



INSTITUTO MEXICANO DEL TRANSPORTE

# **Estudio cinético y caracterización del recubrimiento anticorrosivo base níquel (Ni) para su aplicación en sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI) como ánodo en estructuras de concreto.**

---

Abraham López Miguel  
José Trinidad Pérez Quiroz  
Miguel Martínez Madrid  
Raúl Ortega Borges  
Mariela Rendón Belmonte  
Jorge Terán Guillén  
Maura Arroyo Olvera

Publicación Técnica No. 620  
**Sanfandila, Qro.**  
**2021**

ISSN 0188-7297



Esta investigación fue realizada en la Coordinación de Ingeniería Vehicular e Integridad Estructural del Instituto Mexicano del Transporte, por el Dr. Abraham López Miguel, Dr. José Trinidad Pérez Quiroz, Dr. Miguel Martínez Madrid, Dr. Raúl Ortega Borges, Dra. Mariela Rendón Belmonte, Dr. Jorge Terán Guillén y la Ing. Maura Arroyo Olvera.

Esta investigación es el producto final del proyecto de investigación interna EI 04/17: “Estudio cinético y caracterización del recubrimiento anticorrosivo base Níquel (Ni) para su aplicación en sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI) como ánodo en estructuras de acero en concreto”.

Se agradece la colaboración del Dr. Raúl Ortega Borges investigador del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) así como al CIDETEQ por las facilidades otorgadas para el desarrollo del trabajo.



# Contenido

---

	Página
Índice de figuras .....	v
Índice de tablas .....	vii
Sinopsis.....	ix
Abstract .....	xi
Resumen ejecutivo.....	xiii
Introducción.....	1
1. Antecedentes .....	3
1.1 Corrosión y causas.....	3
1.2 Impacto de la corrosión en concreto.....	4
2. Métodos para combatir la corrosión .....	7
2.1 Protección catódica por ánodos galvánicos (PCAG) .....	7
2.2 Protección catódica por corriente impresa (PCCI).....	8
3. Materiales para Sistemas de Protección Catódica por Corriente Impresa (SPCCI) .....	11
3.1 Ánodos dimensionalmente estables (DSA) .....	11
3.2 Recubrimientos de Óxidos de Iridio y Óxidos de Tantalio sobre sustrato de Titanio (IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ti) .....	11
3.3 Recubrimiento Níquel-Cobalto-Boro (NiCoB) .....	13
4. Metodología .....	19
4.1 Preparación de la muestra (limpieza y pulido).....	20
4.2 Caracterización electroquímica del baño electrolítico.....	21
4.3 Obtención del recubrimiento a potencial constante .....	24
4.3.1 Caracterización del recubrimiento .....	25
5. Resultados y discusión.....	27
5.1 Preparación de la muestra (Limpieza y pulido).....	27
5.2 Caracterización electroquímica del baño electrolítico por Voltamperometría cíclica (VC). .....	27
5.3 Obtención del recubrimiento NiCoB a potencial constante.....	37
5.3.1 Potenciales de sobre cruce .....	37
5.3.2 Caracterización física del recubrimiento NiCoB .....	40
5.3.3 Caracterización química de los recubrimientos .....	45

---

5.3.4 Caracterización electroquímica .....	55
Conclusiones.....	63
Bibliografía .....	65
Anexos .....	71

## Índice de figuras

---

Figura 4.1 Preparación de las muestras para el electrodeposición.....	20
Figura 4.2 Composición de baños electrolíticos reportados en bibliografía (Gamboa et al., 2006; Onoda et al., 1993; Rodriguez et al., 1999).....	21
Figura 4.3 a) celda electroquímica, b) electrodos de trabajo y c) potenciostato biologic SP-200.....	23
Figura 5.1 Ventana de potencial en electrolito soporte a 25°C y 20 mV/s.....	28
Figura 5.2 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de Níquel a 25°C, 45°C y 70°C.....	29
Figura 5.3 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de Cobalto.....	30
Figura 5.4 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de Níquel y Cobalto.....	31
Figura 5.5 Comportamiento del Esc con el incremento de temperatura y concentración de iones Cobalto.....	32
Figura 5.6 Comportamiento del Esc con el incremento de temperatura y concentración de iones Cobalto a concentración de 0.067 M de iones de Níquel.....	33
Figura 5.7 Comportamiento del Esc a concentración fija de 0.134 M de Níquel e incremento de la temperatura y concentración de iones Cobalto.....	34
Figura 5.8 Comportamiento del Esc a 0.2 M de Níquel con el incremento de iones de Cobalto.....	35
Figura 5.9 Influencia de la concentración de iones Cobalto y la temperatura en la eficiencia del depósito.....	36
Figura 5.10 Influencia del incremento de la concentración de iones de Níquel y temperatura en la eficiencia del depósito.....	36
Figura 5.11 Influencia de la concentración de iones de Níquel y Cobalto e incremento de la temperatura en la eficiencia del baño electrolítico.....	37
Figura 5.12 Caracterización por voltamperometría cíclica.....	38
Figura 5.13 Comportamiento de los potenciales de sobrecruce (Esc).....	39
Figura 5.14 Placas de 2 x 2 cm y 0.5 x 2 cm con recubrimiento Ni-Co-B, un total de 6 muestras por cada condición experimental.....	40
Figura 5.15 Porcentaje de Cobalto y Níquel en la aleación al incrementar [Ni]/[Co] en el baño electrolítico.....	46
Figura 5.16 Resistencia a la corrosión en NaCl al variar [Ni]/[Co] en el baño electrolítico.....	47
Figura 5.17 Resistencia a la corrosión en Ca(OH) <sub>2</sub> al variar la [Ni]/[Co] en el baño electrolítico.....	48
Figura 5.18 Comportamiento de la velocidad de corrosión del recubrimiento expuesto en medio con iones Cloruro 3.5 %.....	49

Figura 5.19 Comportamiento de la velocidad de corrosión del recubrimiento y acero en medio alcalino. ....	49
Figura 5.20 Diagrama de Nyquist del recubrimiento y del AC expuesto en NaCl..	50
Figura 5.21 Modelos de circuitos eléctricos propuestos (E.mahé, D. Devilliers, H.groult et al., 1999; Tswen Shieh & Hwang, 1993) para la obtención de parámetros en EIS. ....	51
Figura 5.22 Diagrama de Nyquist del recubrimiento y del AC expuesto en medio alcalino. ....	52
Figura 5.23 a) velocidad de corrosión y b) tiempo de vida aproximado en recubrimientos NiCoB para espesores de 0.03mm y 0.1mm evaluados en medios con iones Cloruro y medio alcalino. ....	54
Figura 5.24 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de O <sub>2</sub> en recubrimientos obtenidos a 25°C. ....	56
Figura 5.25 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de O <sub>2</sub> en recubrimientos obtenidos a 45°C. ....	57
Figura 5.26 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de Cl <sub>2</sub> en recubrimientos obtenidos a 25°C. ....	58
Figura 5.27 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de Cl <sub>2</sub> en recubrimientos obtenidos a 45°C. ....	59



## Índice de tablas

---

Tabla 1.1 Daños y pérdidas económicas del proceso de corrosión del acero.....	4
Tabla 3.1 Propiedades del recubrimiento NiCoB.....	16
Tabla 4.1 Composición del baño electrolítico .....	22
Tabla 4.2 Matriz experimental para las pruebas con el electrolito soporte.....	22
Tabla 4.3 Información para la determinación del diseño experimental.....	23
Tabla 4.4 Arreglo experimental para la obtención del recubrimiento.....	24
Tabla 5.1 Fotografías de los recubrimientos obtenidos a 25 °C y 45 °C. ....	40
Tabla 5.2 Mapeo de composición química de los recubrimientos obtenidos a 25°C y 45°C. ....	42
Tabla 5.3 Mapeo de composición química de los recubrimientos obtenidos a 25°C y 45°C. ....	44
Tabla 5.4 Valores de EIS obtenidos en el recubrimiento y AC en NaCl 3.5%. ....	51
Tabla 5.5 Valores obtenidos de EIS obtenidos en el recubrimiento y AC en medio alcalino .....	52
Tabla 5.6 Micrografías del recubrimiento antes y después de la exposición al medio de estudio.....	53
Tabla 5.7 Parámetros cinéticos para la evolución de oxígeno y cloro en el recubrimiento .....	60



## Sinopsis

---

La corrosión del acero en estructuras de concreto genera altos costos a nivel mundial. De acuerdo con investigaciones reportadas el costo por problemas de corrosión se estima en 2.5 mil millones de dólares, equivalente al 3.4% del PIB mundial de acuerdo al reporte IMPACT publicado por la NACE International Report en 2016 (NACE Report et al., 2016). La tecnología existente para mitigar la corrosión es diversa, dentro de esta se encuentran, materiales con mayor resistencia a la corrosión, recubrimientos poliméricos, ánodos puntuales y sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI). Estos últimos son considerados más eficientes para ser empleados en estructuras de mayores dimensiones. Los ánodos utilizados en PCCI y existentes en el mercado son conocidos como “Mixed Metal Oxide” (MMO), consisten de un tubo de titanio (Ti) con recubrimiento de mezcla de óxidos de Rutenio (Ru) e Iridio (Ir).

