

**ESTUDIO MORFOLÓGICO, ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO
CORROSIVO DE LA ALEACIÓN Fe-Co-W OBTENIDA POR
ELECTRODEPOSICIÓN**

MARÍA CAMILA CAJICÁ RUSINKE

DIEGO OSWALDO PRADA CARVAJAL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**ESTUDIO MORFOLÓGICO, ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO
CORROSIVO DE LA ALEACIÓN Fe-Co-W OBTENIDA POR
ELECTRODEPOSICIÓN**

MARÍA CAMILA CAJICÁ RUSINKE

DIEGO OSWALDO PRADA CARVAJAL

Trabajo de grado realizado en la Universidad Estatal de Campinas presentado como
requisito para obtener el título de:

Ingeniero Químico

Directores:

Dr. DIONISIO LAVERDE CATAÑO

Ingeniero Químico

Ph.D. DARÍO Y. PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico

Codirector:

Dr. AMBROSIO FLORENCIO DE ALMEIDA NETO

Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIA

En memoria de Angie Daniela, por iluminar mi camino.

A Dios por bendecirme cada instante de mi vida,

A mis padres, por su amor, apoyo y paciencia,

A mis hermanas, por su motivación,

A Diego por su incondicional amor,

A Janett y Álvaro,

Dedico.

María Camila Cajicá Rusinke

DEDICATORIA

En memoria de mi abuela, Leonilde,

A mis padres, Janett y Oswaldo,

A mis hermanos, Silvia y Daniel,

A mi abuelo, Álvaro,

A María Camila,

Dedico.

Diego Oswaldo Prada Carvajal

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos fuerza, salud y coraje para superar todos los desafíos presentados durante el camino.

A nuestras familias, por el amor y apoyo incondicional en todas las etapas de nuestra vida.

Al profesor Dionisio Laverde por la orientación dada en todas las fases de ejecución de este proyecto y las enseñanzas durante el curso de pregrado.

Al profesor Darío Y. Peña por todo el apoyo brindado, por su calidad humana, por instruirnos y guiarnos a realizar este proyecto.

Al profesor Ambrosio F. Almeida Neto de la UNICAMP, por la oportunidad de pertenecer a su equipo de investigación de tan prestigiosa universidad y por creer en nuestras capacidades para alcanzar las metas propuestas.

A nuestra querida amiga y colega de laboratorio Mariana Porto, por todo el apoyo, paciencia y ayuda durante el desarrollo de este trabajo.

A nuestros queridos y grandes amigos Iván Gómez y Oscar Sierra, por la motivación y contribución en todas las etapas de nuestra formación profesional.

A la Universidad Estatal de Campinas y todos los profesores de la Facultad de Ingeniería Química por la inmensa contribución en nuestra formación profesional recibida durante nuestra estadía en Brasil.

Al Laboratorio de Procesos Electroquímicos y Anticorrosión (LabPEA) de la UNICAMP, por el espacio cedido para la realización de los experimentos. Al Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración (LRAC) de la UNICAMP, por la realización de las técnicas de caracterización.

“El éxito no se obtiene por combustión espontánea.

Es preciso encender el fuego de uno mismo”

(Reggie Leach)

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	21
1.1. CORROSIÓN	21
1.2. PROPIEDADES DEL TUNGSTENO	22
1.3. ELECTRODEPOSICIÓN.....	22
1.4. TIPOS DE DEPOSICIÓN	23
1.4.1. Deposición normal.....	23
1.4.2. Deposición anormal	24
1.5. PARÁMETROS DEL BAÑO	24
1.5.1. Composición del Baño.....	24
1.5.2. Efectos del pH.....	24
1.5.3. Efectos de la Temperatura	25
1.5.4. Efectos de la Densidad de Corriente.....	25
1.5.5. Efectos de la Agitación Mecánica	26
1.5.6. Preparación del sustrato.....	26
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	27
2.1. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE COBRE	27
2.1.1. Tratamiento Mecánico	27
2.1.2. Tratamiento Químico.....	27

2.2. PREPARACIÓN DE BAÑO ELECTROLÍTICO.....	28
2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	29
2.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN Fe-Co-W	30
2.4.1. Eficiencia de corriente catódica.....	31
2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	31
2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)	31
2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	31
2.6. ENSAYOS DE CORROSIÓN	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS	33
3.2. ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE CATÓDICA.....	35
3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL.....	36
3.3.1. Difracción de Rayos X.....	36
3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido	38
3.3.3. Análisis superficial Mapping.....	39
3.4. CONDICIONES ÓPTIMAS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN.....	40
3.4. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE	47
3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	48
3.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	48
3. CONCLUSIONES.....	51
4. RECOMENDACIONES	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
BIBLIOGRAFÍA	58
ANEXOS	61

TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición del baño electrolítico de la aleación Fe-Co-W	28
Tabla 2. Niveles reales y codificados de las variables del diseño factorial 2^2	30
Tabla 3. Matriz del diseño experimental factorial 2^2	35
Tabla 4. Matriz experimental del diseño factorial 2^2	41
Tabla 5. Resultados del análisis ANOVA para el potencial de corrosión.	42
Tabla 6. Resultados del análisis ANOVA para la resistencia a la polarización.....	44
Tabla 7. Resultados del análisis ANOVA para la corriente de corrosión.	46
Tabla 8. Datos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas.....	50

FIGURAS

Pág.

Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología utilizada.	27
Figura 2. Sustratos de cobre antes y después de los tratamientos mecánico y químico.	28
Figura 3. Representación gráfica de la celda electroquímica.	31
Figura 4. Diagrama de distribución de especies químicas de Fe en función del pH.	33
Figura 5. Diagrama de distribución de especies químicas de Co en función del pH.	34
Figura 6. Diagrama de distribución de especies químicas de W en función del pH.	34
Figura 7. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la eficiencia de corriente catódica.	36
Figura 8. Difractogramas de Rayos X de las placas de cobre con recubrimiento de Fe-Co-W, obtenidas por electrodeposición.	37
Figura 9. Microscopia electrónica de barrido con ampliación de 5.00 K X de la aleación Fe-Co-W a condiciones (a) densidad de corriente 10 mA/cm^2 y temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) densidad de corriente 50 mA/cm^2 y temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$	39
Figura 10. Distribución Mapping de tungsteno en la superficie de la aleación Fe-Co-W a condiciones (a) densidad de corriente 10 mA/cm^2 y temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) densidad de corriente 50 mA/cm^2 y temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$	40
Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.1M para placas de cobre con recubrimiento de Fe-Co-W.	40
Figura 12. Superficie de respuesta del efecto de densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta el potencial de corrosión.	42
Figura 13. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para el potencial de corrosión.	43
Figura 14. Superficie de respuesta del efecto de densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta la resistencia a la polarización.	44

Figura 15. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la resistencia a la polarización.	45
Figura 16. Superficie de respuesta del efecto de densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta la corriente de corrosión.	46
Figura 17. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la corriente de corrosión.	47
Figura 18. Curva de polarización potenciodinámica de la aleación Co-W (densidad de corriente 20 mA/cm^2 , temperatura $70 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 9.5 y agitación mecánica 90 rpm) [39]; y curva de polarización potenciodinámica de la aleación Fe-Co-W (densidad de corriente 50 mA/cm^2 , temperatura $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 7.0 y agitación mecánica 30 rpm).....	49

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Cálculo de las masas de cada componente del baño electrolítico.	61
ANEXO B. Fundamentos teóricos para el cálculo de la eficiencia de corriente.	61
ANEXO C. Curvas de polarización de Tafel	63
ANEXO D. Resistencia a la polarización lineal.	65
ANEXO E. Resultados EDX de las partículas Fe-Co-W	67
ANEXO F. Imágenes obtenidas por SEM.	68
ANEXO G. Distribución Mapping de Fe-Co-W en la superficie de la aleación.	70

NOTACIONES

ANOVA = Análisis de varianza

DRX = Difracción de Rayos X

EDX = Energía Dispersiva de Rayos X

FEQ = Facultad de Ingeniería Química

LabPEA = Laboratorio de Procesos Electroquímicos y Anticorrosión

LRAC = Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración

MSR = Metodología de Superficies de Respuesta

PIB = Producto Interno Bruto

SEM = Microscopia Electrónica de Barrido

UNICAMP = Universidad Estatal de Campinas

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ángulo de fase	Adimensional
A_T	Área total expuesta a deposición	[cm ²]
R^2	Coefficiente de regresión lineal	Adimensional
M	Concentración molar	[mol/L]
F	Constante de Faraday	[C/mol]
a,b	Constantes de Tafel	Adimensional
R	Constante universal de los gases	[atm.L/mol.K]
I_{Corr}	Corriente de corrosión	[A/cm ²]
I	Densidad de corriente eléctrica	[A/cm ²]
E_c	Eficiencia de corriente catódica	Adimensional
s	Espesor del recubrimiento	[μm]
m_M	Masa del metal depositado sobre el sustrato	[g]
M_M	Masa molecular	[g/mol]
η	Polarización	[Ω]
E_{Corr}	Potencial de corrosión	[V]
p	Probabilidad estadística	Adimensional
F	Prueba de Fisher	Adimensional
R_p	Resistencia a la polarización	[$\Omega\cdot\text{cm}^2$]
T	Temperatura	[°C]
t	Tiempo de exposición	[s]
V	Volumen	[mL]

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO MORFOLÓGICO, ESTRUCTURAL Y COMPORTAMIENTO CORROSIVO DE LA ALEACIÓN Fe-Co-W OBTENIDA POR ELECTRODEPOSICIÓN*

AUTORES: MARIA CAMILA CAJICA RUSINKE, DIEGO OSWALDO PRADA CARVAJAL**

PALABRAS CLAVE: Electrodeposición, corrosión, Fe-Co-W, densidad de corriente, temperatura.

DESCRIPCION: La corrosión es un fenómeno natural que deteriora un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Una forma de mitigar o retardar el efecto de la corrosión en materiales metálicos ha sido el desarrollo de recubrimientos metálicos. La deposición de aleaciones de tungsteno con uno o más metales del grupo del hierro proporciona alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas.

En el presente trabajo, la aleación ternaria Fe-Co-W fue electrodepositada, variando la densidad de corriente catódica aplicada ($10-50 \text{ mA/cm}^2$) y su temperatura de deposición ($20-60 \text{ }^\circ\text{C}$). Los recubrimientos fueron caracterizados estructural y morfológicamente, gracias a estudios de espectroscopia de energía dispersa (EDX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y difracción de Rayos X (DRX). Finalmente, los parámetros operacionales en relación a la eficiencia de corriente catódica y resistencia a la corrosión fueron optimizados. Un diseño factorial 2^2 fue correctamente empleado para el análisis experimental de los resultados.

Se observó que el deposito obtenido a condiciones de 50 mA/cm^2 de densidad de corriente, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, 30 rpm de rotación catódica y pH de 7.0, presentó una estructura amorfa y mostró una buena adherencia, alta resistencia a la corrosión y la presencia de pequeños nódulos en la superficie. Los ensayos de corrosión verificaron que la aleación Fe-Co-W tenía una mejor resistencia a la corrosión que la aleación amorfa Co-W electrodepositada de manera similar.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Dionisio Laverde Cataño, Ingeniero Químico. Ph.D. Darío Peña Ballesteros, Ingeniero Metalúrgico. Codirector: Dr. Ambrosio Florencio de Almeida Neto, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: MORPHOLOGICAL, STRUCTURAL STUDY AND CORROSION BEHAVIOR OF Fe-Co-W ALLOY OBTAINED BY ELECTRODEPOSITION*

AUTHORS: MARIA CAMILA CAJICA RUSINKE, DIEGO OSWALDO PRADA CARVAJAL**

KEYWORDS: Electrodeposition, corrosion, Fe-Co-W, current density, temperature.

DESCRIPTION: Corrosion is a natural phenomenon that deteriorates a material as a result of an electrochemical attack by their environment. One way to mitigate or delay the effects of corrosion in metallic materials has been the development of metallic coatings. Deposition of tungsten alloys with one or more metals of the iron group provides high corrosion resistance and good mechanical properties.

In this paper, a Fe-Co-W ternary alloy was electrodeposited varying the applied cathodic current density (10-50 mA/cm²) and deposition temperature (20-60 °C). The coatings were structurally and morphologically characterized by studies of energy dispersive spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Finally, the operational parameters regarding cathodic current efficiency and corrosion resistance were optimized. A factorial design 2² was adequately employed for experimental design analysis of the results.

The deposited obtained under conditions 50 mA/cm² current density, 60 °C temperature, 30 rpm cathode rotation and 7.0 had an amorphous character and showed good adherence, high corrosion resistance and presence of nodules on its surface. Electrochemical corrosion tests verified that the Fe-Co-W alloy had better corrosion resistance than similarly electrodeposited Co-W amorphous alloy.

*Degree work

**Physical-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Dr. Dionisio Laverde Cataño, Chemical Engineer. Ph.D. Darío Peña Ballesteros, Metallurgical Engineer. Codirector: Dr. Ambrosio Florencio de Almeida Neto, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

La corrosión es considerada un fenómeno natural que ocurre espontáneamente, definido como el ataque destructivo de un metal por reacción química o electroquímica con su ambiente, produciendo alteraciones perjudiciales e indeseables. El producto de la corrosión es un elemento diferente del material original que afecta propiedades esenciales, tales como la resistencia mecánica, la elasticidad, la ductilidad, entre otras [1].

Este problema es de carácter mundial, ya que los costos traducidos en pérdidas debido a la corrosión oscilan alrededor de la cifra del 3% del PIB, tornándose un factor de gran importancia a ser considerado. Por este motivo, el desarrollo de materiales avanzados que permitan mitigar o retardar el efecto de la corrosión se ha convertido en una necesidad. Estos materiales se pueden obtener mediante revestimientos metálicos por técnicas de metalización, deposición en fase vapor, reducción química, electrodeposición y demás. [2,3].

Actualmente uno de los procesos más utilizados para la obtención de revestimientos metálicos es la electrodeposición, también conocida como galvanoplastia, pues este método permite el control de los parámetros más importantes de los depósitos, como composición química, composición de fases, microestructura y espesor. Esta técnica es aplicada sobre una superficie que puede o no ser conductora, por medio de corriente eléctrica; obteniéndose recubrimientos que proporcionan mejoras en algunas propiedades tales como dureza, resistencia a la corrosión, cualidades estéticas, ductilidad, etc. [4,5].

El presente trabajo fue de carácter experimental, cuyo objetivo general fue analizar el efecto de los parámetros del baño (densidad de corriente y temperatura), en cuanto a la morfología, estructura y resistencia a la corrosión del recubrimiento electrodepositado Fe-Co-W; mediante la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Los objetivos específicos fueron, obtener una aleación de buena calidad, determinar la eficiencia de corriente catódica mediante un análisis Químico por energía Dispersa de Rayos X (EDX) y medir la resistencia a la corrosión por medio de ensayos de polarización potenciodinámica lineal.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1. CORROSIÓN

La corrosión puede ser definida como: “La deterioración o degradación de un material por la interacción química o electroquímica con su medio ambiente”, donde parte de la superficie del sustrato, sujeto a la corrosión es oxidado y transferido del estado sólido a otro estado diferente, acompañado por la reducción simultánea de algún componente del medio corrosivo. La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo donde existe una zona anódica (sufre corrosión), una zona catódica (protegida) y un electrolito, además de una fuente eléctrica entre ánodo y cátodo [1].

Los procesos corrosivos se refieren a reacciones de oxidación de los metales; es decir, el metal reacciona como reductor, cediendo electrones que son recibidos por el agente oxidante que se encuentra en el medio corrosivo. Sin embargo, este proceso no se limita únicamente en los materiales metálicos, existen formas de corrosión en materiales como concreto, polímeros y madera.

