

# CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TERNARIA ZN-NI-CO ELECTRODEPOSITADA EN MEDIO ÁCIDO Y SU PROPIEDAD ANTICORROSIVA

W. Reátegui R.<sup>1</sup> y J.L. Solís V.<sup>2, 3(\*)</sup>

## RESUMEN

La electrodeposición del recubrimiento de la aleación ternaria Zn-Ni-Co usando una solución que contiene cloruro de cinc ( $ZnCl_2$ ), cloruro de cobalto ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ), y cloruro de níquel ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ). 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 espectroscopia de absorción atómica. La velocidad de corrosión fue medida con un potenciostato 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  $Zn_{11}Ni_2$ .

**Palabras clave:** Electrodeposición ternaria Zn-Ni-Co, resistencia a la corrosión

## ABSTRACT

The ternary alloy Zn-Ni-Co coatings were electrodeposited using a solution that contains zinc chloride ( $ZnCl_2$ ), cobalt chloride ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) and nickel chloride ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ). The crystalline phase, the superficial morphology and microhardness of the obtained alloys was characterized by X ray diffraction (XRD), Atomic force microscopy (AFM) and microindentation testing, respectively. The chemical composition of the coating was measured by atomic absorption spectroscopy. The corrosion velocity was measured using a potentiostat by the technique resistance of the lineal polarization. We found that the obtained ternary alloys have better corrosion resistance and higher microhardness than the Zn coating. Under the study conditions, the electrodeposition of the ternary alloy coating is of anomalous type. The crystalline phase of the obtained alloy on to steel and copper is the phase  $Zn_{11}Ni_2$ .

**Keywords:** Electrodeposición ternaria Zn-Ni-Co, resistencia a la corrosión

## 1. INTRODUCCIÓN

El proceso electrolítico utilizado en el Perú para recubrir con cinc 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  $Cr_2(SO_4)_3$ , que generan múltiples problemas de orden ambiental<sup>[1-7]</sup>. 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 que tienen mejores propiedades mecánicas, químicas, y físicas<sup>[8-10]</sup>. Últimamente se han estudiado los recubrimientos de aleaciones de Zn, tales como Zn-Co, Zn-Ni, Zn-Fe y Zn-Ni-Co, y poseen mejores propiedades mecánicas y anticorrosivas que los recubrimientos de

1 Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú. [wreategui@uni.edu.pe](mailto:wreategui@uni.edu.pe)

2 Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú. [jsolis@uni.edu.pe](mailto:jsolis@uni.edu.pe)

3 Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú. [jsoli@ipen.gob.pe](mailto:jsoli@ipen.gob.pe)

cinc [11-14]. Es importante tener en cuenta que cuanto 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 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 sacrificial. 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 medio ambiente.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para el desarrollo experimental del proceso electrolítico, se utilizó tres soluciones acuosas basadas en cloruro de cinc ( $ZnCl_2$ ), 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.

Como cátodo se usó una lámina de acero común o cobre pulida, previamente se limpio el cátodo con alcohol etílico e inmediatamente se procedió a un desengrase electrolítico de uso 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 dígitos 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 pH de 3.5, temperatura de 55 °C y una densidad de corriente entre 0.4 y 0.8 A/dm<sup>2</sup>.

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

Muestra	ZnCl <sub>2</sub>	NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O
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
Volumen	0.5 l		
Temperatura	55 °C		
Agua desionizada	< 3µS/cm		
Ánodo	grafito		
Área catódica	0.25 dm <sup>2</sup>		
Área anódica	1 dm <sup>2</sup>		
Separación A/C	3 cm		
pH	3,5		

El análisis elemental de los recubrimientos se determinó mediante Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS) y Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (FRX). Para la medida de la composición elemental por AAS 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 Q.P. 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 $\alpha$  ( $\lambda=0.15045$  nm) a 30 kV y 20 mA. La morfología de los recubrimientos fue estudiada mediante microscopia 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 grf 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 potencióstato 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 mV/s, teniendo en cuenta -100mV con respecto al potencial de corrosión para la zona catódica y +200 mV con respecto del potencial de corrosión para la zona anódica.

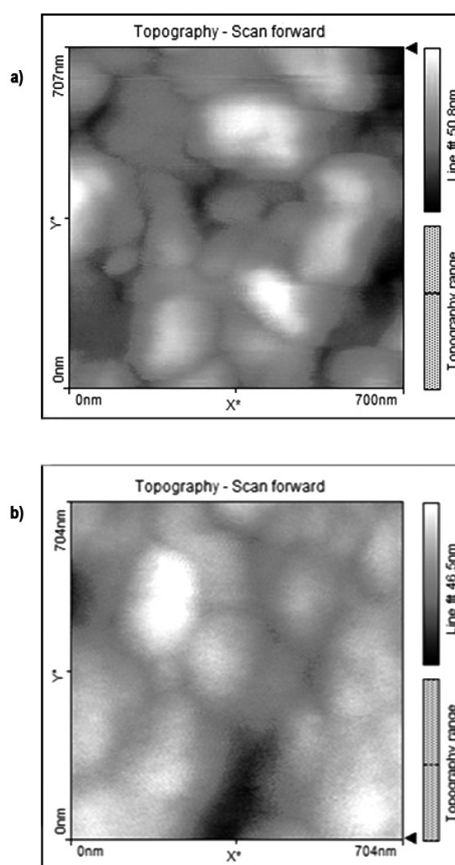
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 2 muestra los porcentajes promedios de los elementos Zn, Ni y Co, medidos en las soluciones precursoras 1, 2 y 3, y en sus respectivos recubrimientos obtenidos con una densidad de corriente de 0.8 A/dm<sup>2</sup>. 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 muestra el difractograma 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 del sustrato.