Esta investigación reporta el comportamiento electroquímico del recubrimiento base níquel (Ni) depositado sobre acero al carbono (AC) y evaluado en medios alcalinos y con iones cloruro. Los resultados indican la viabilidad del recubrimiento para su posible utilización como ánodo (recubrimiento/AC) en sistemas de PCCI a costos más accesibles y con propiedades electroquímicas similares a los ánodos actualmente utilizados.



# Abstract

---

Corrosion of steel in concrete structures generates high costs worldwide; it is reported that the cost for corrosion problems is estimated at 2.5 billion dollars, equivalent to 3.4% of world GDP according to the IMPACT report published by NACE International Report 2016. The existing technology to mitigate corrosion is diverse. Among the different possibilities, there are materials with greater resistance to corrosion, polymeric coatings, point anodes and impressed current cathodic protection systems (ICCP). The latter are considered as the most efficient systems for using in large structures. The anodes used in ICCP and also in the existing market, are known as Mixed Metal Oxide (MMO) anodes (currently primarily used in the United States of America) consist of a titanium tube (Ti) with a mixture of oxides of Ruthenium (Ru) and Iridium (Ir).

This research reports the nickel-based coating's electrochemical behavior deposited on carbon steel (CS) and evaluated in alkaline and chloride ions. The results indicate the coating's viability for possible use as an anode (coating/AC) in ICCP systems at competitive prices and with electrochemical properties similar to the anodes currently in use.



# Resumen ejecutivo

---

Esta investigación está dividida en 6 capítulos.

El capítulo 1 es la introducción, que provee información en relación con el panorama del proyecto incluyendo problema, soluciones y metodología existentes relacionados con el trabajo de investigación. El capítulo 2 inicia con la revisión de la literatura que describe la teoría sobre la degradación de las estructuras de concreto, las principales formas de corrosión que sufren estas y los fundamentos del control de la corrosión. El capítulo 3 corresponde a la descripción de los ánodos actualmente empleados en sistemas de protección catódica, así como los antecedentes del recubrimiento NiCoB como anticorrosivo y como material electrocatalítico para la evolución de oxígeno e hidrógeno. En el capítulo 4 se presenta la metodología para la obtención, caracterización y evaluación del recubrimiento NiCoB, así como una descripción de las técnicas empleadas. En el capítulo 5 se presentan los resultados y discusión del proceso de obtención del recubrimiento, así como la caracterización y evaluación a un recubrimiento comercial. El capítulo 6 contiene las conclusiones del trabajo, respecto a la obtención, caracterización y evaluación del recubrimiento comercial y su comparación con el comercial y el ánodo de mezcla de óxidos metálicos.





# Introducción

---

La utilización de ánodos de  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$  (MMO) en gran medida es gracias al desempeño electroquímico que estos presentan, como material anódico para sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI), sin embargo, los óxidos de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que se generan durante su fabricación reducen el tiempo de vida útil del ánodo, generando pasivación en la superficie, adicionalmente su costo es elevado \$341.00 USD (1 m de longitud x 16 mm de diámetro), factor que limita su uso a gran escala.

Existen algunos estudios del recubrimiento Ni-Co-B que lo reportan como buen catalizador para la evolución de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y gas cloro ( $\text{Cl}_2$ ), que son algunas de las reacciones que ocurren en los ánodos de sistemas de PCCI, por otro lado, las propiedades físicas como adherencia, resistencia al desgaste y químicas como resistencia a la corrosión en medios ácidos y alcalinos lo posicionan como material anódico alterno para su empleo en sistemas de PCCI.

Sin embargo, pocas investigaciones reportan información electroquímica que sustente los parámetros cinéticos de interés como son densidad de corriente de intercambio ( $J_0$ ), Vida útil como material anódico, velocidad de corrosión como material anódico, los cuales indicarían la viabilidad para ser empleados como ánodos en sistemas de PCCI.

El estudio de los parámetros químicos y electroquímicos de esta aleación ternaria en medios ácidos y neutros permitió generar y obtener información importante del comportamiento electroquímico de esta aleación lo que permitirá obtener materiales electrocatalíticos a costos más accesibles de los materiales anódicos empleados actualmente.



# 1. Antecedentes

---

## 1.1 Corrosión y causas

La corrosión es un proceso de naturaleza electroquímico referido principalmente a metales, este involucra reacciones de oxidación (ánodo) y reducción (cátodo), una pérdida y ganancia de electrones. La norma ASTM G 15 (ASTM NACE/ASTM G193 Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion, 2012) la define como la reacción química o electroquímica entre un material, usualmente un metal y su ambiente, que produce un deterioro del material y de sus propiedades.

Cuando el metal se encuentra embebido en concreto, los productos de corrosión que se generan al iniciar, generan una presión de aproximadamente 490 MPa (Parthiban et al., 2008) generando fisuras en el mismo, estas fisuras facilitan el transporte de iones agresivos a la superficie del acero, acelerando el proceso de corrosión (Oladis Trocolis de Rincon, Aleida Romero de Carruyo, Aleida Romero de Carruyo, Carmen Andrade, 2007). El proceso de corrosión del acero embebido en estructuras de concreto está ligado a diversos fenómenos de naturaleza electroquímica, estos pueden ser acelerados por la presencia de agentes agresivos externos del ambiente, o internos, los cuales están incorporados en el concreto desde su fabricación (Helene, 2003). Una característica de las estructuras que presentan alto riesgo de corrosión, son las expuestas en ambientes con alto contenido de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), por ejemplo, las expuestas en zonas marinas debido a su elevada concentración del ion ( $\text{Cl}^-$ ) (20 000 mg/litro). También cantidades significativas de iones magnesio ( $\text{Mg}^{+2}$ ) y sulfatos ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), normalmente 1400 y 2700 mg/litro, respectivamente (Bermúdez Odriozola & Alaejos Gutiérrez, 2007).

El concreto contiene una solución en sus poros con varios tipos de iones, como: potasio (K), calcio (Ca), hidróxidos ( $\text{OH}^-$ ), sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) y sulfitos ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) (Guangling Song, 1998). Está reportado que la solución poro del concreto tiene un valor de pH de aproximadamente 13.5, con potasio ( $\text{K}^+$ ), sodio ( $\text{Na}^+$ ) y calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) como cationes principales (Bermúdez Odriozola & Alaejos Gutiérrez, 2007; Guangling Song, 1998).

Un proceso de curado correcto del concreto proporciona una alcalinidad de pH 12.5 a 13, esta alcalinidad favorece la formación de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), el cual mantiene pasivo al acero, mientras exista dicho óxido (Guangling Song, 1998; Oladis Trocolis de Rincon, Aleida Romero de Carruyo, Aleida Romero de Carruyo, Carmen Andrade, 2007). Desafortunadamente el valor de pH no siempre se mantendrá, debido al contacto con el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) del ambiente, el cual reaccionará con el Hidróxido de Calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) reduciendo el valor de pH. Cuando

el valor de pH es inferior a 9, la película pasiva formada por la alcalinidad del concreto se rompe e inmediatamente ocurre un proceso de corrosión en la superficie del acero (Reyna et al., 2010).

## 1.2 Impacto de la corrosión en concreto

Las pérdidas por corrosión han incrementado, tanto así que la mitad de los puentes en estados unidos de Norteamérica está dañada por corrosión, principalmente atribuido al uso de sales de deshielo y al menos un 40% de éstos han sido considerados como deficientes a nivel estructural. En el Manual Durar (Oladis Trocolis de Rincon, Aleida Romero de Carruyo, Aleida Romero de Carruyo, Carmen Andrade, 2007) está registrado que los costos de reparación a nivel interestatal ascienden a \$ 50 billones de dólares y la misma creciendo constantemente. En Reino Unido se estima su costo en más de 620 millones de libras, mientras que en Iberoamérica no se dispone información al respecto, pero se considera un poco menor con respecto a los países más fríos, en donde la utilización de sales para el deshielo es muy frecuente. En la tabla 1.1 se presentan datos de los daños y pérdidas causadas por corrosión (Guangling song, 1998; Paul Chess, 2005), datos similares reportados también por Ueli 2018 (Angst, 2018).

**Tabla 1.1 Daños y pérdidas económicas del proceso de corrosión del acero**

<b>Evento</b>	<b>Daño</b>	<b>Pérdidas económicas</b>	<b>Referencias</b>
Estimado en U.S.A	Corrosión en puentes	\$90-150 billones dólares	Federal highway administration (1991)
Estimado en U.S.A	Costo anual de reparación de estructuras	200-450 millones dólares	Transportation Reserch Board (1991)
Estimado en UK	Corrosión en autopista y bases de puentes en carreteras en UK.	GBP 616.5 millones	Wallband (1989)
Estimado en UK	Costo anual de reparación en estructuras de concreto	GBP 500 millones	Rosenberg (1989)
Colapso de la sala del congreso de Berlin	Colapso	N/R	Isecke (1982)

Colapso de la estructura	Colapso	N/R	Heidersbach (1986)
Colapso de postensado de puente de concreto en Gales	Colapso	N/R	Woodward (1988)
Losa delaminada de un puente en nueva York	Una persona muerta	N/R	Broomfield (1997)



## **2. Métodos para combatir la corrosión**

---

Se han propuesto diferentes medidas para frenar el proceso de corrosión del acero (Davis, 2000), una medida primordial consiste en mejorar la calidad del concreto, por ejemplo, baja relación agua/cemento (a/c), resistividad eléctrica, resistencia a la compresión, porosidad y absorción de agua (Oladis Trocolis de Rincon, Aleida Romero de Carruyo, Aleida Romero de Carruyo, Carmen Andrade, 2007). Estas medidas no se pueden controlar en su totalidad, por diversas razones, por lo cual, no son suficientes en muchos casos, por lo que se debe recurrir a otros métodos.