Por ser generalmente una reacción superficial, se supone que puede ser controlada por las propiedades del producto de corrosión. El compuesto metálico formado puede favorecer la protección del material metálico, ya que puede reaccionar como una barrera entre el medio corrosivo y el metal, disminuyendo la velocidad de corrosión del material. Este fenómeno es observado frecuentemente en reacciones entre metales y medios gaseosos.

Para mantener los metales protegidos contra la corrosión o minimizar los efectos de este fenómeno, existe la necesidad de adicionar cierta cantidad de energía, la cual puede ser aplicada de las siguientes formas: protección catódica o anódica, revestimientos protectores e inhibidores de corrosión [3]. Sin embargo, considerando la dificultad actual para la obtención de energía es de gran importancia prever y combatir la corrosión como una forma de ahorrar energía.

1.2. PROPIEDADES DEL TUNGSTENO

Actualmente existe un gran interés en la aplicación de aleaciones de tungsteno debido a sus características de composición y estructura. Este metal es no tóxico a ambientes acuáticos, no cancerígeno, bajo coeficiente de dilatación térmico ($4.3 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), alta conductividad térmica ($0.487 \text{ cal/cm}\cdot^\circ\text{C}$), es uno de los metales más densos (19.3 g/cm^3), posee alto punto de fusión ($3.410 \text{ }^\circ\text{C}$), lo que torna imposible depositarlo térmicamente sobre una superficie de cualquier metal. El tungsteno tiene excelentes propiedades mecánicas, capaz de conservar su dureza a temperaturas altas, alta resistencia a la tracción (410 Kg/mm^2) y es resistente a la corrosión [1].

Los trabajos más recientes de aplicación de aleaciones conteniendo tungsteno incluyen la electrodeposición de este metal con uno o más metales del grupo del hierro, formando aleaciones binarias, ternarias y cuaternarias; pues el tungsteno no se depositará por el mismo en soluciones acuosas, pero será codepositado como una aleación, junto con metales del grupo del hierro [6]. Esta electrodeposición es clasificada por Brenner [7], como codeposición inducida.

1.3. ELECTRODEPOSICIÓN

El proceso de electrodeposición de metales y aleaciones es, principalmente, una reacción electroquímica que ocurre en la zona catódica de una celda electrolítica para formar una fina capa de determinado metal en la superficie del sustrato [8]. Esta técnica se fundamenta teóricamente en la Ley de Ohm y las Leyes de Faraday. La reacción electroquímica consiste en la transferencia de electrones entre dos semireacciones de óxido reducción y la disminución de ciertos componentes presentes en el electrolito se da a medida del flujo de corriente eléctrica por la solución electrolítica, por lo tanto, una reacción electroquímica se da exclusivamente en la interfase electrodo-electrolito [9].

La electrodeposición está relacionada con parámetros termodinámicos, cinéticos y electroquímicos; el control de medidas experimentales como: la temperatura de la solución, la densidad de corriente aplicada, el pH y la composición de la solución electrolítica, favorecen el estudio de las propiedades físicoquímicas de los recubrimientos metálicos, ya

que estas variables ejercen influencia directa sobre el revestimiento y están relacionadas entre sí, de tal forma que si una de ella es modificada, habrá alteraciones sobre las demás [10].

1.4. TIPOS DE DEPOSICIÓN

Los tipos de deposición de aleaciones son clasificados fenomenológicamente por Brenner [7], quien los divide en deposiciones normales y anormales, así:

1.4.1. Deposición normal

En este tipo de deposición la formación del recubrimiento es el esperado en función de los potenciales de equilibrio de los componentes.

- Codeposición equilibrada: Se observa en aleaciones metálicas formadas por componentes que poseen potenciales de equilibrio similares. Ocurre a partir de una solución que se encuentra en equilibrio con los metales electrodepositados, es decir, la relación de los iones metálicos en el baño electrolítico es igual a la de los metales electrodepositados [7].
- Codeposición regular: Es controlada por la difusión de los iones en todas las especies [7]. Con la ayuda de la teoría de la difusión, es posible prever los efectos de las variables de deposición sobre la composición del depósito. El porcentaje de los metales más nobles en el depósito aumenta directamente con aquellos factores que incrementan el contenido del ion metálico en la capa de difusión catódica, como el aumento de la concentración total del metal en el baño, la disminución de la densidad de corriente, la elevación de la temperatura del baño y el aumento de la agitación mecánica del proceso de electrodeposición. Se observa en aleaciones metálicas con componentes que poseen potenciales de equilibrio distanciados y generalmente en baños que contienen iones simples del metal [11].
- Codeposición irregular: Se caracteriza por ser controlada parcial o totalmente por la transferencia de electrones. El efecto de las variables de deposición sobre la composición del depósito es menor, comparado con la codeposición regular. Esta ocurrirá en soluciones que contienen iones complejos, probablemente, en sistemas donde los potenciales de equilibrio de los metales a ser depositados, sean afectados por la concentración de los agentes acomplejantes [11].

1.4.2. Deposición anormal

La deposición no es la esperada teniendo en cuenta los potenciales de equilibrio de los componentes.

- Codeposición inducida: Se caracteriza porque la deposición de un metal es catalizada por otro metal. Se presenta en aleaciones conteniendo metales como Mo, W, o Ge, que no pueden ser depositados por si solos [12,13]. Los metales que actúan como catalizadores son llamados metales inductores y generalmente pertenecen al grupo del hierro. En este tipo de deposición no es posible prever los efectos de las variables de deposición sobre la composición de la aleación electrodepositada [11].
- Codeposición anómala: El metal menos noble es depositado preferencialmente que el más noble [7]. Ocurre sólo bajo ciertas condiciones de operación. Generalmente se presenta en las aleaciones que contienen uno o más de los tres metales del grupo del hierro, es decir, Fe, Co, y Ni [14].

1.5. PARÁMETROS DEL BAÑO

1.5.1. Composición del Baño

La solución electrolítica está compuesta por sustancias que funcionan como agentes estabilizantes, por ejemplo, citrato de amonio (acomplejante) o sulfato de amonio (estabilizante), donde el citrato de amonio reacciona con el tungsteno o el cobalto y el sulfato de hierro, formando complejos estables que poseen potenciales de reducción próximos, ayudando en la electrodeposición de estos mismos.

La eficiencia de corriente catódica del tungsteno depende del agente inductor (complejos de metales del grupo del hierro) presentes en el electrolito, pues con la electrólisis de iones complejos inductores, estos mismos conducirán al electrólisis de los iones complejos de tungsteno, promoviendo su electrodeposición [15].

1.5.2. Efectos del pH

El pH en el proceso de electrodeposición afecta el potencial de la descarga del hidrógeno, la precipitación de las inclusiones básicas en el residuo y el grado de adsorción en la superficie.

Debido a la inviabilidad para predecir estos factores, no es posible pronosticar el mejor pH para una determinada electrodeposición, sino, realizar una aproximación por medio de diagramas de especies que posiblemente se formarán a partir de los complejos de los metales a ser depositados.

El hidrógeno puede ser liberado junto con los iones metálicos durante el proceso de electrólisis, el cual puede perjudicar además de la tasa de deposición y la eficiencia de corriente catódica, la estructura y las propiedades del recubrimiento, produciendo depósitos con nódulos, grietas y no homogéneos, entre otros defectos [16].

1.5.3. Efectos de la Temperatura

La temperatura del baño está relacionada con el cambio del potencial de equilibrio, polarización, concentración del metal en la capa de difusión y eficiencia de la corriente catódica; con el aumento de la temperatura, los potenciales de deposición de los metales se vuelven más nobles, porque disminuye la polarización. Ya sea que la deposición del metal más noble o menos noble sea favorecida, esta irá a depender de la deposición que presente mayor disminución de la polarización. Estos efectos son específicos, por lo tanto, el efecto de la temperatura, a través de la polarización, no se puede predecir sin medidas reales sobre los potenciales de deposición de cada uno de los metales. Un aumento de la temperatura incrementa la concentración del metal en la capa de difusión del cátodo, debido a que las tasas de difusión y convección aumentan con la temperatura [17].

1.5.4. Efectos de la Densidad de Corriente

La densidad de corriente en el proceso de electrodeposición puede ser analizada desde el punto de vista del control de difusión y el potencial del cátodo. Al producirse un aumento en la densidad de corriente, el potencial del cátodo se vuelve más negativo, por lo tanto, las condiciones o características de la deposición, se aproximan al metal menos noble en el depósito. De acuerdo con la teoría de difusión simple, la tasa de deposición de un metal posee un valor límite, que es determinado por la tasa en que los iones se transfieren a través de la capa de difusión en el cátodo; es decir, a un valor determinado de densidad de corriente, la tasa de deposición del metal más noble está más próxima de su valor límite comparado con

la del metal menos noble. Por lo tanto, si la densidad de corriente es aumentada, aumentará la tasa de deposición del metal noble [18].

1.5.5. Efectos de la Agitación Mecánica

La agitación mecánica del baño, implementada en forma de rotación catódica, afecta directamente la composición del recubrimiento de forma similar a un aumento en la concentración del metal en el baño, ya que compensa la pérdida de cationes alrededor de la placa de sustrato (cátodo), proporcionando una acción netamente mecánica. Es decir, no afecta las propiedades electroquímicas del baño o el proceso de deposición. Por lo tanto, el efecto de la agitación tiene mayor influencia sobre la composición del recubrimiento que la densidad o la temperatura.

Generalmente un aumento en la agitación mecánica provoca una mayor deposición del metal más noble en la aleación, compensando el efecto de aumentar la densidad de corriente; es decir, la agitación permite el uso de mayores densidades de corriente, aunque tiende a favorecer la formación de recubrimientos gruesos debido a la adherencia de residuos e impurezas contenidas en el baño electrolítico [16].

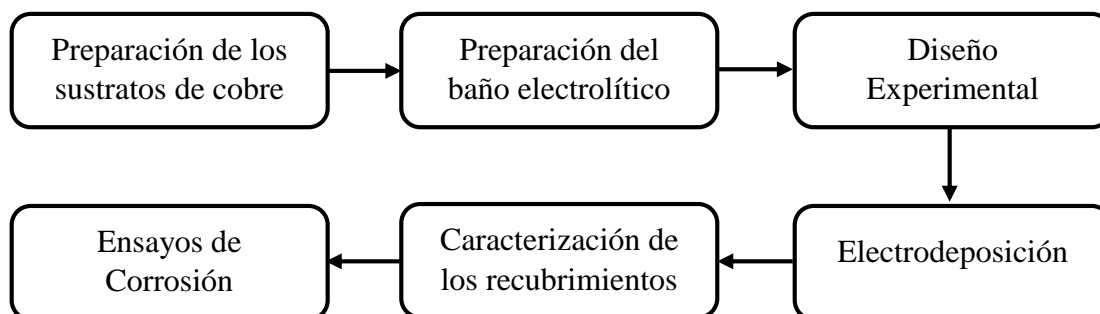
1.5.6. Preparación del sustrato

Es importante una correcta preparación del sustrato sobre el cual se desea realizar la electrodeposición para obtener recubrimientos adherentes, compactos y homogéneos; ya que la presencia de impurezas sobre el sustrato puede perjudicar el recubrimiento. Inicialmente la superficie del sustrato debe estar perfectamente limpia, a continuación, se procede a la eliminación de sustancias orgánicas por solventes orgánicos (derivados del petróleo, hidrocarburos clorados e hidrocarburos aromáticos), detergentes o soluciones alcalinas (soluciones acuosas de NaOH). Sin embargo, después de la limpieza aún permanece una capa de óxido de metal, que puede ser retirada por abrasión mecánica o por ataque químico con soluciones ácidas. Finalmente, el sustrato debe ser ligeramente pulido con el fin de obtener una superficie lisa y uniforme [19].

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La metodología realizada en esta investigación se muestra a continuación:

Figura 1. Diagrama de bloques de la metodología utilizada.



2.1. PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE COBRE

El electrodo de trabajo utilizado fue un sustrato de cobre de forma cuadrada de dimensiones 2 cm x 2 cm con área superficial de 8 cm² y un mango del mismo material por donde la placa fue acoplada al electrodo rotatorio para el proceso de electrodeposición (Ver Figura 2). Este proceso de preparación se dividió en dos etapas:

2.1.1. Tratamiento Mecánico

Consistió en el pulimento de la superficie metálica con lijas de granulometría 320 y 420, con el objetivo de nivelar y retirar el óxido presente en la superficie.

2.1.2. Tratamiento Químico

Se sumergió el electrodo en una solución de 10% de NaOH, para eliminar grasa y superficies orgánicas solubles; se lavó con agua destilada y posteriormente se sumergió en solución con 1% de H₂SO₄, con el fin de activar la superficie para el proceso de electrodeposición. Finalmente, fue lavado nuevamente y secado en estufa.

Figura 2. Sustratos de cobre antes y después de los tratamientos mecánico y químico.



2.2. PREPARACIÓN DE BAÑO ELECTROLÍTICO

Para la preparación del baño electrolítico se emplearon reactivos con elevado grado de pureza, utilizando agua destilada y desionizada. La composición del baño electrolítico de la aleación Fe-Co-W se seleccionó con base en trabajos y experimentos anteriores [3,20]. Se utilizaron los siguientes reactivos: sulfato de hierro, sulfato de cobalto, tungstato de sodio, sulfato de amonio, citrato de amonio, bórax y dodecilsulfato de sodio. La Tabla 1 muestra los valores de concentración utilizados para cada reactivo y su respectiva función.

Tabla 1. Composición del baño electrolítico de la aleación Fe-Co-W

Componente	Función	Concentración (mol/L)
Sulfato de hierro (heptahidratado)	Fuente de Fe	0,009
Sulfato de cobalto (heptahidratado)	Fuente de Co	0,05
Tungstato de sodio (dihidratado)	Fuente de W	0,05
Sulfato de amonio	Estabilizador	0,01
Citrato de amonio	Acomplejante	0,25
Bórax (decahidratado)	Amorfizante	$3,75 \cdot 10^{-2}$

Varios trabajos [21,22,23] han afirmado que la adición de amoníaco además de producir complejos e influir en la composición de la aleación depositada, mejora la eficiencia de corriente catódica. También se añadió ácido bórico, ya que se ha demostrado que adicionar pequeñas cantidades de boro al baño influye en la producción de recubrimientos con estructura amorfa [24].

Los baños electrolíticos se prepararon combinando todos los productos químicos en un matraz volumétrico de 500 mL, añadiendo agua desionizada hasta alcanzar el volumen de 500 mL.

El pH de la solución se definió a partir de los diagramas de distribución de especies químicas (Ver Figuras 4, 5 y 6), utilizando el software Hydra y Medusa [25]. Todos los baños se realizaron a aproximadamente pH 7.0. Para ajustar el pH se adicionó NH_4OH a 0.1 mol/L al baño electrolítico. Los valores de pH fueron medidos en un pH-metro de marca QUIMIS.

2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL

La aplicación de un buen diseño experimental ayuda a determinar qué variables pueden ser manipuladas a determinadas condiciones para obtener resultados más confiables y significativos. Sin embargo, es necesario establecer las variables de entrada (factores) y las respuestas de interés para el sistema que se desea estudiar; seleccionadas las variables más importantes, el próximo paso es evaluar cuantitativamente su influencia sobre la respuesta de interés y sus posibles interacciones.

El diseño experimental proporciona un modelo matemático apropiado para describir cierto fenómeno, utilizando un mínimo de experimentos. Cuando el objetivo del experimentador es optimizar el sistema, se debe recurrir al uso de técnicas de optimización como la Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), que permite conocer el funcionamiento de un sistema y encontrar las condiciones óptimas de operación, mejorando los resultados en cuanto a tiempo, eficiencia, productividad, calidad y/o costo [26].

