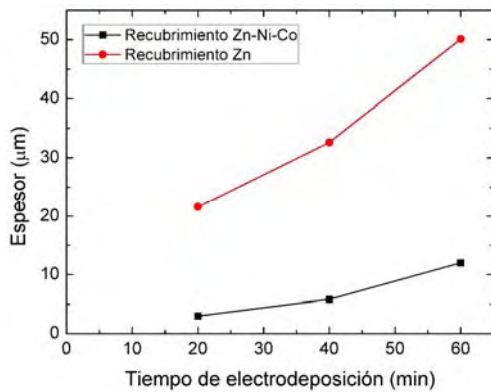


Figura 3. Variación del Espesor del recubrimiento ternario de zinc obtenido a partir de la solución 3 sobre un sustrato de cobre medido con el microscopio óptico en función del tiempo de depósito.

En la Tabla 3 se muestran los valores de velocidad de corrosión del recubrimiento de zinc y del recubrimiento ternario. La velocidad de corrosión del recubrimiento de zinc, medido en milésimas de pulgada por año (mpy) obtenido con un tiempo de 20, 40

y 60 min es 4.9, 6.7 y 8.8 veces más rápida, que la velocidad de corrosión del recubrimiento ternario.

Tabla 3. Espesor promedio del recubrimiento de zinc y de la aleación ternaria con sus respectivas velocidades de corrosión promedio obtenidas a diferentes tiempos.

| Tiempo (min) | Velocidad de corrosión (mpy) Recubrimiento ternario | Velocidad de corrosión (mpy) Recubrimiento cinc |
|--------------|---|---|
| 20,0 | 2,2 | 10,7 |
| 40,0 | 2,3 | 15,5 |
| 60,0 | 1,7 | 15,1 |

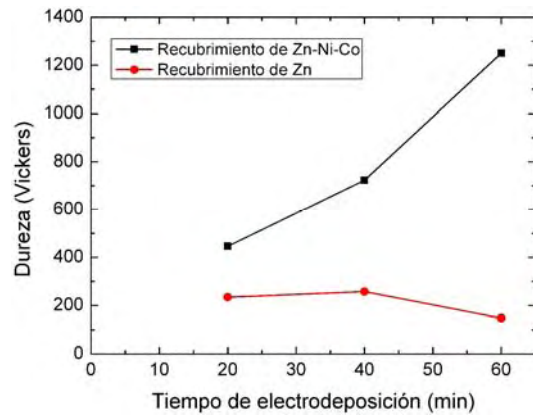


Figura 4. Dureza Vickers de los recubrimientos ternarios de zinc en función del tiempo de depósito: Carga 10gf.

Las curvas potenciodinámicas a 20, 40 y 60 min se muestran en la Figura 5. Las curvas a 20 y 40 min son muy similares, lo que refleja la uniformidad del recubrimiento ternario obtenida experimentalmente, la curva a 60 min presenta cierto desfase debido probablemente a las ligeras acumulaciones en el recubrimiento ternario, lo que podría mejorarse con la incorporación de aditivos.

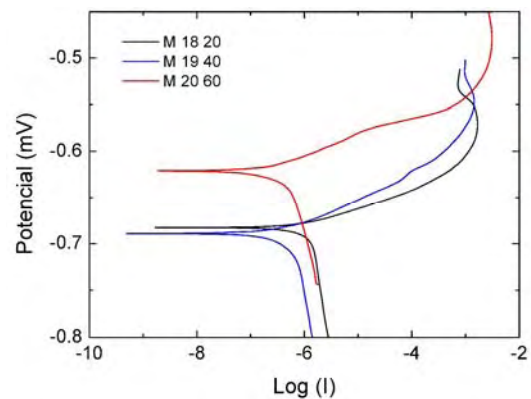


Figura 5. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos ternarios Zn-Ni-Co obtenidos a tiempos de 20, 40 y 60 min.

4. Conclusiones

Se logró mejorar la resistencia a la corrosión y dureza del acero de bajo carbono a través de una electrodeposición de una aleación ternaria Zn-Ni-Co obtenida a partir de una solución de sus respectivos cloruros, respecto al cinc.

El proceso propuesto es una alternativa de un proceso que sea más amigable al medio ambiente, respecto al proceso actual que se desarrolla en nuestro país basado en cianuros y cromo (+6).

5. Agradecimientos

Agradecemos a la Facultad de Ingeniería Química y Textil (Laboratorios N° 11, 21 y 23 A) de la Universidad Nacional de Ingeniería por el apoyo brindado a este proyecto. Al Laboratorio de Datación (Facultad de Ciencias de la UNI), de igual modo al Ing. Javier Gago del Instituto Peruano de Energía Nuclear IPEN por las micrografías de fuerza atómica.

6. Bibliografía

[1] Schlötter Max. Analysis Handbook. Analysis of plating solutions. Schlötter-Fabrik für Galvanotechnik, 4th edition; 1985.

[2] American Water Works Association. Water quality and treatment. A handbook of community water supplies. 5th Edition. New York: McGraw-Hill Inc.; 1999.

[3] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Chromium (Draft for Public Comment). Atlanta, U.S. Department of Public Health and Human Services. 2008.

[4] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Cyanide. Atlanta, U.S. Department of Public Health and Human Services. 2006.

[5] Rai D, Eary LE, Zachara JM. Sci. Total Environ. 1989; 86(1-2):15-23.

[6] Amaro R, Murillo M, Escalona A, Lucena R, Verdú R. Ciencia. 2005; 13(1): 78-84.

[7] Zayed AM, Terry N. Plant and Soil. 2003; 249(1):139-156.

[8] Vinogradov OS, Perelygin Yu. Russian Journal of Applied Chemistry. 2001; 74(3): 421-423.

[9] De Lima-Nieto P, Correia AN, Colares RP, Araujo WS. J. Braz. Chem. Soc. 2007; 18(6):1164-1175.

[10] Abou-Krishna MM, Ragh HM, Matter EA. Surface and Coatings Technology. 2008; 202(15):3739-3746.

[11] Albalat R, Gómez E, Müller C, Sarret M, Vallés E, Pregonas J. Journal of Applied Electrochemistry. 1990; 20(4):635-639.

[12] Short NR, Zhou S, Dennis JK. Surface and Coatings Technology. 1996; 79(1-3): 218-224.

[13] García E, Sarret M, Müller C, Ortega JA. Journal of the Electrochemical Society. 2002; 149(5):C284-C288.

[14] Mahieu J, De Wit K, De Cooman BC, De Boeck A. Journal of Materials Engineering and Performance. 1999; 8(5): 561-570.