Otra medida para controlar la corrosión es disminuyendo el flujo de electrones mediante el incremento de la resistencia del material, o eliminando uno de los componentes de la celda electroquímica, ya que al eliminar uno de estos el proceso se detiene.

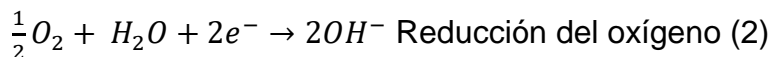
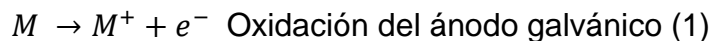
En campo existen tres maneras de lograr el control de la corrosión (Avila & Genesca, 1996):

- 1) Aislamiento eléctrico del material. Esto mediante el empleo de polímeros o resinas, recubrimientos metálicos. Resistentes muchos de ellos a la intemperie, al calor y a los ácidos. En los materiales metálicos se pueden lograr mediante electrodeposición de metales como níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo.
- 2) Polarización del mecanismo electroquímico. Esto se logra modificando el ambiente en el que se encuentra el metal, mediante la adición de inhibidores, los cuales polarizan un electrodo de la celda de corrosión y por consiguiente evitan momentáneamente el proceso.
- 3) Cambiando el sentido de la corriente en la celda de corrosión. Esto mediante la conexión con otro metal más electronegativo (Al, Zinc, Mg, y aleaciones), convirtiendo así en cátodo el metal a proteger (Avila & Genesca, 1996). Esto llamado como sistemas de protección catódica, el cual puede ser por ánodos galvánicos (PCAG) o por corriente impresa (PCCI).

### **2.1 Protección catódica por ánodos galvánicos (PCAG)**

Los ánodos son piezas metálicas de tamaño, forma y composición diversa. En este sistema, la corriente galvánica se suministra por el uso de metales embebidos en el mismo ambiente en el que se encuentra el acero a proteger. La corriente está limitada a la capacidad del ánodo, la cual es generada por la corrosión de los

metales en el medio (International Standard ISO 12696, 2012; Javier Avila & Joan Genesca, 1995), como aluminio (Al) magnesio (Mg) y zinc (Zn). Las reacciones principales en este proceso, es la oxidación del ánodo galvánico y la reducción del oxígeno (reacciones 1 y 2, respectivamente).



## **2.2 Protección catódica por corriente impresa (PCCI)**

El ánodo ideal para sistemas de protección catódica por corriente impresa debería ser capaz de pasar la corriente requerida a un bajo valor de sobrepotencial de operación, con pérdidas despreciables del material del ánodo respecto al tiempo (W.R, 2010).

La principal característica de estos sistemas, es la fuente de energía externa, generalmente son rectificadores de corriente continua, celdas solares, etc (International Standard ISO 12696, 2012; Javier Avila & Joan Genesca, 1995; Sergi., 2000). En muchos casos el material del ánodo conductor es inerte, estos incluyen materiales como recubrimientos de titanio en forma de alambre, mallas, cintas, polímeros y concretos conductores. Estos sistemas requieren de un panel de control, cableado y un sistema para la protección de estos cables desde el panel a la zona de aplicación (International Standard ISO 12696, 2012).

En este sistema la estructura a proteger se conecta al polo negativo de la fuente de corriente alterna y el polo positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Los electrodos auxiliares se hacen de chatarra de hierro, aleación de ferrosilicio, grafito, titanio platinado y aluminio. Una característica de este sistema es que utiliza un ánodo dispersor de la corriente (electrodo auxiliar), constituidos por materiales metálicos que en mayor o menor grado se consumen con el paso de la corriente. El intercambio de corriente con el electrolito es a través de reacciones electroquímicas, las cuales dependen del material anódico, como del medio que rodea. Un parámetro importante en estos sistemas es su capacidad de flujo de corriente (densidad de intercambio de corriente,  $J_o$ ), lo cual hace que determinados sistemas sean más eficientes comparados con otros.

Las mallas de titanio (W.R, 2010), así como los ánodos MMO (tubos de platino con recubrimientos de óxidos de rutenio, iridio y sales) empleadas ofrecen buenas propiedades catalíticas y son ampliamente usados en diversas formas, mayormente se emplean como mallas extendidas sobre la superficie del concreto y cubiertas con material cementicio que le proporcione baja resistividad (Sergi., 2000).



De acuerdo con lo anterior surge la necesidad de explorar el desempeño de materiales que suministren igual cantidad de corriente de intercambio a un costo más bajo. En este proyecto se investigarán los parámetros cinéticos del recubrimiento anticorrosivo base níquel depositado sobre acero al carbono, el cual por su diseño geométrico y composición química proporcionaría buenas propiedades para ser empleado en sistemas de este tipo. Además, su costo seguramente disminuirá en un alto porcentaje comparado con la utilización de las mallas de titanio.



## **3. Materiales para Sistemas de Protección Catódica por Corriente Impresa (SPCCI)**

---

### **3.1 Ánodos dimensionalmente estables (DSA)**

La Protección Catódica (PC) evita la costosa remoción de grandes cantidades de concreto contaminado con iones cloruro y minimiza el tiempo de inactividad asociado con la reparación de la estructura de concreto, además, proporciona un método de rehabilitación a largo plazo y requiere un mantenimiento mínimo.

Actualmente existen diversos métodos de protección, los ánodos de MMO se consideran de alto rendimiento, específicamente aquellos que utilizan un sustrato de titanio. Este tipo de ánodos se le conoce como ánodos dimensionalmente estables (DSA). Descubierta por Henry Beer, el ánodo fue el primero en ser patentado en USA y Europa entre 1966 y 1973 (Beer, 1996; Nora et al., 1973) (Bruno, 1998). Está reportado que estos ánodos se desempeñan con gran estabilidad a niveles muy altos de densidad de corriente aplicada en ambientes agresivos. Diez años después, los ánodos MMO sustituyeron en gran medida a los ánodos de grafito usados en la industria cloro alcalina.

### **3.2 Recubrimientos de Óxidos de Iridio y Óxidos de Tantalio sobre sustrato de Titanio ( $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ )**

Estos ánodos consisten de una película delgada (2 - 12.5  $\mu\text{m}$ ) de óxidos de metales preciosos depositados sobre un sustrato de titanio mediante la técnica de rociado térmico (sales fundidas en disoluciones, usualmente iones cloruro en solventes orgánicos). Estos ánodos generalmente están contruidos con óxidos de Rutenio e Iridio, en combinación con óxidos de Titanio o de Tantalio, en algunas ocasiones se ha utilizado el Paladio para aplicaciones específicas y en raras ocasiones se utiliza el óxido de Estaño. La composición química del óxido de metal mezclado depende del entorno en el que se pretende su aplicación y se ajusta para favorecer la evolución del oxígeno o del cloro, variando el porcentaje de Iridio, Rutenio y Tantalio. Para favorecer la evolución de cloro se prefieren recubrimientos ricos en  $\text{RuO}_2$  (ambientes marinos), mientras que para la evolución de oxígeno se prefieren ricos en  $\text{IrO}_2$  (aplicaciones en suelo y concretos).

Las principales características que debe cumplir un material de electrodo para ser útil en estas aplicaciones se citan a continuación.

- 1) Gran superficie.
- 2) Buena conductividad eléctrica.
- 3) Buenas propiedades electrocatalíticas.
- 4) Estabilidad mecánica y química a largo plazo en la capa sustrato/recubrimiento y en la interfaz activa.
- 5) Mínimos problemas de generación de burbujas de gas.
- 6) Selectividad para reacciones de evolución.
- 7) Disponibilidad y bajo costo.
- 8) Seguridad sanitaria.

Como resultado de la combinación de estas características resulta un material idóneo, donde los puntos 2 y 4 son lo que suelen ser los que prevalecen, ya que suelen utilizarse grandes densidades de corriente. Sin embargo, el punto más importante recae en el punto 3 porque es el que proporciona la funcionalidad del material en la aplicación.

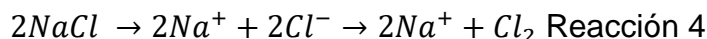
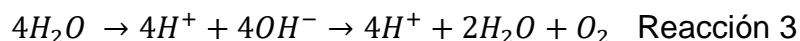
Los requisitos proyectados en la lista anterior se cumplen mejor con óxidos de metales de transición con conductividad metálica o cuasi metálica. El descubrimiento de la alta eficiencia de los metales preciosos provocó un salto tecnológico en la industria electrolítica, en particular en la industria del cloro.