Para ejecutar un diseño factorial es necesario especificar los niveles en que cada factor se estudiará; así, el diseño puede ser de tipo 2^k , 3^k , etc., dependiendo del número de factores (k) y de niveles (base de los exponentes). Este método, además de simplificar el proceso y abaratar el costo de investigación, permite realizar todas las combinaciones posibles de los niveles de las variables (factores) [27].

2.3.1. Diseño Factorial 2²

Se utilizó un diseño experimental 2² para evaluar el proceso de electrodeposición de la aleación Fe-Co-W en el sustrato de cobre, analizando cuantitativamente la influencia de las variables de entrada (densidad de corriente y temperatura del baño) sobre la eficiencia de corriente catódica y la resistencia a la corrosión.

La Tabla 2 muestra las variables utilizadas en el diseño factorial donde cada variable independiente fue analizada para un nivel alto (+1) y un nivel bajo (-1). En total se realizaron siete experimentos con tres en el punto central, en orden aleatorio para evitar errores sistemáticos. Los experimentos del punto central fueron realizados con el objetivo de verificar la reproducibilidad del experimento; sin embargo, sólo uno de ellos fue incluido en la matriz y en el análisis estadístico, ya que no se justificaba económicamente realizar los análisis para las tres muestras. Para el análisis estadístico de los datos experimentales fue utilizado el software STATISTICA 7.0.

Tabla 2. Niveles reales y codificados de las variables del diseño factorial 2².

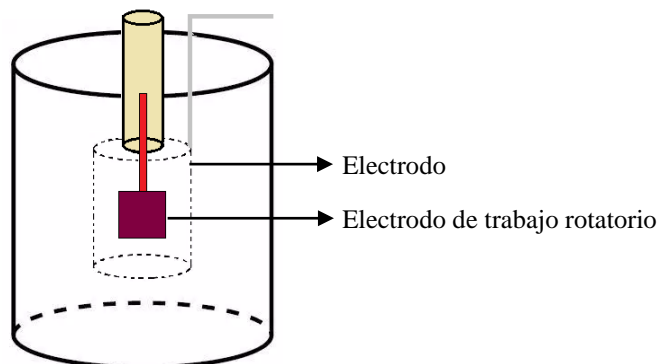
Variables	Nivel (-1)	Nivel (0)	Nivel (+1)
Densidad de corriente (mA/cm ²)	10	30	50
Temperatura (°C)	20	40	60

Los valores de cada variable utilizada fueron escogidos de acuerdo con resultados obtenidos en investigaciones anteriores [20,24,28].

2.4. ELECTRODEPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN Fe-Co-W

En los ensayos de electrodeposición se utilizó un electrodo rotatorio, un contraelectrodo de malla cilíndrica hueca de platino, un medidor de pH, un baño termostático para control de la temperatura y un potenciostato/galvanostato para el control de la diferencia del potencial eléctrico entre el electrodo de referencia y el contraelectrodo. Las electrodeposiciones se realizaron a pH 7.0, con agitación catódica de 30 rpm durante 60 minutos, la temperatura y corriente eléctrica se variaron entre (20 a 60 °C) y (10 a 50 mA/cm²), respectivamente. La Figura 3 muestra el esquema experimental utilizado en la electrodeposición de la aleación.

Figura 3. Representación gráfica de la celda electroquímica.



2.4.1. Eficiencia de corriente catódica

Es la relación entre el metal efectivamente depositado y el que debiera depositarse, de acuerdo con la cantidad de corriente total circulada en la celda electrolítica. Es decir, la grandeza que cuantifica la carga eléctrica utilizada en la formación del producto y la corriente eléctrica aplicada [29]. Se calculó por medio de la Ecuación 9 (Ver ANEXO B).

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

El objetivo del análisis superficial y la caracterización de los recubrimientos fue determinar su cristalinidad, topografía y posibles estiramientos metálicos. A continuación, se muestran los métodos utilizados para caracterizar los depósitos.

2.5.1. Difracción de Rayos X (DRX)

El análisis de las fases cristalinas se realizó por Difracción de Rayos X, se utilizó un difractor marca Philips, modelo X'PERT, con radiación $K\alpha$ de cobre, tensión de 40 Kv, corriente de 40 mA, longitud de onda de 1.52 Å, tamaño de paso de 0,02 y tiempo de 1 segundo, del Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Campinas (LRAC/FEQ/UNICAMP).

2.5.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio y caracterización superficial se realizó por medio de un microscopio electrónico de barrido marca LEO, modelo 440i, del Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Estatal de Campinas

(LRAC/FEQ/UNICAMP). Se obtuvieron micrográficas con ampliaciones de 50, 500, 1500 y 5000 veces.

2.6. ENSAYOS DE CORROSIÓN

Existen varios métodos experimentales de ensayos electroquímicos utilizados en la evaluación, control e investigación de la corrosión; entre los cuales tenemos, impedancia, extrapolación de las rectas de Tafel y la medida de la resistencia a la polarización, etc. Estos ensayos proporcionan informaciones sobre la velocidad de corrosión controlada por la transferencia de carga [4] (Ver ANEXO C y D).

Los ensayos se realizaron por medio de un potencióstato VersaSTAT 3 marca AMETEK conectado a un computador y con una tasa de barrido de $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Se utilizó una celda electroquímica compuesta por tres electrodos en solución acuosa 0,1M de NaCl a temperatura ambiente. El electrodo de referencia fue Ag/Ag₂Cl₂, un contraelectrodo de platino y el electrodo de trabajo de cobre revestido con la aleación Fe-Co-W.

Mediante la técnica de polarización potenciodinámica, se determinaron los potenciales de corrosión y la resistencia a la polarización de los recubrimientos.

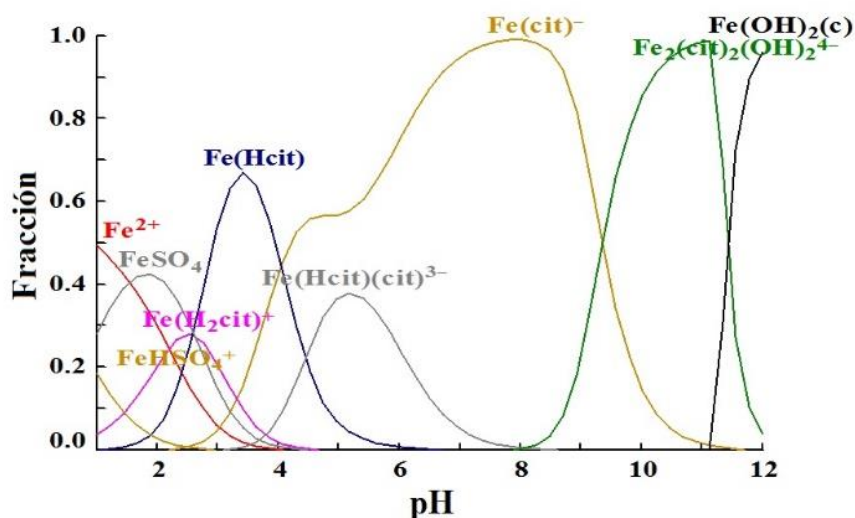
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES QUÍMICAS

El pH de los baños electrolíticos afecta el proceso de electrodeposición, pues determina las diferentes especies metálicas que pueden existir en la solución y la composición de los complejos de los metales a ser depositados. Estos complejos son dependientes de las condiciones de pH, concentración y fuerza iónica para su formación.

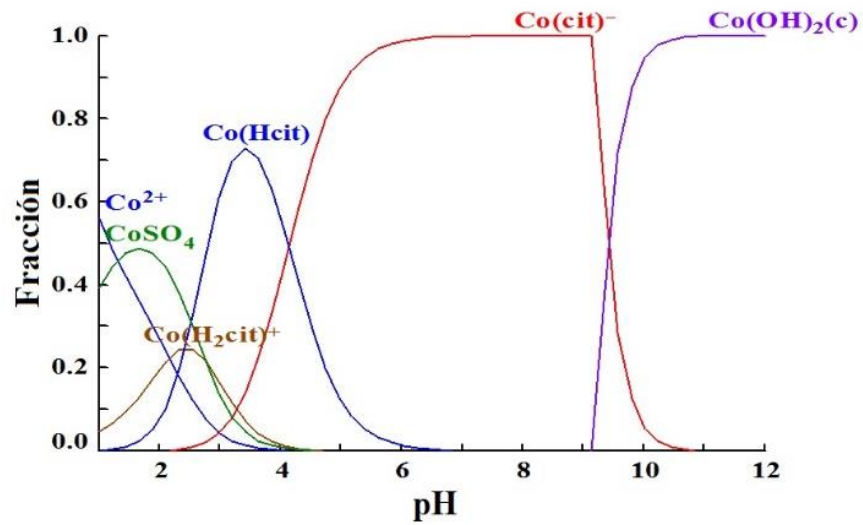
De acuerdo con el diagrama de distribución de especies mostrado en la Figura 4 que corresponde al compuesto Fe, es posible observar que las especies Fe^{2+} son acomplejadas por el citrato de amonio entre pH de 3 a 11, en la concentración de sulfato de hierro utilizada en el baño. La máxima fracción estable es alcanzada en torno a un pH de 8.

Figura 4. Diagrama de distribución de especies químicas de Fe en función del pH.



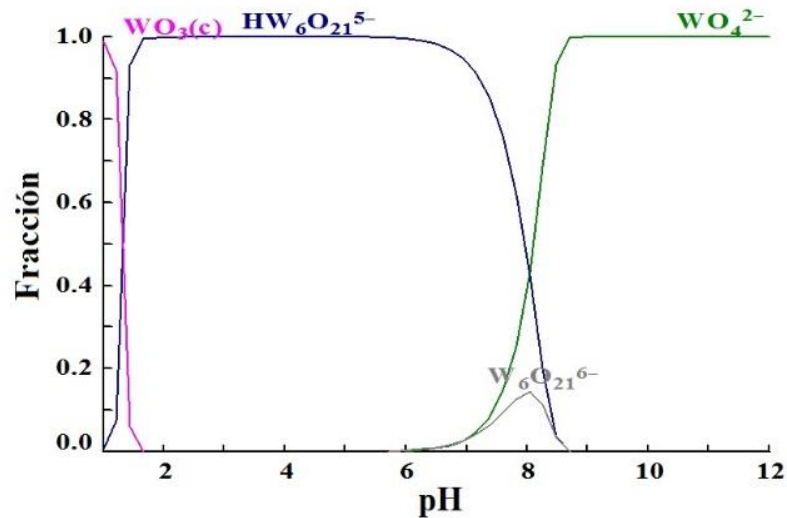
En el diagrama de distribución de especies químicas del cobalto mostrado en la Figura 5, se evidencia que la especie $\text{Co}(\text{cit})^-$ fue obtenida en un intervalo de pH entre 3 a 10. Sin embargo, se observa que existe un rango de alta fracción estable en pH desde 5 hasta 9.

Figura 5. Diagrama de distribución de especies químicas de Co en función del pH.



En la Figura 6, se muestra el diagrama de distribución de especies químicas del tungsteno que surgen en el intervalo de pH 5 a 8.

Figura 6. Diagrama de distribución de especies químicas de W en función del pH.



Con base en esos datos, fue posible determinar el pH ideal del baño electrolítico para la formación de la aleación Fe-Co-W, siendo este valor próximo a 7.0.

3.2. ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE CORRIENTE CATÓDICA

El cálculo de la eficiencia de corriente catódica se realizó a partir del análisis cuantitativo (EDX) de los metales presentes en el recubrimiento; conocida la composición en porcentaje de los metales Fe, Co y W, se calculó la cantidad de masa depositada en el sustrato.

La Tabla 3 muestra la matriz del diseño experimental 2^2 utilizado en el proceso de optimización de los parámetros operacionales del sistema de electrodeposición de la aleación Fe-Co-W, presentando las masas de cada metal, la eficiencia de corriente catódica y el espesor de cada recubrimiento.

Tabla 3. Matriz del diseño experimental factorial 2^2 .

Exp	Densidad de corriente	Temperatura	m_{Fe} (g)	m_{Co} (g)	m_W (g)	Ec (%)	s (μ m)
1	-1	-1	0,004	0,015	0,008	30,53	11
2	-1	+1	0,002	0,007	0,006	16,42	5
3	+1	-1	0,010	0,059	0,033	22,82	18
4	+1	+1	0,011	0,059	0,054	27,92	25
5	0	0	0,007	0,041	0,031	29,68	19

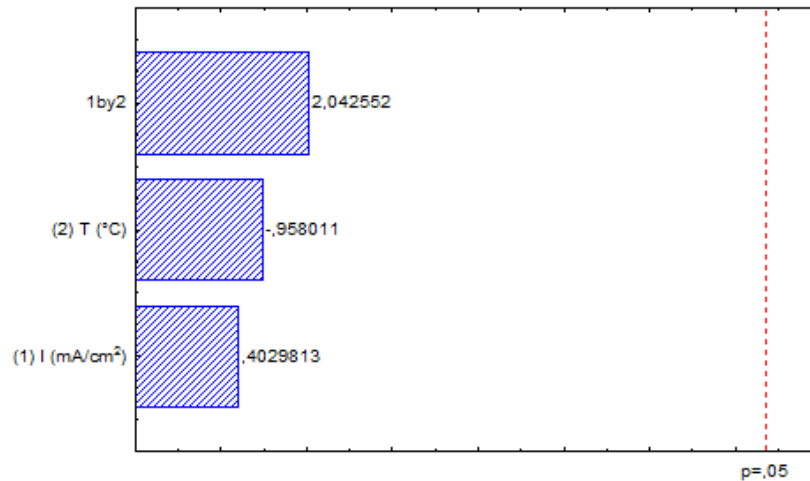
Se observa que en todos los experimentos la cantidad de cobalto presente, fue superior a la de hierro y tungsteno. Como se ha informado en varias investigaciones, el aumento de la densidad de corriente aplicada favorece la deposición del metal más noble (cobalto) e incrementa tanto el contenido de los metales depositados en el sustrato como el espesor del recubrimiento [30,31]. Además, altas densidades de corriente en el proceso favorecen la deposición de tungsteno como es reportado en los trabajos [32,33].

El valor de la eficiencia de corriente catódica fue similar en todos los experimentos y muy inferior al 100%, lo que indica la formación de subproductos por reacciones secundarias. El experimento realizado con densidad de corriente 10 mA/cm^2 y temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$ tuvo la mayor eficiencia de corriente, igual a 30,53%.

La Figura 7 presenta el diagrama de Pareto utilizado para determinar los efectos lineales principales sobre la eficiencia de corriente catódica. La magnitud de cada efecto es representada a través de las barras azules y la línea roja punteada corresponde al valor de

probabilidad $p = 0.05$, la cual indica qué tan grande debe ser el efecto para tener significado estadístico. Considerando que un valor de probabilidad del 95% es satisfactorio, es posible concluir que ninguna variable (densidad de corriente, temperatura de baño y su interacción) tiene significación estadística. Es decir, ninguna variable de entrada presentó mayor tendencia a influir en el proceso desde el punto de vista de eficiencia de corriente catódica.

Figura 7. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la eficiencia de corriente catódica.