**Fig.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 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.

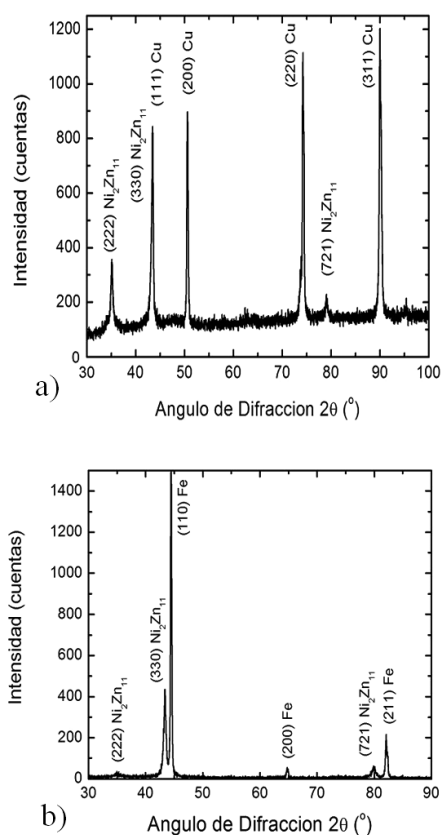


Fig. 2. Difractograma de rayos X (DRX) del recubrimiento obtenido a partir de la solución 3 sobre sustrato de cobre (a) y acero (b).

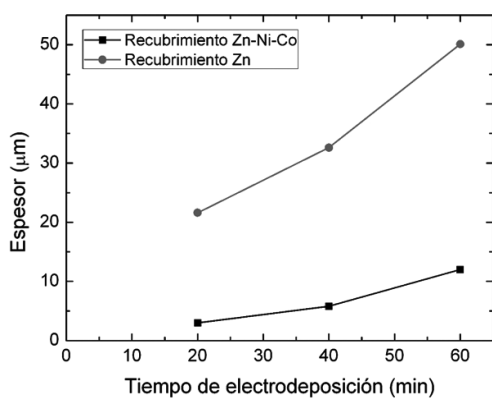


Fig. 3. Espesor del recubrimiento ternario de zinc obtenido a partir de la solución 3 sobre un sustrato de cobre medido con el microscopio óptico en función del tiempo de depósito.

En la Figura 4 se muestra los valores promedios de la dureza Vickers para el recubrimiento ternario medido con una carga de 10grf. 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.

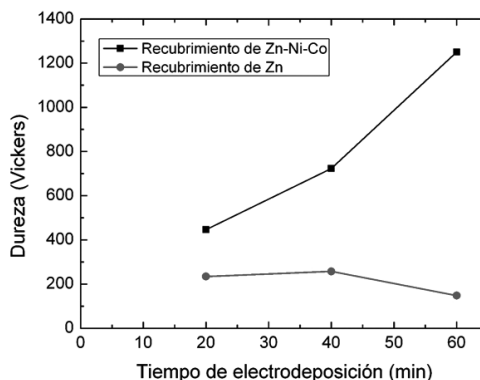


Fig. 4. Dureza Vickers de los recubrimientos ternarios de zinc en función del tiempo de depósito: Carga 10grf.

En la Tabla 3 se muestran los valores de velocidad de corrosión del recubrimiento de cinc y del recubrimiento ternario. La velocidad de corrosión (mpy) del recubrimiento de cinc 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 cinc 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	01/07/12	15.1

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.

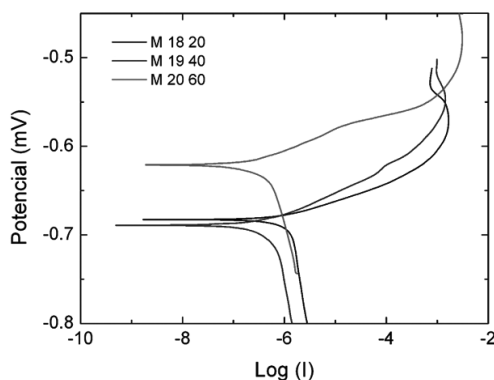


Figura 5. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos ternarios Zn-Ni-Co obtenidos a tiempos de 20, 40 y 60 min.

#### 4. CONCLUSIONES

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

#### 6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Schlötter Max, Analysis Handbook "Analysis of Plating Solutions", SCHLÖTTER- Fabrik für Galvanotechnik, 4<sup>th</sup> edition, 1985.

[2] American Water Works Association, Water Quality and Treatment, (Ed) R.D. Letterman, 5<sup>th</sup> edition, McGraw-Hill Inc, New York, EEUU, 1999.

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

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

[5] D. Rai, L.E. Eary, J.M. Zachara, Sci. Total Environ., 86(1-2) (1989) 15-23.

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

[7] A. M. Zayed & N. Terry, Plant and Soil, 249(1) (2003) 139-156.

[8] O.S Vinogradov, Yu P. Perelygin, Russian J. Applied chem., 74(3) (2001) 421-423.

[9] P. De Lima-Nieto, A.N. Correia, R.P. Colares, W.S. Araujo, J. Braz. Chem. Soc., 18(6) (2007) 1164-1175.

[10] M.M. Abou-Krishna, H.M. Ragh, E.A. Matter, Surface and Coatings Technol., 202(15) (2008) 3739-3746.

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

[12] N.R. Short, S. Zhou, J.K. Dennis, Surface and Coatings Technology, 79(1-3) (1996) 218-224.

[13] E. García, M. Sarret, C. Müller, J.A. Ortega, J. Electrochem. Soc., 149(5) (2002) C284-C288.

[14] J. Mahieu, K. de Wit, B.C. de Cooman, A. De Boeck, J. Materials Eng. and Performance, 8(5) (1999) 561-570.