Por lo general, la selección de un material electrocatalítico se basa en un equilibrio entre actividad, estabilidad y costo. El tipo de óxidos que presenta la mayor parte de características mencionadas anteriormente son los óxidos de Rutenio ( $\text{RuO}_2$ ) altamente activos, pero bastante costoso. Las investigaciones actuales están enfocadas en reemplazar electrocatalizadores muy buenos pero caros por materiales más baratos cuyas propiedades electrocatalíticas quizás no sean tan excelentes.

Por consiguiente, un electrocatalizador excelente cuyo rendimiento se deteriora con el tiempo es tecnológicamente menos interesante que un material de cualidades electrocatalíticas más bajas, pero de una estabilidad a largo plazo (S. Trassati, 1984a).

*Reacciones involucradas en un sistema de Protección Catódica por Corriente Impresa.*

Durante el funcionamiento normal del sistema de protección catódica por corriente impresa (PCCI), la reacción química predominante que se produce alrededor del ánodo es la evolución de oxígeno (reacción 3) o cloro (reacción 4) dependiendo el medio en que se encuentre. En la mayoría de los sistemas bien diseñados y operados, la evolución del oxígeno es más común (Paul Chess, 2005).



En este sistema la estructura a proteger se conecta al polo negativo de la fuente de corriente alterna y el polo positivo con un electrodo auxiliar que cierra el circuito. Una característica de este sistema es que utiliza un ánodo dispersor de la corriente (electrodo auxiliar), constituidos por materiales metálicos que en mayor o menor grado se consumen con el paso de la corriente y del tiempo. El intercambio de corriente con el electrolito es a través de reacciones electroquímicas, las cuales dependen del material anódico, como del medio que lo rodea.

De acuerdo con lo anterior surge la necesidad de explorar nuevos materiales con propiedades electroquímicas similares a los ánodos de Rutenio, Iridio y Tantalio. La aleación base níquel ha sido investigada por diferentes autores en aplicaciones como: electrocatalizador para la evolución de oxígeno e hidrógeno, material de alta dureza, material resistente a la corrosión atmosférica, etc. Las propiedades como alta conductividad eléctrica ( $6.8123 \times 10^{-7} \Omega/m$ ) (Campillo et al., 2002), resistencia a la corrosión (Gamboa et al., 2006; Rodríguez et al., 1999), estabilidad térmica y termodinámica (ASM International, 2004), buena adherencia al sustrato (Campillo et al., 2002), resistencia al desgaste ( $0.004-0.005 \text{mgm}^{-1}$ ) (Bekish et al., 2014) y una buena actividad catalítica (S. Gupta et al., 2016) para la evolución de hidrógeno, permiten pensar en su viabilidad como recubrimiento para ser usado como un ánodo en un sistema de protección catódica por corriente impresa. En este proyecto se evaluarán las propiedades físicas, químicas y electroquímicas de dicho recubrimiento sobre acero al carbono (AC) para ser empleado en sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI).

### 3.3 Recubrimiento Níquel-Cobalto-Boro (NiCoB)

Existe información reportada sobre el uso de este recubrimiento, a continuación, se mencionan algunos trabajos:

**Eltech Systems corporatio** (Kovatch, William A., Martin, Barry L., Bennett, John E., Potho, 1989) patentaron un ánodo tipo malla para protección catódica por corriente impresa soportado en una malla de polímero y embebido en concreto. La malla debe ser de titanio, tantalio, zirconio y niobio. Mesh anode and mesh separator for use with steel reinforced concrete. European Patent Application. No. 0407 348 A1.

**Motonubu Onoda y otros** (Onoda et al., 1993) prepararon películas magnéticas de NiCoB sobre placas de cobre (Cu), cambiando la estructura del recubrimiento periódicamente controlando la densidad de corriente. El contenido de boro co-depositado aumentó a medida que disminuyó la densidad de corriente y los cristales formados son más finos. El espesor de las películas fue de 12.5 nm y es amorfa a 1 A/dm<sup>2</sup> o inferior y el contenido de boro es relativamente alta, pero disminuye el contenido de cobalto en la capa cristalina. La mejor capa obtenida fue con una densidad de corriente de 1.0 y 1.5 A/dm<sup>2</sup>.

**Caballero y otros** (Caballero, Luis, 1994) patentaron un baño electrolítico a base de sulfatos de Ni y Co para la deposición del recubrimiento NiCoB sobre una superficie metálica, mediante pulso de corriente de onda cuadrada (0.018-0.076 A/cm<sup>2</sup>) obtuvo un recubrimiento con 50-75% de Ni, 20-25% de Co y 1-5% de B. Las fases principales fueron boruro de Níquel (Ni<sub>2</sub>B) y boruro de Cobalto (Co<sub>2</sub>B).

**Huaming Wang y otros** (Wang et al., 1995) prepararon por reducción química polvo de aleación de NiCoB de composición (ICP) Ni<sub>31.7</sub> Co<sub>31.7</sub> B<sub>35.8</sub>, el tamaño de partícula fue de 10 nm. El análisis DSC indica que la cristalización del polvo Ni<sub>31.7</sub> Co<sub>31.7</sub> B<sub>35.8</sub> involucra cuatro pasos (picos a 187.5, 237.5, 397.5 y 442.5). El polvo de aleación presenta alta actividad catalítica superior al catalizador Ni Raney en la hidrogenación del benceno.

**Zhong-Bin y otros.** (Yu et al., 1997) obtuvieron por reducción química la aleación NiCoB con diferentes contenidos de Co y midieron su actividad catalítica. Reportan que el área superficial del NiCoB disminuyó con el incremento de Co con un máximo en la aleación de 8% mayor a esto ocurre la cristalización. Las partículas resultaron esféricas y de 10 nm de tamaño promedio. Reportan que la actividad de hidrogenación del Ni-Co-B depende del Ni.

**B. Campillo y otros** (Campillo et al., 2002) investigaron la estructura, morfología y propiedades electroquímicas de la aleación NiCoB sobre acero inoxidable. Reportando buena adherencia, recubrimiento electrodepositado epitaxialmente, el espesor del recubrimiento fue de 20 - 40 μm con una dureza de 750-950 VHN (10 g), conductividad térmica de 0.7394 cal/cm\*s, conductividad eléctrica de 6.8123x10<sup>7</sup>Ω/m.

**Sankara y otros** (Sankara Narayanan et al., 2004) prepararon depósitos de NiCoB variando la relación de sales de níquel/cobalto en el baño electrolítico, reportando que el depósito sin tratamiento térmico es depositado de manera amorfa y permite la formación de fases de Co<sub>3</sub>B con níquel cristalino, incrementando la fase cristalina del depósito. Las propiedades magnéticas de este recubrimiento incrementan con el incremento del contenido de Co en el depósito.

**Gamboa y otros** (Gamboa et al., 2006) evaluaron la resistencia a la corrosión del recubrimiento NiCoB sobre acero al carbono, acero inoxidable y aleación de aluminio. Reportando la composición del recubrimiento en 71.2%wt de Ni, 26.6%wt

de Co y 1.96%wt de B con fórmula básica  $(Ni_{1-x}Co_x)B$ . Las muestras con recubrimiento muestran mayor resistencia a la corrosión, la corrosión observada se debió a defectos del recubrimiento, pero estos procesos de corrosión con el tiempo tienden a disminuir y a pasivarse la superficie por la formación de óxidos.

**Vladimir y otros** (Panić & Nikolić, 2007) propusieron como ánodo para aplicaciones de protección catódica un recubrimiento ternario de  $Ti_{0.6}Ru_{0.3}Ir_{0.1}O_2$  sobre sustrato de Titanio, el cual evaluaron su actividad electrocatalítica y estabilidad química mediante la evolución de cloro y oxígeno en disoluciones de NaCl y  $H_2SO_4$ .

**Guangwen y otros** (Xie et al., 2008) investigaron las propiedades catalíticas del recubrimiento NiCoB sobre nanofibras de carbón. Reportando el espesor del recubrimiento de 80 nm, con composición química 61.2% de Ni, 32.46% de Co y 6.34% de B. La hidrogenación del benceno a anilina con NiCoB como catalizador es del 96.35% mientras que con el catalizador Ni Raney del 97.2%. Por lo tanto, la aleación NiCoB presenta alta actividad catalítica casi similar al catalizador Ni Raney, esto atribuido a su estructura amorfa y fuerte interacción metal-sustrato.

**Guler y otros** (Güler & Tekin, 2009) sintetizaron por primera vez ortoborato de cobalto de diniquel  $CoNi_2(BO_3)_2$ , reportando que el sistema cristalino de  $CoNi_2(BO_3)_2$  es similar a la forma ortorrómbica de  $Ni_2(BO_3)_2$ , y cristaliza en el tipo isoestructural con los compuestos que tienen la fórmula  $M_3(BO_3)_2$ , donde M=Mg, Co y Ni. Los parámetros de celda unitaria  $a = 5.419(9)\text{Å}$ ,  $b = 8.352(0)\text{Å}$  y  $c = 4.478(8)\text{Å}$  y  $Z=2$ .