3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL

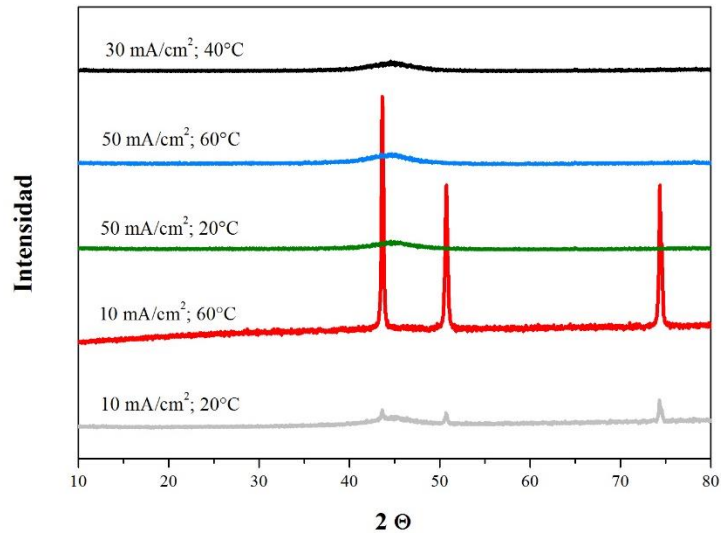
3.3.1. Difracción de Rayos X

El descubrimiento de nano-estructuras en los recubrimientos de tungsteno con otro metal, plantea la cuestión de cómo la deposición influye en la microestructura. Por ejemplo, el tiempo de migración de especies acomplejadas presentes en el sustrato podría ser un tema clave en la producción de recubrimientos nanocritalinos o amorfos [34].

Los recubrimientos de Fe-Co-W potenciostáticamente depositados a las condiciones de operación establecidas, se analizaron por DRX para identificar las fases y su composición, obteniéndose los perfiles de picos de la reflexión de Rayos X graficados como función de 2θ (Ver Figura 8).

El pico de mayor intensidad en todas las muestras localizado a 44, 65°, corresponde a la aleación depositada Fe-Co-W y los picos localizados a 52° y 75° corresponden al cobre, resultado similar obtenido en los trabajos de DELLA NOCE [20] y GURMEN [35].

Figura 8. Difractogramas de Rayos X de las placas de cobre con recubrimiento de Fe-Co-W, obtenidas por electrodeposición.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

De la intensidad y la posición de las señales DRX, se observa que la densidad de corriente es fundamental en la composición y en la estructura de fases de los recubrimientos. Se obtuvieron depósitos amorfos en la mayoría de experimentos, excepto el recubrimiento depositado a condiciones de densidad de corriente 10 mA/cm^2 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

El carácter amorfo de la aleación depositada es confirmado por los patrones de DRX con la presencia de un solo pico ancho y de baja intensidad, alrededor de $2\theta = 44,65^\circ$. Se añadió boro al baño en forma de Bórax, el cual produce una estructura amorfa y consecuentemente propiedades de interés tales como: dureza y alta resistencia a la corrosión. Un comportamiento similar fue observado por SANTANA [18] y ALLAHYARZADEH [36].

A condiciones de 10 mA/cm^2 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$, se obtuvo un depósito cristalino con picos angostos y de alta intensidad, pues a velocidades de deposición más lentas (densidad de corriente baja) la migración de complejos ternarios puede ocurrir para formar granos nanocristalinos [6].

Del estudio del pico cristalino más intenso y la similitud de los radios atómicos de los elementos presentes en la aleación, es posible inferir que existe la formación de una solución sólida sustitucional sin presencia de compuestos intermetálicos o segregados. Donde W y Fe se encuentran totalmente disueltos en la matriz Co, ya que es el compuesto mayoritario en la aleación, confirmado por análisis EDX.

3.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido

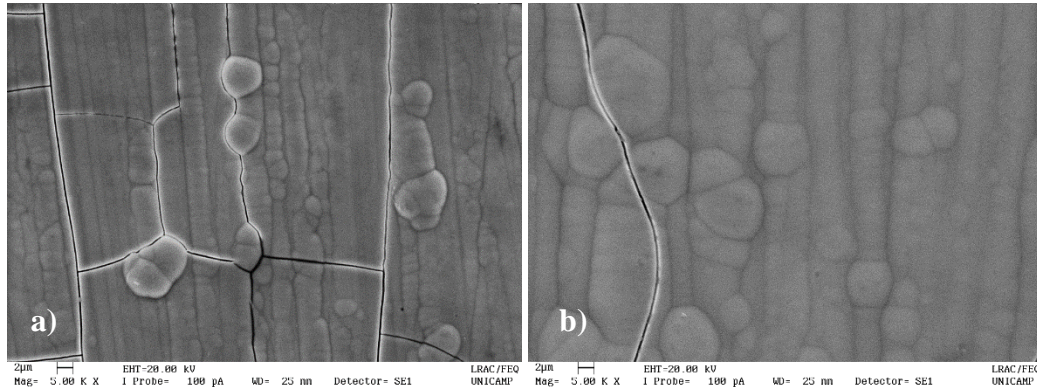
Por medio de microscopia electrónica de barrido, se realizó un análisis de morfología de los depósitos con ampliación de 50, 500, 1500 y 5000 veces. Las imágenes de SEM exhiben depósitos compactos, uniformes y homogéneos para todas las condiciones estudiadas (Ver ANEXO F). Se observó que todos los depósitos presentan microgrietas, asociadas a la naturaleza inherente (frágil) del tungsteno y al esfuerzo o tensión interna causada por el hidrógeno que permanece absorbido en la superficie y el acoplamiento mecánico interfacial entre el recubrimiento y el sustrato de cobre, el cual es aumentado con el incremento del espesor [37].

Se evidencia la presencia de nódulos en los recubrimientos, donde a un aumento de la densidad de corriente, el número de nódulos se ve incrementado dando lugar a aglomerados nodulares; ese comportamiento también fue observado en aleaciones de Fe-Co electrodepositadas por Kim [38]. La morfología del recubrimiento cambia significativamente respecto a la densidad de corriente, indicando que la resistencia a la corrosión tiene estrecha relación con su composición y estructura superficial.

En la Figura 9.a, se tiene la micrografía de la aleación Fe-Co-W depositada a 10 mA/cm^2 y $20 \text{ }^\circ\text{C}$, con ampliación de 5000 veces. De acuerdo con esta, se observa que el revestimiento presenta gran cantidad grietas, que pudieron haberse originado debido a la superposición de capas de la aleación, deformaciones durante el proceso de electrodeposición y la tensión superficial entre los metales depositados. Estas grietas pueden comprometer el desempeño del revestimiento en lo que corresponde a protección corrosiva, pues éstas permiten el ingreso del medio corrosivo o electrolito. Se observa la aparición de algunas manchas oscuras en la superficie que puede ser debido a la absorción de contaminantes derivados de la lenta

electrólisis de componentes orgánicos; mientras la Figura 9.b, presenta un número menor de grietas, el recubrimiento es mayoritariamente uniforme y no posee manchas oscuras.

Figura 9. Microscopia electrónica de barrido con ampliación de 5.00 K X de la aleación Fe-Co-W a condiciones (a) densidad de corriente 10 mA/cm² y temperatura 20 °C (b) densidad de corriente 50 mA/cm² y temperatura 60 °C



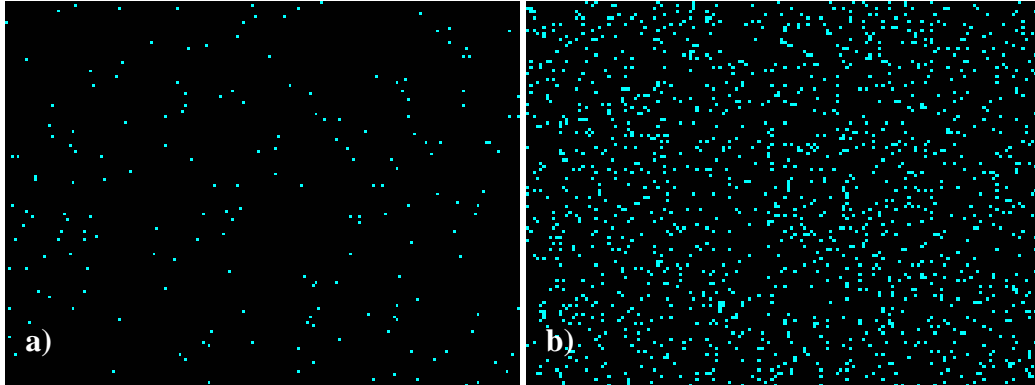
Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

3.3.3. Análisis superficial Mapping

Por medio de un análisis químico superficial realizado por la técnica de mapeo o mapping, el cual presenta la distribución de cada compuesto en la superficie, se observó que para todos los experimentos existe una distribución uniforme de los metales depositados en el sustrato, afirmando así, un proceso de electrodeposición satisfactorio (Ver ANEXO G).

La Figura 10 muestra imágenes del mapeo de la distribución del tungsteno en la superficie del recubrimiento para dos experimentos específicos, en los cuales se observa que para valores de corriente bajas (Figura 10.a), el tungsteno es codepositado en mínimas cantidades comparado con la Figura 10.b, la cual evidencia un exceso superficial de la cantidad de tungsteno, ya que a altas densidades de corriente, cuando se reducen los complejos ternarios la migración de estos no toma lugar en el intervalo de tiempo más corto, por lo tanto, el tungsteno permanece codepositado y produce una distribución aleatoria de exceso de W en los depósitos amorfos [6].

Figura 10. Distribución Mapping de tungsteno en la superficie de la aleación Fe-Co-W a condiciones (a) densidad de corriente 10 mA/cm² y temperatura 60 °C (b) densidad de corriente 50 mA/cm² y temperatura 60 °C

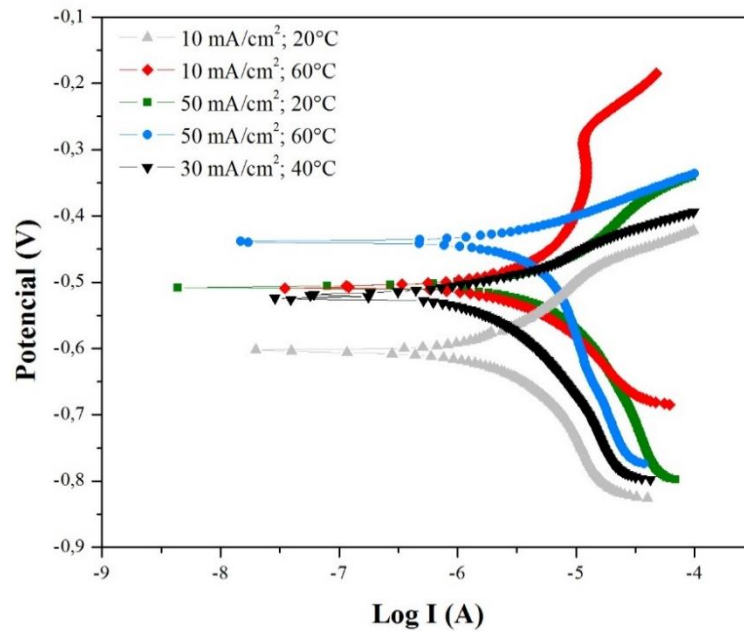


Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

3.4. CONDICIONES ÓPTIMAS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN

Se utilizó la metodología de superficies de respuesta (MSR) para localizar las condiciones óptimas de operación del proceso de deposición de la aleación Fe-Co-W, con el fin de obtener un recubrimiento altamente resistente a la corrosión.

Figura 11. Curvas de polarización potenciodinámicas en NaCl 0.1M para placas de cobre con recubrimiento de Fe-Co-W.



La Figura 11 muestra las curvas de polarización potenciodinámica obtenidas para la aleación Fe-Co-W en los diferentes experimentos. A partir de estas se obtuvieron los parámetros cinéticos, utilizando el software VersaStudio.

La Tabla 4 presenta la matriz del diseño experimental 2^2 utilizado en el proceso de optimización de los parámetros operacionales y los resultados de potencial de corrosión (E_{Corr}), resistencia a la polarización (R_p) y corriente de corrosión (I_{Corr}).

Tabla 4. Matriz experimental del diseño factorial 2^2 .

Exp.	Densidad de corriente	Temperatura	E_{Corr} (V)	I_{Corr} (A)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	-1	-1	-0.604	0,00001187	5745.06
2	-1	+1	-0.506	0,00001049	7560.90
3	+1	-1	-0.505	0,00000603	5263.58
4	+1	+1	-0.439	0,00000564	14711.76
5	0	0	-0.518	0,00000175	12968.18

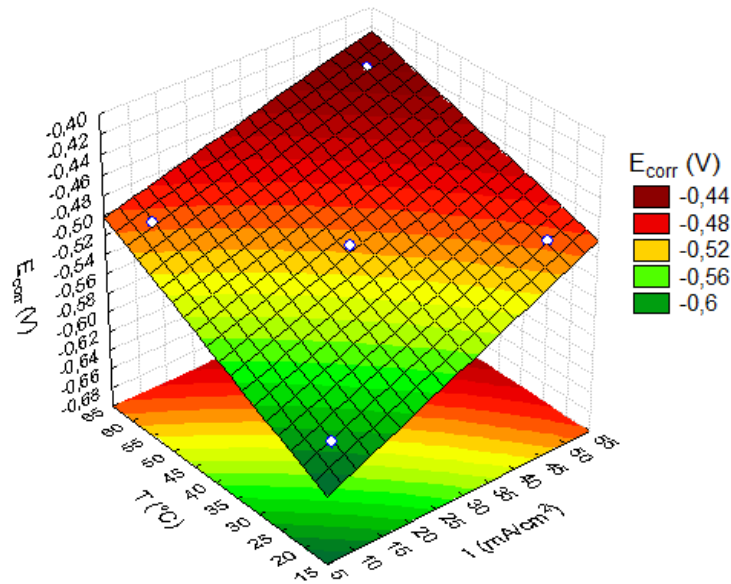
Considerando que un valor de probabilidad del 95% es satisfactorio, el potencial de corrosión puede ser estimado por la Ecuación 1, cuyos coeficientes fueron obtenidos por el software STATISTICA 7.0. El ajuste del modelo lineal también fue expresado por el coeficiente de regresión lineal (R^2) igual a 0,99848.

$$E_{\text{Corr}} = -0,514811 + 0,041444 I - 0,041222 T - 0,007990 IT \quad (1)$$

Donde I es la densidad de corriente en mA/cm^2 , T es la temperatura del baño en $^{\circ}\text{C}$ e IT es la interacción de la densidad de corriente y la temperatura.

Teniendo en cuenta los efectos significativos, la Ecuación 1 corresponde a la superficie de respuesta mostrada en la Figura 12.

Figura 12. Superficie de respuesta del efecto de densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta el potencial de corrosión.



El análisis de la varianza (ANOVA) para el modelo lineal fue utilizado la prueba de Fisher, con un nivel de confianza de 95% para $p < 0,05$.

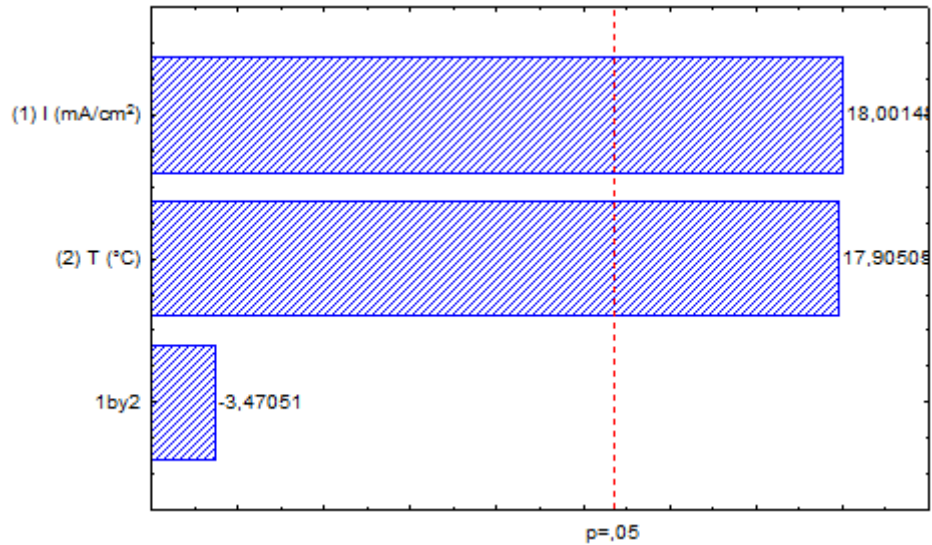
Tabla 5. Resultados del análisis ANOVA para el potencial de corrosión.