**Farzaneh y otros** (Farzaneh et al., 2010) estudiaron el efecto de la densidad de corriente en los procesos de deposición del Ni-Co-W. Reportando que el recubrimiento es de estructura cúbica centrada en la cara, constituido principalmente de granos nanocristalinos de tamaño constante (6-11nm). El incremento en la densidad de corriente de deposición, hace disminuir el contenido de Co y W en el recubrimiento. La transferencia de carga tiene lugar a través de tres etapas. 1) Transferencia de iones, 2) la difusión superficial de los iones y su absorción y 3) la difusión superficial de iones en sitios de borde de paso de sitios activos.

**Ximenez y otros** (Ximenez Fyvie, Ana Isabel (MAM Tecnología anticorrosivas, 2011) patentaron un proceso mejorado de limpieza, (mecánico y químico) preparación del sustrato, así como un subproceso de electrodeposición epitaxial (base sales de Ni y Co) mediante pulsos de corriente de onda cuadrada y un sistema de monitoreo y control del proceso de electrodeposición. El recubrimiento resultante es de alta rugosidad y resistente a la corrosión incluso en condiciones altas de temperatura.

**Bekish y otros** (Bekish et al., 2014) prepararon electroquímicamente la aleación NiCoB sobre Cu con diferentes concentraciones de boro e investigaron su estructura, morfología superficial, propiedades magnéticas y químicas del recubrimiento. Reportando que el incremento de B simultáneamente conduce a la disminución de Co y la estructura del NiCoB es fuertemente dependiente del Co.

Con estructura policristalino con bajo contenido de B y al incrementar el boro favorece la transformación de la estructura policristalina cristalina amorfa y después a amorfa. Con 10 y 20% de boro se obtuvo una dureza más alta de 860 HV y una resistencia al desgaste de 0.004 - 0.005  $\text{mgm}^{-1}$ . Las aleaciones con 63-74% de Co y 20% de B son materiales magnéticamente blandos con permeabilidad magnética máximas de 3600-5000 y baja coercitividad ( $15\text{-}22\text{Am}^{-1}$ ).

**Sakita y otros** (Sakita et al., 2014) realizaron el electrodeposición de Ni-B y Ni-Co-B en un baño electrolítico a base de iones de Ni y Co sobre discos de carbono vítreo y ácido bórico como fuente de boro. Reportando que ambos depósitos se obtienen a las mismas condiciones ( $E = -1.2\text{ V}$ ) con un tiempo de deposición de 4 h. Algunos depósitos fueron tratados térmicamente (templados) por 4 h para la cristalización de los componentes Ni - Co. La aleación Ni-B presento estructura amorfa, y es codepositado con Ni por un mecanismo de codeposición. La composición de la aleación fue de  $\text{Ni}_{94}\text{B}_6$  y  $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{21}\text{B}_4$ .

**Suraj Gupta y otros** (Suraj Gupta et al., 2015) prepararon nanopartículas de CoB para la evolución de hidrogeno. Reportando el tamaño promedio de 30-50  $\mu\text{m}$ , generando alta densidad de corriente ( $10\text{ mA/cm}^2$ ) a sobrepotenciales bajos (250 mV), con una pendiente de Tafel de 75 mV/dec siguiendo el mecanismo de reacción de Volmer-Heyrovsky. Posteriormente investigaron la nanocatálisis Ni-Co-B [16] encontraron una densidad de corriente de  $10\text{ mA/cm}^2$  a 170 mV en pH 7 y 133 mV en pH 14, esto también muestra un valor de la pendiente de Tafel de 51 mV/dec a pH 7 sugiriendo el mismo mecanismo de reacción. La presencia de Ni promueve una mayor densidad electrónica a sitios activos del Co en Ni-Co-B.

A continuación, en la tabla 3.1, se resumen las propiedades del recubrimiento NiCoB.

**Tabla 3.1 Propiedades del recubrimiento NiCoB**

<b>Físicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Conductividad térmica de <math>0.7394\text{ cal/cm}^*\text{s}</math>.</li> <li>*Conductividad eléctrica de <math>6.8123 \times 10^7 \Omega/\text{m}</math>.</li> <li>*Espesor como recubrimiento de 20-40 <math>\mu\text{m}</math>.</li> <li>*Dureza de 750-950 VHN (10 g).</li> <li>* Resistencia al desgaste de <math>0.004\text{-}0.005\text{ mgm}^{-1}</math>.</li> </ul>
<b>Químicas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>*Fases principalmente boruro de Níquel (<math>\text{Ni}_2\text{B}</math>) y boruro de Cobalto (<math>\text{Co}_2\text{B}</math>).</li> <li>*Sistema cristalino de <math>\text{CoNi}_2(\text{BO}_3)_2</math> forma ortorrómbica similar al <math>\text{Ni}_2(\text{BO}_3)_2</math>.</li> </ul>



	*Parámetros de celda unitaria $a = 5.419(9)\text{Å}$ , $b = 8.352(0)\text{Å}$ y $C=4.478(8)\text{Å}$ y $Z=2$ .
<b>Electroquímicas</b>	*Pendiente de Tafel de 51 mV/dec a pH 7. *Mecanismo de reacción de Volmer-Heyrovsky. *Catalizador es del 96.35% vs Ni Raney del 97.2%.
<b>Magnéticas</b>	*Permeabilidad magnética máximas de 3600-5000 y baja coercitividad ( $15\text{-}22\text{ Am}^{-1}$ ).

Actualmente se aprovechan estas propiedades del recubrimiento para aplicaciones en catálisis en la evolución del hidrógeno, como recubrimiento en piezas metálicas expuestas en ambientes extremos, el recubrimiento es utilizado mayormente para proteger piezas de la corrosión y mejorar sus propiedades.

En sistemas de protección catódica por corriente impresa se emplean varios materiales en diferentes diseños. El ánodo MMO empleado actualmente es un tubo de titanio de grado 1 (ASTM B 348-83 (Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy, 2013)) que soporta un revestimiento (mezcla de óxidos de rutenio, iridio, y otras sales de los metales del grupo VIII) relleno de grafito o coque de petróleo alrededor del ánodo. La corriente recomendada va de 50 hasta 600 A/m<sup>2</sup> dependiendo del ambiente en el que esté instalado.

El costo de este ánodo (1 m de longitud x 16 mm de diámetro) es de \$ 341 USD, lo cual su costo incrementa al ser requeridos varios de estos ánodos para proteger una estructura (Protección Catódica de México, n.d.).

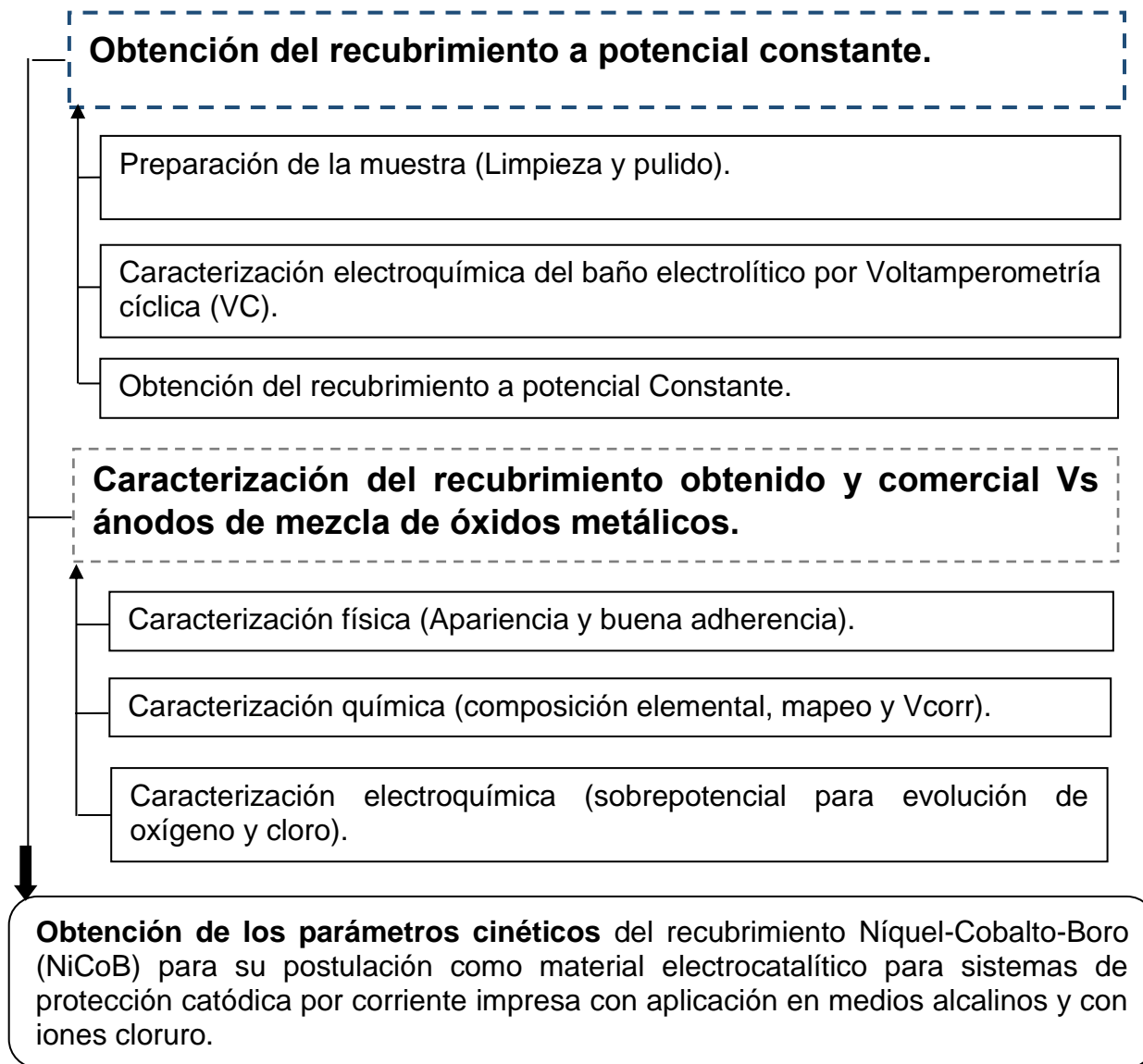
*Estudio cinético y caracterización del recubrimiento anticorrosivo base níquel para su aplicación en sistemas de protección catódica por corriente impresa (PCCI) como ánodo en estructuras de concreto.*

---

## 4. Metodología

---

A continuación, se presenta un diagrama general de la metodología.

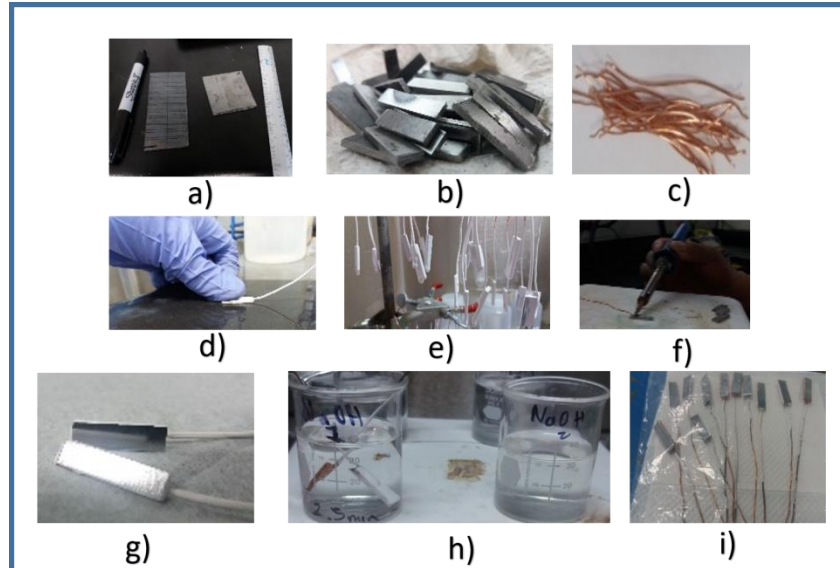


## 4.1 Preparación de la muestra (limpieza y pulido)

La electrodeposición de recubrimientos sobre materiales metálicos, debe pasar por un proceso de pretratamiento de superficie, con el fin de limpiar, homogenizar, y estandarizar la superficie para el depósito.

El proceso de preparación de los electrodos consistió en las siguientes etapas:

- 1) Delimitación del área de trabajo de 1 cm<sup>2</sup>, ver Fig. 4.1 Inciso a) y e).
- 2) Corte de las muestras ver Fig. 4.1 Inciso b).
- 3) Colocación de alambre de cobre para conexiones ver Fig. 4.1 Inciso c) y f).
- 4) Desbaste de restos de corte y soldadura ver Fig. 4.1 Inciso d).
- 5) Limpieza del electrodo en NaOH 2M ver Fig. 4.1 Inciso h).
- 6) Mantener las muestras en bolsas cerradas herméticamente hasta su uso ver Fig. 4.1 Inciso i).



**Figura 4.1 Preparación de las muestras para el electrodeposición**

## 4.2 Caracterización electroquímica del baño electrolítico

La caracterización electroquímica del baño electrolítico para la deposición del recubrimiento, consiste en la evaluación de las condiciones de deposición, tales como: influencia de la temperatura y concentración de iones de níquel y cobalto en el potencial de reducción y en la eficiencia del proceso.

Las condiciones y parámetros reportados en la bibliografía (Figura 4.2), fueron las condiciones de partida, se seleccionarán valores en el rango reportado. Una vez obtenidos los recubrimientos, se procederá a su caracterización física, química y electroquímica. También se comparó con un material comercial en la parte final de la caracterización.

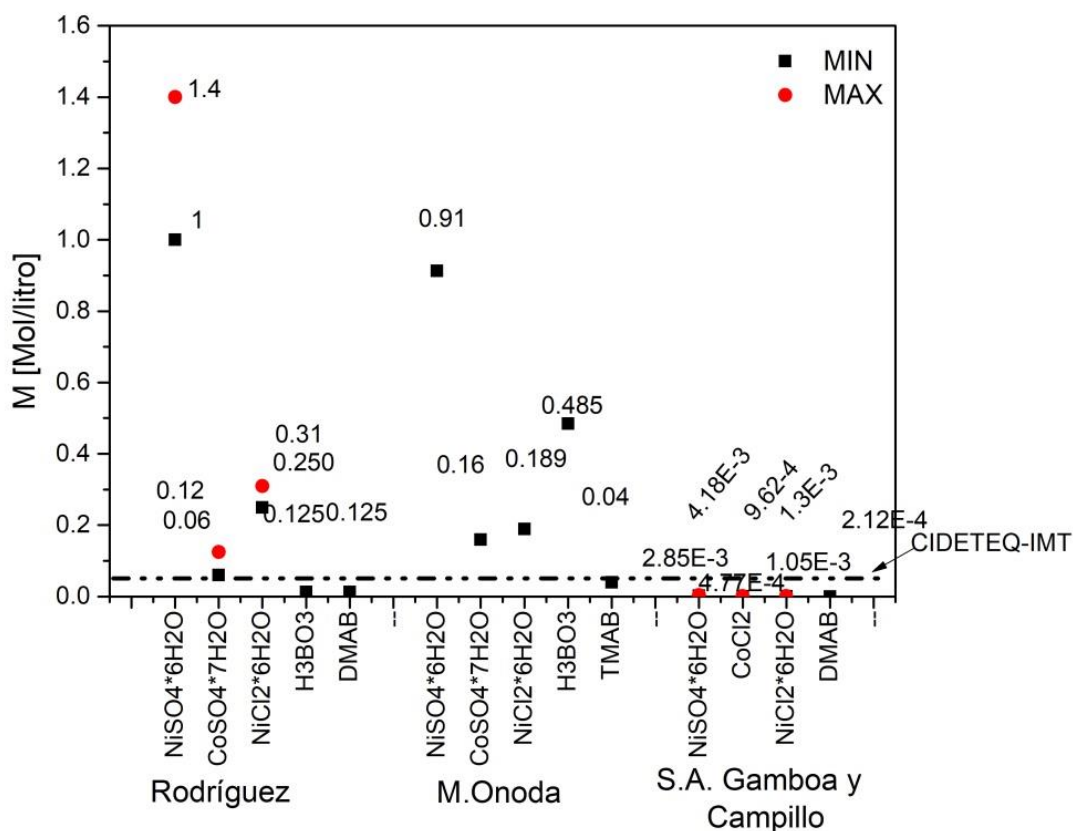


Figura 4.2 Composición de baños electrolíticos reportados en bibliografía (Gamboa et al., 2006; Onoda et al., 1993; Rodríguez et al., 1999)

Las concentraciones seleccionadas de sales de níquel y cobalto son de 0.1 M, ya que representa el promedio de las concentraciones reportadas en la literatura. La tabla 4.1 presenta las concentraciones iniciales del baño empleado:

**Tabla 4.1 Composición del baño electrolítico**

<b>Reactivo</b>	<b>Concentración</b>
*NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O	0.1 M
**CoSO <sub>4</sub> *7H <sub>2</sub> O	0.1 M
***H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.5 M
****DMAB	10X10 <sup>-4</sup> M
-NaC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub>	10X10 <sup>-3</sup> M

\*Como fuente de Ni, \*\*Como fuente de Co, \*\*\*Como fuente de B (ácido bórico) y regulador de pH, \*\*\*\*Agente reductor (dimetilamino borano), y como agente humectante (dodecilsulfato sódico).

Para el diseño experimental se seleccionaron tres factores experimentales que implican concentración de sales de níquel y cobalto [NiSO<sub>4</sub> y CoSO<sub>4</sub>] y temperatura (25°C, 45°C y 70°C). Las disoluciones blanco (electrolito soporte) se ensayaron a las temperaturas seleccionadas, como se describe a continuación (Tabla 4.2). El electrolito de soporte: [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>] 0.5 M, KCl 0.5M, [DMAB] 10<sup>-4</sup> M y NaC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub> 10<sup>-3</sup> M (pH 3±1).