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) Densidad de corriente (mA/cm^2)	0,006870	1	0,006870	324,0532	0,035329
(2) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	0,006797	1	0,006797	320,5908	0,035518
Interacción entre 1 y 2	0,000255	1	0,000255	12,0444	0,178599
Error	0,000021	1	0,000021		
Total	0,013944	4			

Para determinar la magnitud y la importancia de cada variable, se utilizó el diagrama de Pareto con un nivel de confianza del 95% (Ver Figura 13). Este diagrama muestra el valor absoluto de los efectos y permite calcular los efectos lineales principales. La magnitud de cada efecto está representada por las barras de color azul y cualquier efecto que se extienda

más allá de la línea de referencia punteada de color rojo que corresponde al valor de $p = 0,05$, es potencialmente importante.

Figura 13. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para el potencial de corrosión.



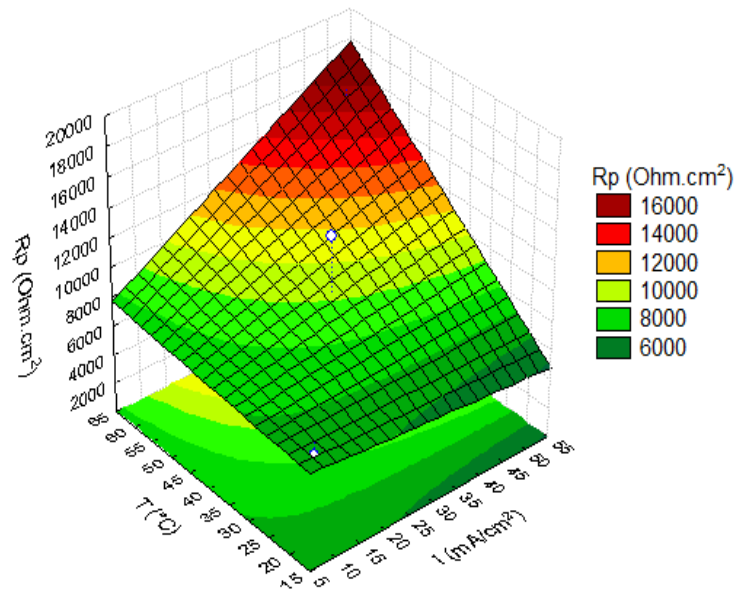
Considerando que un valor de probabilidad del 95% es satisfactorio, la resistencia a la polarización puede ser estimada por la Ecuación 2, cuyos coeficientes fueron obtenidos por el software STATISTICA 7.0. El ajuste del modelo lineal también fue expresado por el coeficiente de regresión lineal (R^2) igual a 0,997686.

$$R_p = 9249,898 + 1667,346 I + 2816,006 T + 1908,084 IT \quad (2)$$

Donde I es la densidad de corriente en mA/cm², T es la temperatura del baño en °C e IT es la interacción de la densidad de corriente y la temperatura.

Teniendo en cuenta los efectos significativos, la Ecuación 2 corresponde a la superficie de respuesta mostrada en la Figura 14.

Figura 14. Superficie de respuesta del efecto de la densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta la resistencia a la polarización.



Para el análisis de la varianza (ANOVA) del modelo lineal fue utilizada la prueba de Fisher, con un nivel de confianza de 95% para $p < 0,05$. El análisis de varianza y de regresión de los datos demostraron una insignificancia estadística del modelo. Los resultados ANOVA mostrados en la Tabla 6 demuestran que los modelos estadísticos son insignificante y no predictivos para $p < 0,05$.

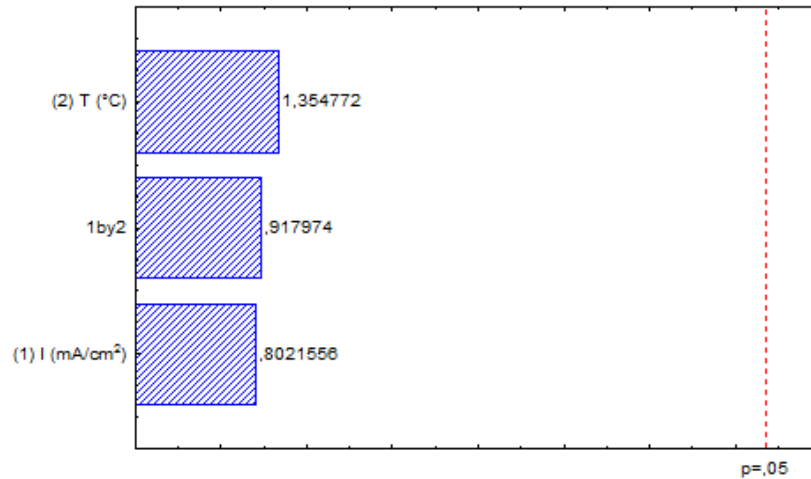
Tabla 6. Resultados del análisis ANOVA para la resistencia a la polarización.

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) Densidad de corriente (mA/cm ²)	11120177	1	11120177	0,643454	0,569611
(2) Temperatura (°C)	31719552	1	31719552	1,835408	0,404802
Interacción entre 1 y 2	14563144	1	14563144	0,842676	0,527210
Error	17282016	1	17282016		
Total	74684889	4			

La Figura 15 muestra el diagrama de Pareto con un nivel de confianza del 95%. Se puede observar que ningún efecto es potencialmente importante, ya que la magnitud de cada efecto

no sobrepasa la línea de referencia que corresponde al valor de $p = 0,05$. Esto comprueba que las variables de densidad de corriente, temperatura y la interacción entre ellas, no tienen significancia estadística.

Figura 15. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la resistencia a la polarización.



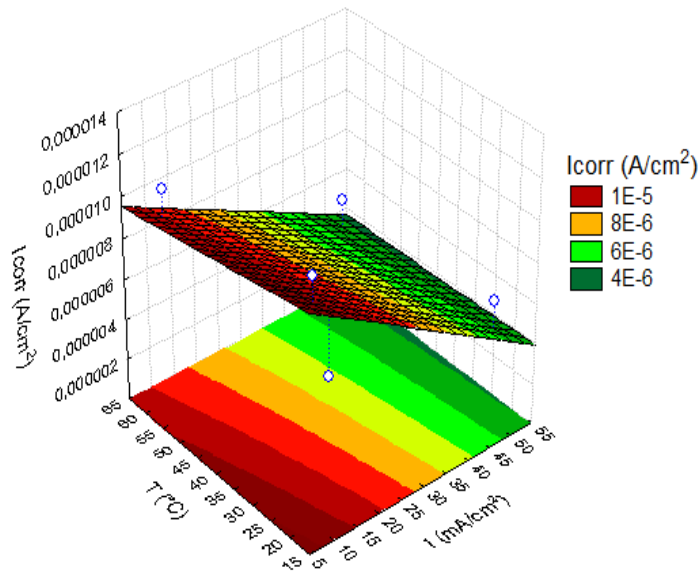
Con una probabilidad del 95% fue posible establecer el modelo lineal por el cual puede ser determinada la corriente de corrosión (Ver Ecuación 3), cuyos coeficientes fueron obtenidos por el software STATISTICA 7.0. El ajuste del modelo lineal también fue expresado por el coeficiente de regresión lineal (R^2) igual a 0,44757.

$$I_{\text{corr}} = 0,000007 - 0,000003 I \quad (3)$$

Donde I es la densidad de corriente en mA/cm².

Teniendo en cuenta los efectos significativos, la Ecuación 3 corresponde a la superficie de respuesta mostrada en la Figura 16.

Figura 16. Superficie de respuesta del efecto de densidad de corriente vs. temperatura teniendo como respuesta la corriente de corrosión.



El análisis de varianza (ANOVA) para el modelo lineal fue realizado con un nivel de confianza del 95% para $p < 0,05$. Para el análisis estadístico del modelo, fue utilizada la prueba F de Fisher. Los resultados ANOVA presentados en la Tabla 7 demuestran que los modelos estadísticos son insignificantes.

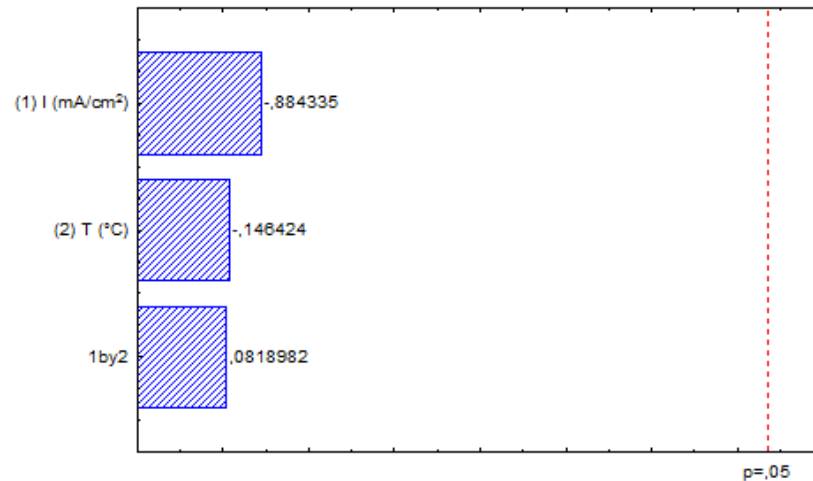
Tabla 7. Resultados del análisis ANOVA para la corriente de corrosión.

Factor	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Media de cuadrados	F	p
(1) Densidad de corriente (mA/cm ²)	0,000000	1	0,000000	0,782048	0,539028
(2) Temperatura (°C)	0,000000	1	0,000000	0,021440	0,907441
Interacción entre 1 y 2	0,000000	1	0,000000	0,006707	0,947978
Error	0,000000	1	0,000000		
Total	0,000000	4			

La Figura 17 muestra el diagrama de Pareto con un nivel de confianza del 95%. Se puede observar que ningún efecto es potencialmente importante, ya que la magnitud de cada efecto no sobrepasa la línea de referencia que corresponde al valor de $p = 0,05$. Esto comprueba que

las variables de densidad de corriente, temperatura y la interacción entre ellas, no tienen significancia estadística.

Figura 17. Diagrama de Pareto de los efectos del diseño experimental 2^2 para la corriente de corrosión.



3.4. EFECTO DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE

El efecto de la densidad de corriente fue estudiado en el intervalo de 10-50 mA/cm². El análisis de regresión para los datos experimentales obtenidos, mostraron que la densidad de corriente fue un factor operacional estadísticamente significativo teniendo como respuesta el potencial de corrosión, con un nivel de confianza del 95% (Ver Ecuación 1). De esta observación y los resultados de la Prueba Fisher se concluye que el modelo estadístico usado en estos experimentos fue representativo y reproducible. (Ver Tablas 5, 6 y 7).

Los mejores valores de potencial de corrosión, resistencia a la polarización y corriente de corrosión, fueron obtenidos a alta densidad de corriente de 50 mA/cm². De los datos experimentales (Ver Tabla 4), se observó que, ante un incremento de la densidad de corriente, el valor de potencial de corrosión aumenta, es decir, su carácter anticorrosivo es mejorado (Ver Figura 12).

3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA

La temperatura es otro factor de gran importancia en el proceso de electrodeposición de aleaciones. Un incremento en la temperatura usualmente disminuye la polarización, incrementa la concentración del metal en la superficie catódica de difusión, y en algunos casos puede afectar la eficiencia de corriente catódica para la deposición de los metales, particularmente los depositados desde iones complejos.

El efecto de la temperatura fue estudiado en el intervalo de 20-60 °C. La temperatura del baño mostró un efecto estadísticamente significativo en la resistencia a la corrosión del depósito (Ver Ecuación 1).

La Figura 12 muestra la superficie de respuesta estimada para E_{corr} , en relación a las variables de densidad de corriente y temperatura. Se observa que un incremento en la temperatura de deposición, incrementa la resistencia corrosiva del recubrimiento electrodepositado, debido al aumento del valor del potencial de corrosión.

3.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

El comportamiento de la corrosión fue evaluado utilizando la técnica de extrapolación de las curvas de Tafel para determinar el potencial de corrosión (E_{Corr}) y la corriente de corrosión (I_{Corr}). La resistencia a la polarización (R_p) fue determinada a partir de la Ecuación 19 (Ver ANEXO D).

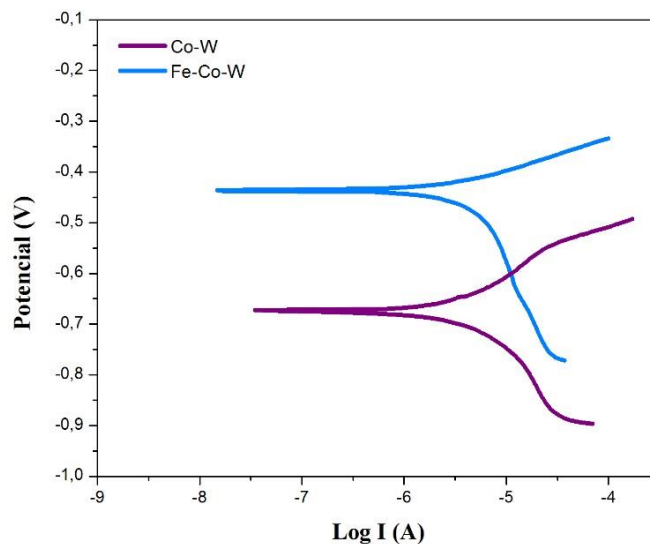
De las curvas de polarización lineal mostradas en la Figura 11, se observa que los depósitos de Fe-Co-W, tuvieron potenciales de corrosión en el intervalo de -0,6 a -0,44 V. El recubrimiento obtenido a condiciones de densidad de corriente 50 mA/cm² y temperatura de 60 °C, mostró la mejor resistencia durante el proceso corrosivo, por tener potencial de corrosión más positivo, mayor resistencia a la polarización y una corriente de corrosión baja; lo cual indica un aumento en la estabilidad termodinámica del metal y una disminución de la cinética de la reacción de corrosión.

La resistencia a la corrosión es afectada por la morfología, composición y estructura del recubrimiento. Este depósito presentó una mínima cantidad de microgrietas en comparación

con los demás, disminuyendo el riesgo de contacto sustrato – medio corrosivo. La alta densidad de corriente favoreció la codeposición del tungsteno, siendo este un metal refractario con elevado punto de fusión que proporciona alta resistencia a la oxidación. También presentó el mayor espesor, lo que se traduce en una deposición satisfactoria de los metales en el sustrato y una buena adherencia. Su estructura amorfa (DRX y mapping), conduce a una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión; ya que, en comparación con sus homólogos cristalinos, no poseen bordes de grano [33].

Realizando una comparación entre las aleaciones Co-W y Fe-Co-W obtenidas por electrodeposición a condiciones óptimas para la resistencia a la corrosión (Figura 18), podemos observar que la aleación ternaria Fe-Co-W es más resistente a la corrosión, ya que posee un potencial de corrosión más positivo. Además, presenta una resistencia a la polarización mayor, como se muestra en la Tabla 8. Esto se relaciona al poco contenido de tungsteno en la aleación binaria Co-W y la presencia de microgrietas que favorecen el ataque corrosivo.

Figura 18. Curva de polarización potenciodinámica de la aleación Co-W (densidad de corriente 20 mA/cm², temperatura 70 °C, pH 9.5 y agitación mecánica 90 rpm) [39]; y curva de polarización potenciodinámica de la aleación Fe-Co-W (densidad de corriente 50 mA/cm², temperatura 60 °C, pH 7.0 y agitación mecánica 30 rpm)



Fuente. Modificado de [39].

Tabla 8. Datos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas.

Factores corrosión	Fe-Co-W	Co-W
E_{corr}/V	-0,439	-0,680
$R_p/\Omega.\text{cm}^2$	$1,4 \times 10^4$	$1,20 \times 10^3$

Fuente. Modificado de [39].

3. CONCLUSIONES

La aleación Fe-Co-W electrodepositada a condiciones de 50 mA/cm², 60 °C, pH 7 y 30 rpm, presentó nódulos y microgrietas en la superficie, fue de naturaleza amorfa, obtuvo el valor más alto de potencial de corrosión (-0,439 V) y resistencia a la polarización (14711.76 Ω.cm²); es decir, la protección del material contra la corrosión, es favorecida a altas densidades de corriente catódica y atribuida al alto contenido de tungsteno en la aleación.

Los recubrimientos fueron electrodepositados, variando los parámetros del baño (temperatura y densidad de corriente), los cuales tuvieron significación estadística únicamente sobre el potencial de corrosión según el análisis de varianza; obteniéndose recubrimientos de buena calidad, adherencia y brillo.

4. RECOMENDACIONES

Se propone realizar ensayos de microdureza de la placa de cobre antes y después del proceso de electrodeposición para observar qué tanto mejoró la resistencia del material. Además, medir el espesor de los recubrimientos utilizando la técnica de medición de espesor en sección transversal, con el fin de tener mayor precisión.

Se recomienda realizar pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, para obtener un mejor acercamiento del comportamiento electroquímico de la interfase del electrodo – electrolito y de esta manera reafirmar los resultados obtenidos en términos de resistencia corrosiva.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, Vicente. Corrosão. Ed. 5. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2007. 332 p.
- [2] KOTZ, John; TREICHEL, Paul; Weaver, Gabriela. Química Geral 2 e reações Químicas. Ed. 6. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 512 p.
- [3] COSTA, E.A. Avaliação da Resistência a Corrosão da liga Ni-W obtida por Eletrodeposição. Paraíba, 2008, 68 h. Tesis (Maestria). Universidade Federal de Campina Grande. Facultad de Ingeniería Química.
- [4] WOLYNEC, Stephan. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 95 p.
- [5] PARDO, Q; MERINO, M.C; OTERO, E. LÓPEZ, M.D; M'HICH A. Influence of Cr additions on corrosion resistance of Fe- and Co-based metallic glasses and nanocrystals in H₂SO₄. En: Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 352, No. 30-31 (Sep., 2006); p. 3179-3190.
- [6] WESTON, D.P; HARRIS, S.J; SHIPWAY, P.H; WESTON, N.J; YAP, G.N. Establishing relationships between bath chemistry, electrodeposition and microstructure of Co-W alloy coatings produced from a gluconate bath. En: Electrochimica Acta. Vol 55, (2010). P. 5695-5708.
- [7] BRENNER, A. Electroposition of Alloys. Ed. Academic Press. New York, 1963.
- [8] TOMACHUK SANTOS, Celia Regina. Co-depósitos de ZnCo: Estudo do processo de sua eletrodeposição por corrente pulsada. Campinas, 1998. Tesis (Doctorado). Universidad Estatal de Campinas. Facultad de Ingeniería Mecánica.
- [9] DELAHAY, Paul. Double layer and electrode Kinetics. En: Electrochimica Acta. Vol. 50, No. 16 (2008); p. 2101- 2109.

- [10] BRENNER, A; COUCH, D.E.; WILLIAMS E.K. Electrodeposition of alloys of phosphorous with nickel or cobalt. En: Journal Research Natl. Bur. Standards. Vol. 44, (1950); p. 109-12.
- [11] PRASAD, S. Electrodeposition of Tungsten Alloys with Cobalt, Nickel and Iron. Proc. Interfinish. Latino-amer., São Paulo, 1997, p.107.
- [12] DONTEN, M.; CESIULIS, H.; STOJEK, Z. Electrodeposition and e properties of Ni-W, Fe-W and Fe-Ni-W amorphous. A comparative study. Electrochimica Acta, 2000, 45, p.3389-3396.
- [13] BELTOWSKA-LEHMAN, E. Electro-deposition of protective Ni-Cu-Mo coating from complex citrate solutions. Surface and Coatings Technology. 2002, 151-152, p. 440-443.
- [14] HU, Z.; CHEN, Y.; HSIA, Y.. Ultrafine amorphous Fe-Ni-B and Fe-P-B particles. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, B76, p. 121-123.
- [15] YOUNES-METZLER, O.; ZHU, L.; GILEADI, E. The anomalous co-deposition of tungsten in the presence of nickel. Electrochimica Acta. v. 48, p. 2551-2562, 2003
- [16] MARINHO, Fabiano; SANTANA, Façois; VASCONCELOS, André; SANTANA, Renato; PRASAD, Shiva. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. En: Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 13, No. 4 (Ago., 2008); p. 522-528.
- [17] LIETZYKE, M.H.; HOLT, M.L. Codeposition of tungsten and iron from an aqueous ammoniacal citrate bath. En: Trans Electrochem Soc. No. 94 (1948).
- [18] SANTANA, R.A.C; PRASAD, S; SANTANA, F.S.M. Revestimento eletrolítico com uma liga amorfa de Ni-W-B, resistente à corrosão e ao desgaste. Eclética Química, 2003, 28, p.69-72.
- [19] TICIANELLI, E.A; GONZALEZ, E.R. Eletroquímica – Princípios e Aplicações. Ed. 2. São Paulo: Editora da Universidad de São Paulo – EDUSP, 2005. 220p.

- [20] DELLA NOCE, R; BENEDETTI, A. V; MAGNANI, M; PASSAMANI, E. C; KUMAR, H; CORNEJO, D.R; OSPINA, C.A. Structural, morphological and magnetic characterization of electrodeposited Co–Fe–W alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. Vol. 611, (octubre, 2012); p. 243-248.
- [21] YOUNES, O; GILEADI, E. The electroplating of Ni/W alloys in ammoniacal citrate baths. En: Journal of The Electrochemical Society. Vol. 194, No. 2 (Enero, 2002); p. C100-C111.
- [22] YOUNES, O; ZHU, L; GILEADI, E The anomalous codeposition of tungsten in the presence of nickel. En: Electrochimica Acta. Vol. 48, No. 18 (Agosto, 2003); p. 2551-2562.
- [23] WU, Yiyong; CHANG, Doyon; DONGSOO, Kim; KWON, Sik. Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni-W alloy coating. Vol. 173, No. 2-3 (2003); p. 259-264.
- [24] CAPEL, H; SHIPWAY, P.H; HARRIS, S.J. Sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt-tungsten and cobalt-tungsten- iron alloys. En: WEAR. Vol. 255, (2003); p. 91-923.
- [25] PUIGDOMENECH, Ignasi. Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software (2004) KTH Royal Institute of Technology. Freely downloadable software at <<http://www.kemi.kth.se/medusa/>>
- [26] BOX, G.E.P; WILSON, K.G. On the experimental attainment of optimum conditions. En: Journal of the Royal Statistical Society. Vol 13, No. 1 (1951); p. 1-45.
- [27] BARROS NETO, Benicio; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. Planejamento e Otimização de Experimentos. Ed. 2. São Paulo: Editora Unicamp, 2001. p.401.
- [28] FEDOSYUK, V.M; RIVEIRO, J.M., Mossbauer study of the microstructure of electrodeposited Co-W-Fe films. En: J.Non.-Cryst.Solids. Vol. 204, (1996). p. 99-104.

- [29] PORTO, M. B; VIEIRA, M. G. A; SILVA, M. G. C; ALMEIDA NETO, A. F. Estudo do comportamento da eficiência de deposição da liga Co-W utilizando planejamento experimental.
- [30] BALDWIN, K.R; SMITH, C.J.E; ROBINSON, M.J. Transactions of the Institute of Metal Finishing. En: JournalSeek. Vol. 72, (1994); p 79.
- [31] EL REHIM, A; FOUAD, E; EL WAHAB,H; HASSAN, H. Electroplating of zinc-nickel binary alloys from acetate baths. En: Electrochimica Acta. Vol. 41, No. 9 (junio, 1996); p. 1413-1418.
- [32] ELIAZ, N; SRIDHAR, TM; GILEADI, E. Synthesis and characterization of nickel tungsten alloys by electrodeposition. En: Electrochimica Acta. Vol. 50, No. 14 (2005); p. 2893-2904.
- [33] YAMASAKI, T; TOMOHIRA, Y; OGINO, P; SCHLOSSMACHER, K. Formation of ductile amorphous and nanocrystalline Ni-W alloys by electrodeposition. En: Plat. Surf. Finish. Vol. 87, (2000); p. 148.
- [34] WYNN, Paul C; BISHOP, Craig V. Replacing hexavalent chromium. En: Transactions of the Institute of Metal Finishing. Vol. 79, No. 2 (2001); p. B27-B30.
- [35] GURMEN, S; GUVEN, A; EBIN, B; STOPIC, S; FRIEDRICH, B. Synthesis of nanocrystalline spherical cobalt-iron (Co-Fe) alloy particles by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction. En: Journal of Alloys and Compounds, (2009).
- [36] ALLAHYARZADEH, M. H; ROOZBEHANI, B; ASHRAFI, A; SHADIZADEH, S. R. Electrodeposition of high Mo content amorphous/nanocrystalline Ni-Mo alloys using 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride ionic liquid as an additive. Vol 206, (2011). P. 137-142.
- [37] PASSAMANI, E.C; LARICA, C; MOSCON, P.S; MENDOZA-ZÉLIS, P; SANCHEZ, H.H. Out-of-plane anisotropy and low field induced magnetic domain

reorientation in Al/Metglas-2605S2/Al trilayer sensors. En: Journal of Applied Physics. Vol. 110, 2011.

[38] KIM, D; PARK, D; YOO, B; SUMODJO, P.T; MYUNG, N.V. Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths. En: Electrochimica Acta. Vol. 48, 2003. p. 819-830.

[39] SANTANA, R.A; CAMPOS, A.R; MEDEIROS, E.A; OLIVEIRA, A.L; SILVA, L.M; PRASAD, S. Studies on electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-Co amorphous alloy. En: Journal of Material Science. Vol. 42, 2007. p. 9137-9144.

[40] NATARANJAN, K.A. (2016, 15 de Enero). Advances in Corrosión Engineering. De: <http://nptel.ac.in/courses/113108051/>

[41] LEE, C.R.; KANG, S.G. Electrochemical stability of Co–Mo intermetallic compound electrodes for hydrogen oxidation reaction in hot KOH solution. Journal of Power Sources, 2000, 87, p.64–68.]

[42] KAEFER, L. F. Análise de Comportamento Eletroquímico de Revestimentos de Carbetos de Tungstênio Cimentados obtidos por Aspersão Térmica. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia. Universidade Federal do Paraná, 2004.

[43] COSTA DE SANTANA, Renato. Otimização do processo de eletrodeposição das ligas Co-Mo e Ni-Co-Mo para mitigar o efeito da corrosão. Febrero, 2007. Tesis de doctorado (Ingeniería de Procesos). Universidad Federal de Campina Grande. Centro de Ciencia y Tecnologia.

BIBLIOGRAFÍA

ALVARADO CORTES, Jose Omar. Selección electroquímica de compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión en medio ácido. Pachuca de Soto, 2006, 84 h. Trabajo de grado (Ingeniero en ciencias de los materiales). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería.

CALDERON, J.A; MONTOYA, P.M. Efecto del ion citrato en el comportamiento electroquímico del estaño y el acero. En: Revista Colombiana de Química. Vol. 36,(2007).

COSTA DE SANTANA, R; NASCIMENTO CAMPOS, A.R; LEITE, V. Otimização do banho eletrolítico da liga Fe-W-B resistente à corrosão. En: Química Nova. Vol. 30, (2007). p. 2.

DE LA CRUZ CARRASCO, Iván Alonso. Evaluación de la corrosión del acero API X-52 en suelos de la zona norte del estado de Veracruz mediante la técnica de ruido electroquímico. Poza Rica de Hidalgo, 2011, 100 h. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Veracruzana. Facultad de Ciencias Químicas.

DOS SANTOS, M.C.G; FREIRE, C.M.A. Avaliação da resistência à corrosão de eletrodepósitos de liga ZnFe sobre aço tratado com filmes contendo sais de terras raras e silanos BTSE, BTESPTS. En: Matéria (Rio de Janeiro). Vol. 18, (2003).

ELIAZA, N; VENKATAKRISHNAB, K; CHITHARANJAN HEGDEB, A. Electroplating and characterization of Zn–Ni, Zn–Co and Zn–Ni–Co alloys. En: Surface and Coatings Technology. Vol. 205, No. 7 (Diciembre, 2010); p. 1969-1978.

FENGHUA, Su; CANSEN, L; HUANG, P. Establishing relationships between electrodeposition techniques, microstructure and properties of nanocrystalline Co-W alloy coatings. En: Journal of Alloys and Compounds. Vol. 557, (2013). p. 228-238.

GEMELLI, Enori. Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GONZALEZ, G; SAGARZAZU, A; D'ANGELO, L; VILLALBA, R; OCHOA, J; D'ONOFRIO, L. Síntesis y caracterización de aleaciones Fe-Co, Fe-Al obtenidas por aleación mecánica. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 19, (1999). p. 17-24.

LIJU ELIAS, A; CHITHARANJAN HEDGE. Electrodeposition of laminar coatings of Ni-W alloy and their corrosion behaviour. En: Surface & Coatings Technology .Vol. 283,(2015);p. 61-69.

MARINHO, Fabiano; SANTANA, Façois; VASCONCELOS, André; SANTANA, Renato; PRASAD, Shiva. Optimization of operational parameters and bath control for electrodeposition of Ni-Mo-B amorphous alloys. En: Journal of the Brazilian Chemical Society. Vol. 13, No. 4 (Ago., 2008); p. 522-528.

MELO, R; CASCIANO, P; CORREIA, A; DE LIMA-NETO, P. Characterisation of electrodeposited and Heat-Treated Ni-Mo-P coatings. En: Sociedade Brasileira de Quimica. Vol. 23, (2012). p. 328-334.

NIÑO, E.D; PEÑA, D.Y; REYES, M; DUGAR-ZHABON, V. Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI-SAE 1020 implantado con iones de titanio. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. 22,(2013).

PRASAD, S; MARINHO, F.A; SANTANA, F.S.M. Control and optimization of baths for electrodeposition of Co-Mo-B amorphous alloys. En: Brazilian Journal of Chemical Engineering. Vol. 17. p. 4-7.

QIAO, Xiaoping; LI, Helin; ZHAO, Wenzhen; LI, Dejun. Effects of deposition temperature on electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings. En: Electrochimica Acta. Vol. 89, (2013);p. 771-777.

THARAMANI, C.N; PARTHASARATHI BEERA; JAYARAM, V; NOOR SHAHINA BEGUM; MAYANNA, S.M. Studies on electrodeposition of Fe-W alloys for fuel cell applications. En: Applied Surface Science. Vol. 253, (2006). p. 2031-2037.

TORRES, J; SIERRA, A; PEÑA, D.Y; URIBE, I; ESTUPIÑAN, H. Velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas. En: *Matéria* (Rio de Janeiro). Vol. 19,(2014).

TSYNTSARU, N; CESIULIS, H; PELLICER, H; CELIS, J; SORT, J. Structural, magnetic, and mechanical properties of electrodeposited cobalt-tungsten alloys: Intrinsic and extrinsic interdependencies. En: *Electrochimica Acta*. Vol. 104, (2013). p. 94-103.

ANEXOS

ANEXO A. Cálculo de las masas de cada componente del baño electrolítico.