**Tabla 4.2 Matriz experimental para las pruebas con el electrolito soporte**

<b>Experimento</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	25
2	45
3	70

La obtención de la matriz experimental se obtuvo con la ayuda del programa Statgraphics, considerando tres factores experimentales concentración de níquel (Ni), concentración cobalto (Co), y temperatura. Con el cual se obtuvieron un total de 48 ensayos de voltamperometría para caracterizar el baño electrolítico, y determinar los parámetros óptimos para la deposición de la aleación. La tabla 4.3 describe los límites considerados en la matriz experimental.

Tabla 4.3 Información para la determinación del diseño experimental

Factores	Límite Inferior	Límite Superior	Niveles	Unidades	Variables de respuesta
[NiSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O]	0.001	0.2	4	Mol/litro	E <sub>sc</sub> , Eficiencia QA/QC
[CoSO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O]	0.001	0.2	4	Mol/litro	E <sub>sc</sub> , Eficiencia QA/QC
Temperatura	25.0	70.0	3	°C	Influencia de la temperatura

E<sub>sc</sub> = Potencial de sobre cruce (nucleación)

Q<sub>a</sub> = Carga anódica

Q<sub>c</sub> = Carga Catódica

La celda electroquímica (Figura 4.3a) consta de tres electodos, electrodo de trabajo (ET) de acero al carbono con área expuesta de 1 cm<sup>2</sup> (Fig. 4.3b), electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl 3.5M y como electrodo auxiliar (EA) espiral de alambre de platino), las pruebas se realizaron en un potencióstato/galvanostato Biologic SP-200 y software EC-Lab V10.3. (Fig. 4.3c).

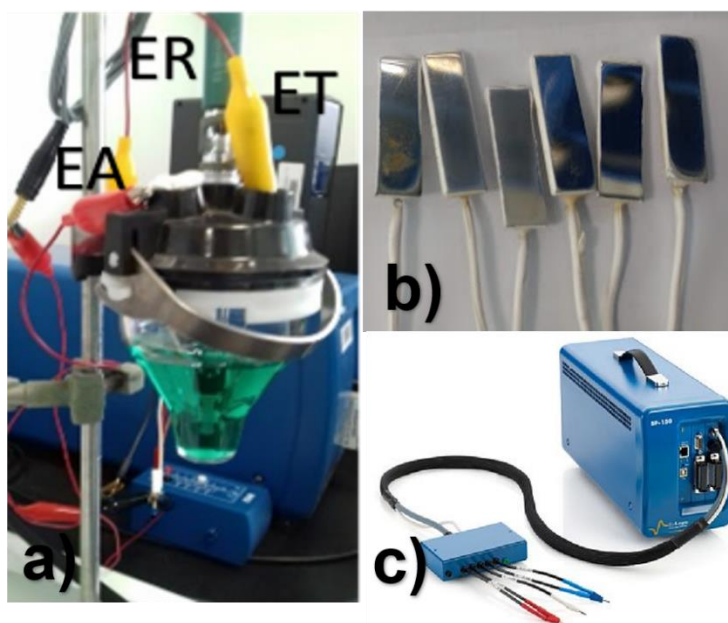


Figura 4.3 a) celda electroquímica, b) electodos de trabajo y c) potencióstato Biologic SP-200

Una vez determinadas las condiciones óptimas para la obtención del depósito se continuó con la obtención del mismo.

### 4.3 Obtención del recubrimiento a potencial constante

La obtención del recubrimiento con diferentes porcentajes de níquel y cobalto, permitirán tener un perfil de comportamiento electroquímico como influencia directa de la composición del mismo. Es por ello que el diseño experimental se elaboró considerando soluciones con diferentes concentraciones de sales de níquel y cobalto. A continuación (Tabla 4.4), se presenta del arreglo experimental. De la información obtenida de la primera parte (caracterización electroquímica del baño) se limitan las temperaturas a 25°C y 45°C para esta parte de obtención del recubrimiento.

**Tabla 4.4 Arreglo experimental para la obtención del recubrimiento**

<b>Factores experimentales:</b>		<b>Min</b>			<b>Max</b>				
Concentración de sales en el baño electrolítico	1 [Ni <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O]	0.01M	0.05M	1.0M	1.5M				
	2 [Co <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *6H <sub>2</sub> O]	0.01M	0.04M	0.09 M	0.18M				
Temperatura		25°C	-----	-----	45°C				
<b>Variables de respuesta:</b>									
1	Masa obtenida por cm <sup>2</sup> .								
2	Relación [Ni] vs % Ni wt								
3	Relación [Co] vs % Co wt								
4	Relación [Ni][Co] vs $\eta_{O_2}$ , $\eta_{Cl_2}$ y $J_0$								
<b>Experimentos</b>									
Relación [Ni]/[Co]	Cobalto	Níquel	0.06	0.08	0.15	1.00	50	100	150

Se considera constante los reactivos proveedores de iones cloruros y boro, dimetilamino y lauril como agentes reductor y humectante respectivamente y valores pH 4 - 6.



### 4.3.1 Caracterización del recubrimiento

Una vez obtenidos los recubrimientos se procede a su caracterización física (espesor y dureza), química (composición química y resistencia a la corrosión) y electroquímica (sobrepotencial para la evolución de oxígeno y cloro) del recubrimiento.

La caracterización física consiste en la inspección visual del recubrimiento obtenido, en donde se considerará un buen recubrimiento cuando este no presente demasiados poros, se observe brillante y con buena adherencia. La medición de espesor se realizó únicamente al recubrimiento de NiCoB/AC en el microscopio antes mencionado.

La composición química elemental se realizó mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS) en el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Hitachi, modelo S-3700N, para este caso se realizó en los dos recubrimientos: recubrimiento NiCoB/AC e  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ . La determinación de la velocidad de corrosión se realizará mediante el trazo de la pendiente de Tafel en las curvas de polarización apegado a la norma ASTM G 59 (ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, 2003).

La identificación de las fases cristalinas presentes en el recubrimiento NiCoB/AC se obtuvo mediante el difractómetro de rayos X (DRX) marca Bruker y modelo D8 Advance. Para el caso de la dureza, se empleó un microdurómetro marca MMT-1 con indentador piramidal siguiendo el procedimiento de las normas ASTM (ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 2011; ASTM E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, 2012).

Los ensayos electroquímicos consistieron en determinar la actividad electrocatalítica del recubrimiento mediante el sobrepotencial para la evolución de oxígeno ( $\eta_{\text{O}_2}$ ) y cloro ( $\eta_{\text{Cl}_2}$ ), la densidad de corriente de intercambio ( $J_0$ ) y los valores de las pendientes de Tafel ( $\beta_a$ ). Esto mediante curvas de polarización, voltamperometría cíclica (50 mV/s, -1.0 - 1.0 V) y de barrido lineal a partir del potencial a circuito abierto ( $E_{\text{oc}}$ ).

Estos evaluados en medio alcalino (MAL) que simula las condiciones de una estructura de concreto y en medio neutro con iones cloruro (MNC) que simula un ambiente marino, los cuales representarían las condiciones en las que operaría este recubrimiento como ánodo. El medio neutro con iones cloruro 0.5 M y el medio alcalino en una disolución de hidróxido de calcio ( $\text{CaOH}_2$ ) 0.01M (pH=13), todos los reactivos químicos utilizados fueron grado analítico.



## **5. Resultados y discusión**

---

### **5.1 Preparación de la muestra (Limpieza y pulido)**

Para la electrodeposición de recubrimientos sobre materiales metálicos, estos deben pasar por un proceso de pretratamiento de superficie. El proceso de preparación de los electrodos consistió en las etapas que se mencionan en el punto 4.1 del capítulo 4 de metodología:

### **5.2 Caracterización electroquímica del baño electrolítico por Voltamperometría cíclica (VC).**

El estudio de la formación de fases metálicas sobre el sustrato, a partir de la reducción de los iones metálicos en disolución, se realizó mediante voltamperometría cíclica, esto ayudará a entender el proceso de deposición electroquímica de metales y sus aleaciones, así como la eficiencia energética del proceso redox.

#### **a) Límite de electroactividad del electrolito soporte.**

Se determinó el intervalo de potenciales (ventana de potencial) en que no participen procesos de reducción u oxidación, ya que estos pueden enmascarar el comportamiento electroquímico de la deposición de la aleación. Para esto se realizan “voltamperogramas” sobre el electrolito de soporte a las condiciones descritas en la tabla 4.2; temperaturas de 25°C, 45°C y 70 °C con una velocidad de barrido de 20 mV/s. La figura 5.1 muestra la curva obtenida en las condiciones mostradas anteriormente.