Tabla 9. Concentraciones de los reactivos utilizados para el baño electrolítico.

Componente	Masa molecular (g/mol)	Volumen (mL)	Concentración (mol/L)	Masa reactivo (g)
FeSO ₄ ·7H ₂ O	278,01	100	0,009	0,2502
CoSO ₄ ·7H ₂ O	281,1	100	0,05	1,4055
WO ₄ Na ₂ ·2H ₂ O	329,84	100	0,05	1,6492
(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	226,19	100	0,25	5,6547
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	381,37	100	0,0375	1,4301
(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14	100	0,01	0,1321

La masa de cada componente del baño, se calculó por medio de la Ecuación 4.

$$\text{Masa del reactivo} = M_M \cdot V \cdot M \quad (4)$$

Donde:

- M_M es el peso molecular (g/mol)
- V es el volumen (L)
- M es la concentración molar (mol/L)

ANEXO B. Fundamentos teóricos para el cálculo de la eficiencia de corriente catódica.

Las leyes de Faraday del electrólisis que gobiernan las reacciones electroquímicas, describen lo siguiente:

1. La masa M de la sustancia depositada o liberada en el electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la carga eléctrica Q que ha pasado a través de la celda electrolítica.
2. Para una misma cantidad de carga eléctrica, la masa depositada de diferentes sustancias en un electrodo, es proporcional a su masa atómica y al número de electrones intercambiado por cada una de ellas.

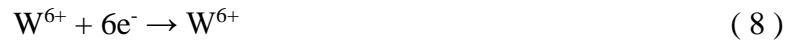
El postulado se concreta en la siguiente ecuación:

$$m_M = \frac{M_M \cdot i \cdot A_T \cdot t \cdot E_c}{z \cdot F} \quad (5)$$

Donde:

- m_M es la masa de Fe, Co o W depositada sobre el sustrato de cobre, en gramos
- M_M es el peso molecular de Fe, Co o W iguales a 55.85, 58.93 y 183.84 g/mol, respectivamente
- i es la densidad de corriente de la celda, en Amperes (A)
- A_T es el área total expuesta a deposición
- t es el tiempo de exposición, dado en segundos (s)
- E_c es la eficiencia de la corriente
- z es el número de electrones intercambiados en la reacción de deposición
- F es la constante de Faraday, igual a 96.500 Coulomb/mol

En el caso de la aleación Fe-Co-W, la eficiencia de corriente debe ser calculada a partir de las Ecuaciones 6, 7 y 8.



Conocidos el número de electrones intercambiados en la reacción de deposición de cada metal y las cantidades másicas determinadas por MEB en cada aleación, es posible calcular la eficiencia de corriente catódica por la Ecuación 9.

$$E_c = \frac{M_M \cdot i \cdot A_T \cdot t}{m_M \cdot z \cdot F} \quad (9)$$

Es importante saber que un valor de eficiencia de corriente inferior a la unidad puede indicar la formación de subproductos por reacciones secundarias [29].

ANEXO C. Curvas de polarización de Tafel

Las técnicas más importantes utilizadas para el estudio de las curvas de polarización experimentales y así obtener la tasa de corrosión y los parámetros del metal en estudio son la extrapolación de Tafel y la Resistencia a la polarización [4].

A través de una doble camada eléctrica, en las condiciones de equilibrio de un electrodo se establece un potencial de equilibrio que caracteriza la reacción que ocurre en la interfase electrodo/electrolito. Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, la velocidad de la reacción de oxidación es igual a la de reducción. Estando el sistema en condición de equilibrio, y es impuesto un potencial externo, el sistema es alterado y se dice que el electrodo sufrió polarización. La extensión de la polarización es medida en relación al potencial de equilibrio, llamada de sobrepotencial designada por η . Así:

$$\eta = E_x - E_e \quad (10)$$

Siendo E_x el potencial resultante de la polarización y E_e el potencial de equilibrio. Donde para polarización anódica η es positivo (η_a) y para polarización catódica η es negativo (η_c).

En la polarización, la expresión general que correlaciona la densidad de corriente resultante i , con el voltaje aplicado η es dada por la ecuación de Butler-Volmer que constituye la ecuación general de la cinética del electrodo.

$$i = i_0 \left[e^{\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right] \quad (11)$$

Siendo esta ecuación tan compleja, no permite que η sea expresado en función de i . Por lo tanto es necesario simplificar esta ecuación para valores de voltaje, superiores a 0,03 voltios para η_a y menores a 0,03 voltios para η_c . Llegando a una expresión general que represente η en función de i , conocida como ecuación de Tafel, así:

$$\eta = a + b \cdot \log|i| \quad (12)$$

Para la región anódica se tiene:

$$\eta_a = a_a + b_a \cdot \log|i_a| \quad (13)$$

$$a_a = \left(-\frac{2,3RT}{\beta nF}\right) \log i_{corr} \quad (14)$$

$$b_a = \left(\frac{2,3RT}{\beta nF}\right) \quad (15)$$

Para la región catódica se tiene:

$$\eta_c = a_c + b_c \cdot \log|i_c| \quad (16)$$

$$a_c = \left(-\frac{2,3RT}{(1-\beta)nF}\right) \log i_{corr} \quad (17)$$

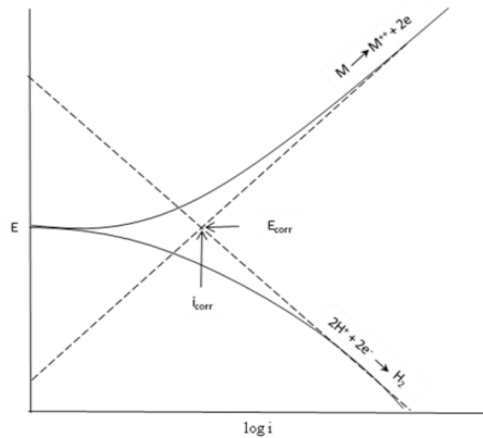
$$b_c = \left(\frac{2,3RT}{(1-\beta)nF}\right) \quad (18)$$

Donde:

- η es el sobrepotencial en relación a la resistencia a la polarización ($E-E_{corr}$)
- a y b son las constantes de Tafel
- R es la constante universal de los gases
- β es el coeficiente de transferencia
- N es el número de oxidación de la especie
- F es la constante de Faraday
- i es la densidad de corriente medida
- i_{corr} es la corriente de corrosión

Como la ecuación de Tafel es de naturaleza logarítmica, la manera más adecuada de expresar la curva de polarización es en un diagrama E vs log(i), está es representada en la Figura 19.

Figura 19. Comportamiento de polarización y rectas de Tafel de un metal M.



Fuente. Tomada de [40].

Partiendo del potencial de corrosión, es iniciada la polarización catódica o anódica, midiéndose la corriente característica para cada sobrepotencial. Durante el avance de la polarización los fenómenos, anódico y catódico se tornan independientes aproximándose a las rectas de Tafel. Extrapolándose las rectas en el potencial de corrosión (E_{corr}) es obtenido el valor de la tasa de corrosión o corriente de corrosión (I_{corr}). Los coeficientes a y b son llamados las inclinaciones de Tafel, y pueden ser determinados experimentalmente, siendo de gran importancia en los estudios de mecanismos de corrosión.

ANEXO D. Resistencia a la polarización lineal.

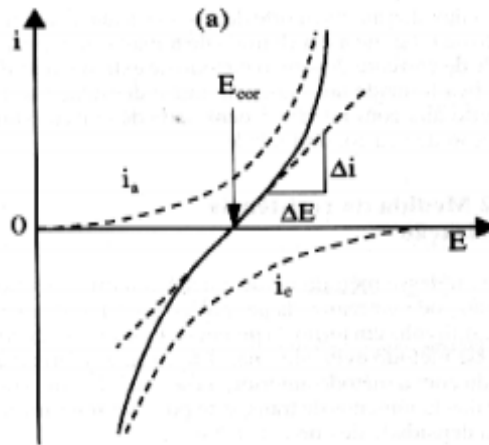
El método de polarización lineal, inicialmente llamado así, fue popularizado por Stern & Geary en 1957 y actualmente recibe el nombre de método de la resistencia a la polarización, debido a tener unidades de resistencia ($\Omega \cdot m^2$).

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot I_{corr} \cdot (\beta_a + \beta_c)} \quad (19)$$

El método de resistencia a la polarización tiene la ventaja de determinar la resistencia efectiva de la interfase metal-solución, es decir, la velocidad de corrosión a través de la polarización anódica o catódica de algunos milivoltios con respecto al potencial de corrosión del metal estudiado [41].

La Figura 20 muestra de forma esquemática la linealidad de la curva próxima al potencial de corrosión cuando las curvas de polarización son realizadas. La resistencia a la polarización (R_p), es calculada como el inverso de la pendiente de la curva de potencial vs densidad de corriente. De esta forma, un valor alto de R_p indica que el material no es susceptible a la corrosión y un valor bajo indica un alto potencial de corrosión [42].

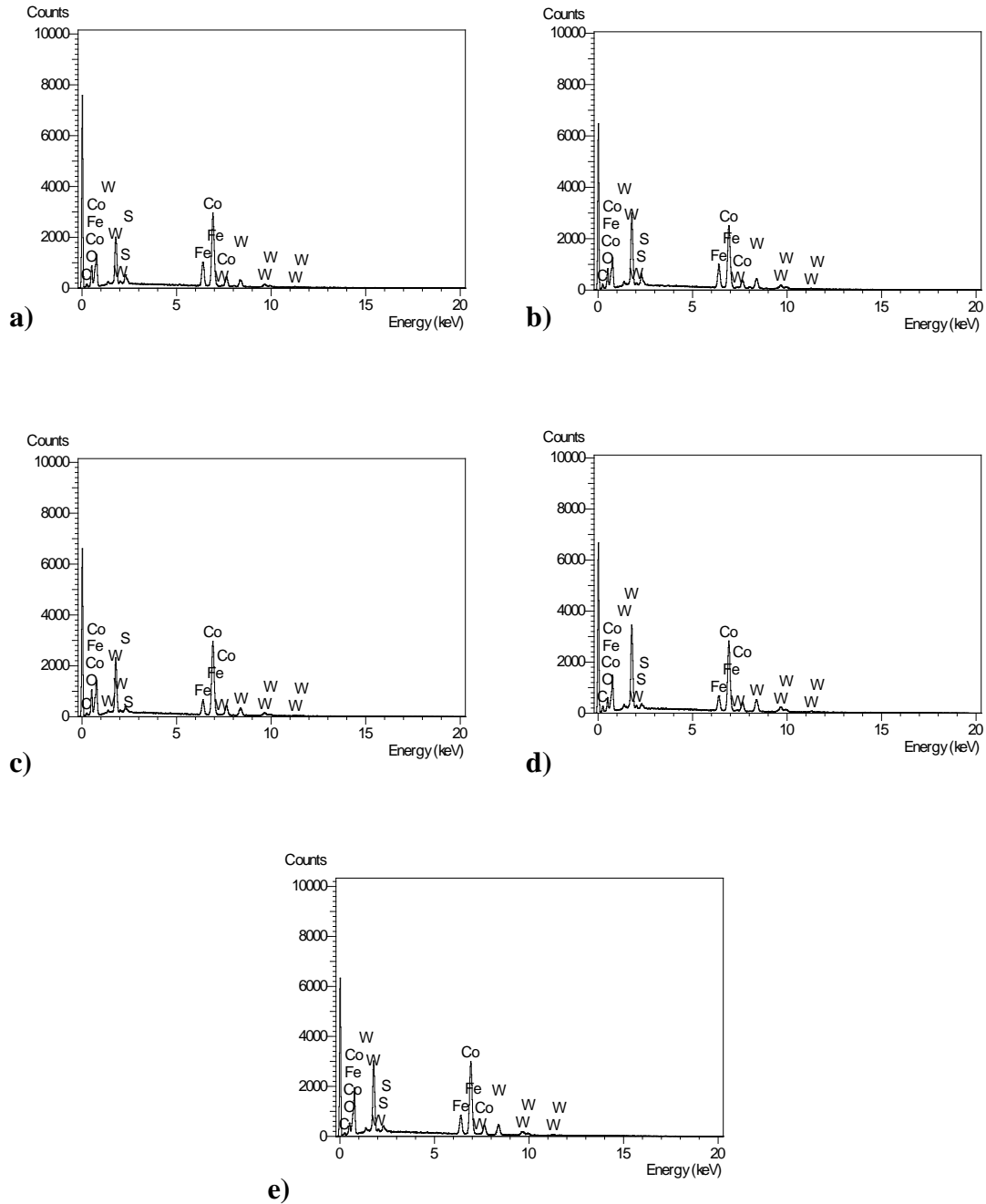
Figura 20. Curva de polarización en escala lineal.



Fuente. Tomado de [43].

ANEXO E. Resultados EDX de las partículas Fe-Co-W.

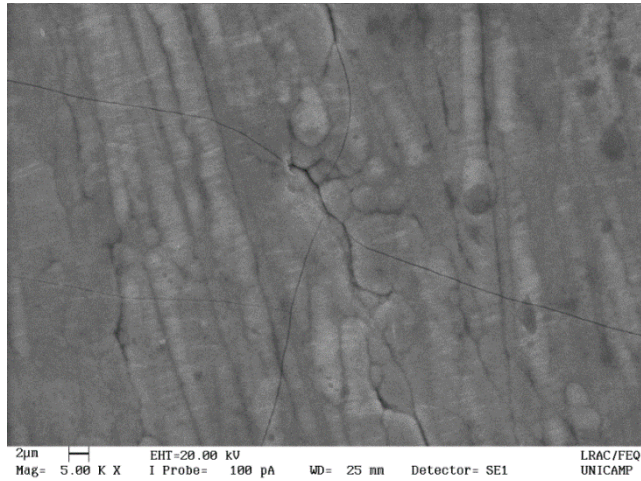
Figura 21. Resultados EDX de las partículas Fe-Co-W obtenidos a (a) $10 \text{ mA/cm}^2 - 20^\circ\text{C}$, (b) $10 \text{ mA/cm}^2 - 60^\circ\text{C}$, (c) $50 \text{ mA/cm}^2 - 20^\circ\text{C}$, (d) $50 \text{ mA/cm}^2 - 60^\circ\text{C}$ y (e) $30 \text{ mA/cm}^2 - 40^\circ\text{C}$.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

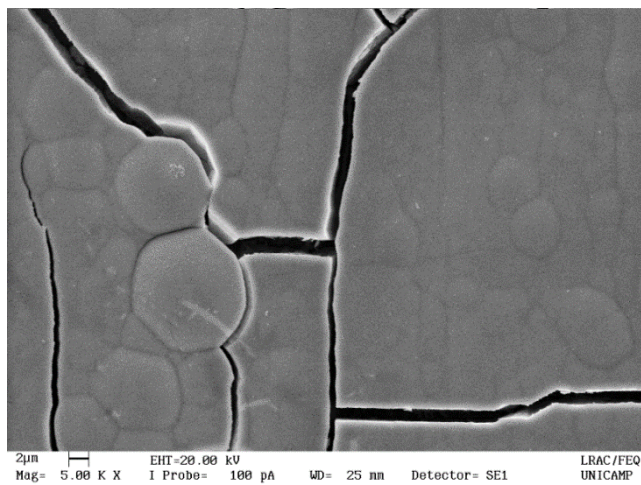
ANEXO F. Imágenes obtenidas por SEM.

Figura 22. Microscopia electrónica de barrido con ampliación de 5.00 K X de la aleación Fe-Co-W realizada a condiciones de 10 mA/cm² y 60 °C.



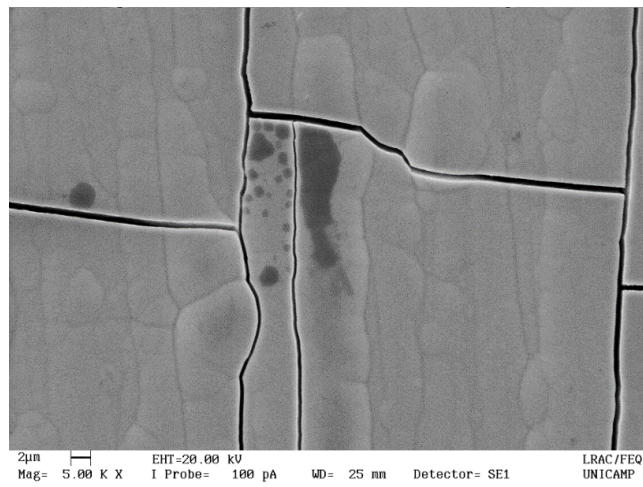
Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

Figura 23. Microscopia electrónica de barrido con ampliación de 5.00 K X de la aleación Fe-Co-W realizada a condiciones de 50 mA/cm² y 20 °C.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

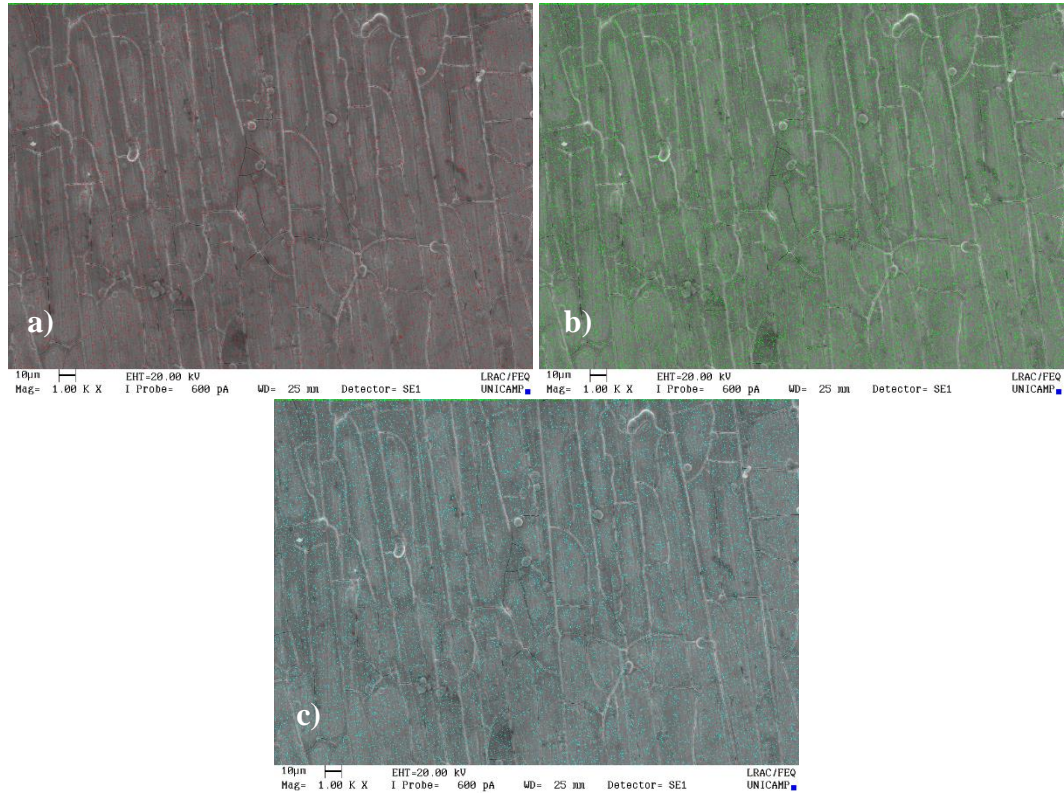
Figura 24. Microscopia electrónica de barrido con ampliación de 5.00 K X de la aleación Fe-Co-W realizada a condiciones de 30 mA/cm² y 40°C.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

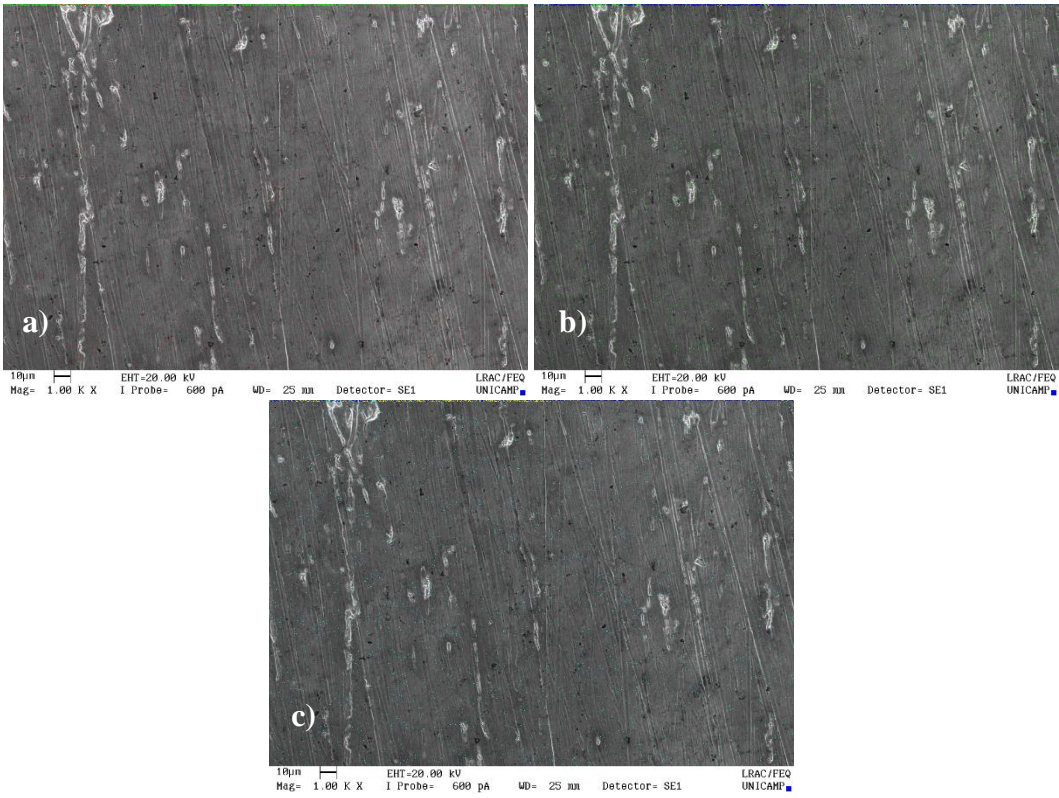
ANEXO G. Distribución Mapping de Fe-Co-W en la superficie de la aleación.

Figura 25. Distribución Mapping de (a) Hierro, (b) Cobalto y (c) Tungsteno, en la superficie de la aleación depositada a 10 mA/cm^2 y 20°C .



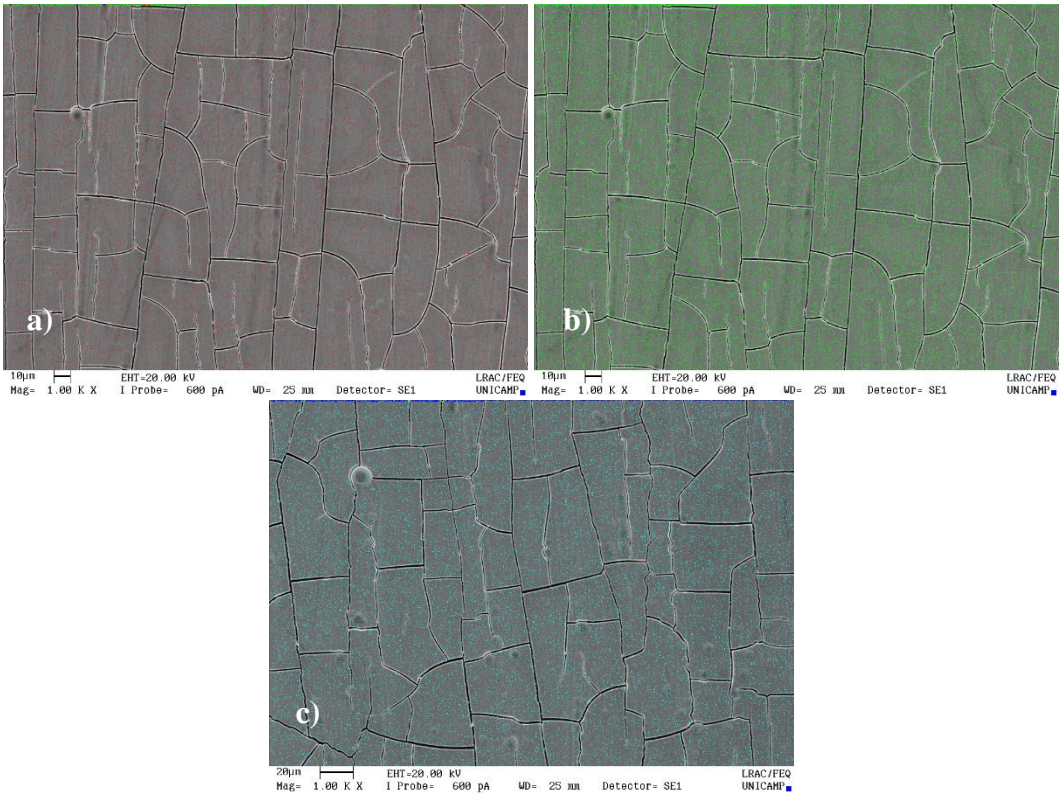
Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

Figura 26. Distribución Mapping de (a) Hierro, (b) Cobalto y (c) Tungsteno, en la superficie de la aleación depositada a 10 mA/cm² y 60°C.



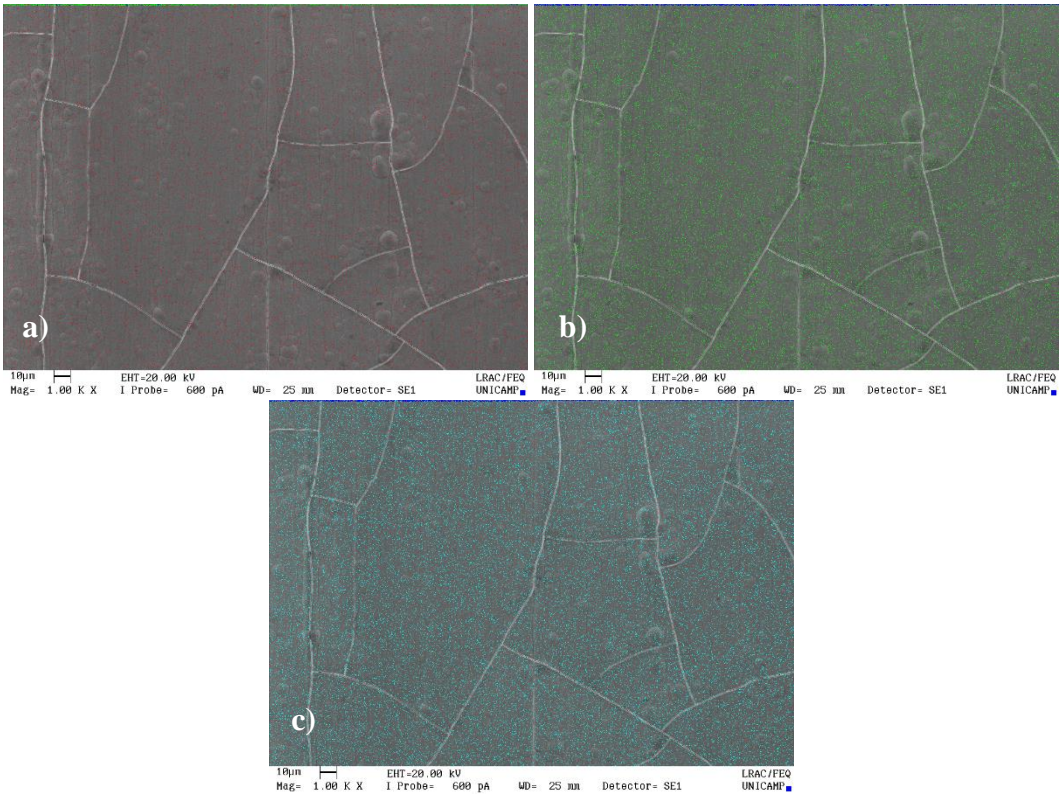
Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

Figura 27. Distribución Mapping de (a) Hierro, (b) Cobalto y (c) Tungsteno, en la superficie de la aleación depositada a 50 mA/cm² y 20°C.



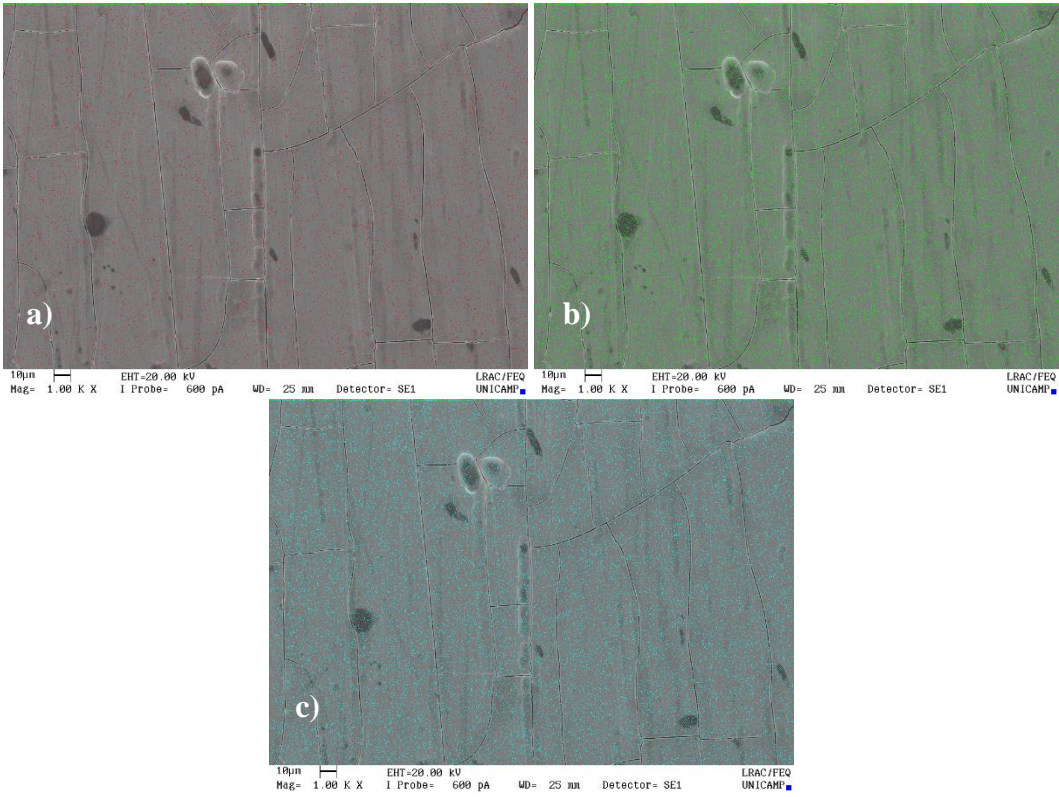
Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

Figura 28. Distribución Mapping de (a) Hierro, (b) Cobalto y (c) Tungsteno, en la superficie de la aleación depositada a 50 mA/cm² y 60°C.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.

Figura 29. Distribución Mapping de (a) Hierro, (b) Cobalto y (c) Tungsteno, en la superficie de la aleación depositada a 30 mA/cm² y 40°C.



Fuente. Laboratorio de Recursos Analíticos y de Calibración UNICAMP.