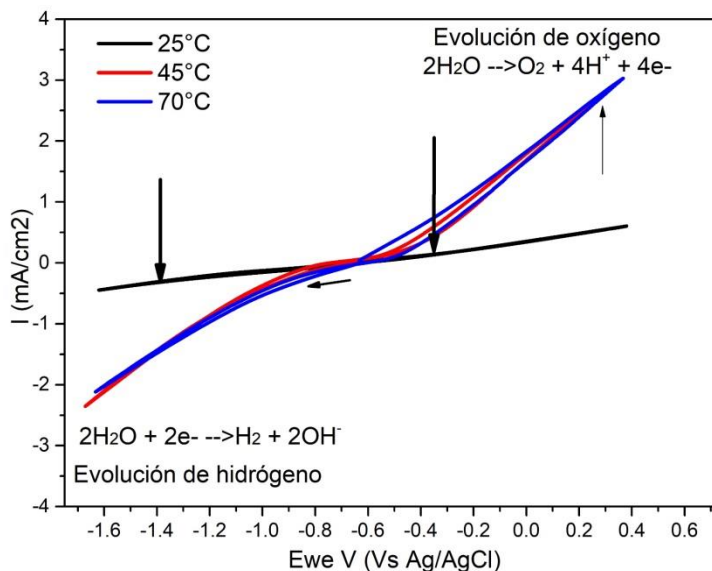
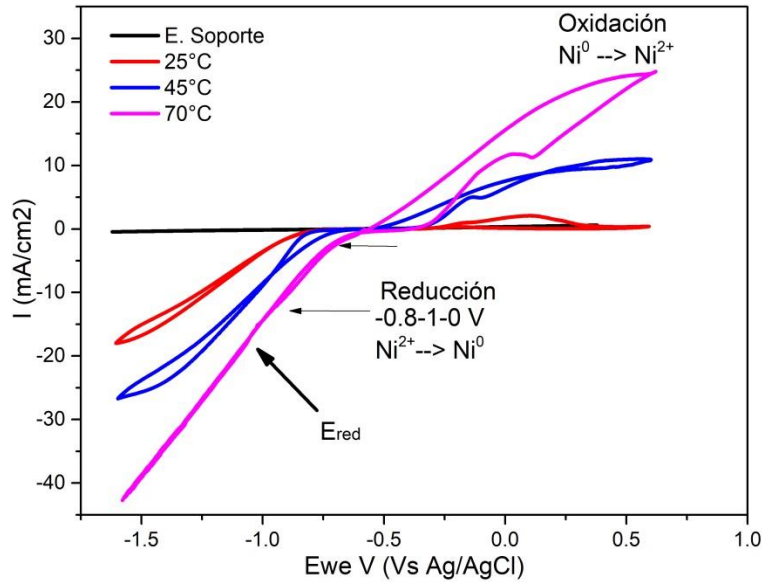


Figura 5.1 Ventana de potencial en el medio electrolito soporte a 25°C y 20 mV/s

Puede observarse que los límites anódico y catódico de -1.0 a 1.0 V vs Ag/AgCl se encuentra “delimitados” por la evolución de hidrógeno y oxígeno, respectivamente. La influencia de la temperatura se observa en el incremento de la corriente de -0.5 a 2.5 mA en las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno ( $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ ). No existen procesos de oxidación y reducción adicionales a estos, tampoco sobrecruces que podrían enmascarar el comportamiento electroquímico de la electrodeposición de la aleación, y no se aprecian procesos de oxidación y reducción del electrodo de trabajo.

## b) Influencia de la temperatura en el potencial de reducción de níquel

A continuación, en la figura 5.2, se presentan los voltamperogramas de la disolución de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 M y se observa la influencia de la temperatura en los procesos de oxidación y reducción del níquel.



**Figura 5.2 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de níquel a 25°C, 45°C y 70°C**

El voltamperograma anterior se observa un sobre-cruce en aproximadamente -1.0 V atribuido a la deposición de Níquel  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$ . En la región anódica se observa el proceso de oxidación de Níquel  $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  en aproximadamente 0.8 V. Se observa un desplazamiento en el potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ) con el incremento de la temperatura a velocidad de barrido de 20 mV/s, dicho desplazamiento podría deberse a los efectos de caída óhmica lo que hace suponer la ausencia de reacciones acopladas. El potencial de sobre-cruce aproximadamente 0.8 V es independiente de la velocidad de barrido.

### **c) Influencia de la temperatura en el potencial de reducción de cobalto**

Como parte de la caracterización de electrolito se realizó la caracterización para el baño con  $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y su comportamiento a diferentes temperaturas (Fig. 5.3).

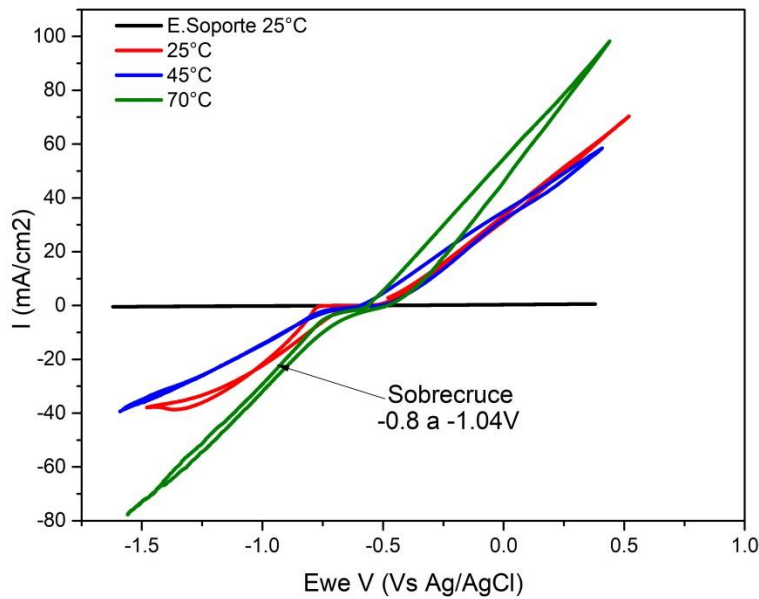
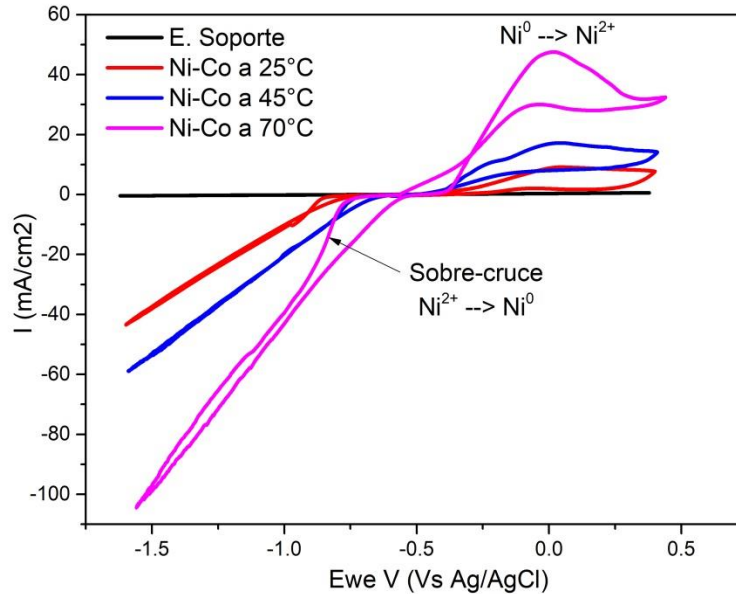


Figura 5.3 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de cobalto

El incremento de corriente catódica y anódica con el aumento de temperatura. Sobre-cruce de potencial desde -0.75 V hasta -1.1 V (deposición de cobalto). No se aprecian procesos de oxidación, únicamente el sobre-cruce de potencial. No se aprecia una contribución directa como efecto de la temperatura en el incremento de corriente.

**d) Influencia de la temperatura en el potencial de reducción de iones de níquel y cobalto ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  concentración 0.1 M).**

En la Figura 5.4 se presenta el voltamperograma del baño electrolítico con iones de níquel y cobalto, y la influencia de la temperatura en el potencial de sobre cruce.



**Figura 5.4 Voltamperometría cíclica a 20 mV/s del baño electrolítico con iones de níquel y cobalto**

En la gráfica anterior se observa un claro incremento en la corriente catódica hasta -106 mA y aproximadamente hasta 50 mA en la corriente anódica, lo cuales son valores de corriente elevados, atribuidos a la resistencia del medio electrolítico para lograr la reducción del ion. Por otra parte, el potencial de sobre-cruce se observa en el rango de -0.8 a -0.95 V vs Ag/AgCl a temperaturas de 25°C y 45°C, caso contrario a temperatura de 70°C. La oxidación del  $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  se aprecia a todas las temperaturas con un incremento en la corriente a la temperatura de 70°C.

El desplazamiento ligero del pico catódico  $P_c$  (oxidación de Ni) con el incremento de temperaturas observado podría atribuirse a la oxidación del níquel. Por otra parte, se aprecia un enmascaramiento del proceso de oxidación de  $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ , con el incremento de la velocidad.

El hecho de que no se observe un sobre-cruce no indica que no se manifiesta el proceso de electrocristalización, con la perturbación de potencial establecida.

Como se precia en las gráficas anteriores, los procesos de sobre cruce (nucleación), los valores de potencial de reducción y oxidación de los iones metálicos, así como los valores de densidad de corriente a la que se llevan a cabo, revelan información importante de los procesos involucrados, pero también es de vital interés conocer la influencia de la concentración de iones y temperatura en estos parámetros, así como en la eficiencia del proceso. Esto se resume en las siguientes gráficas.

**Caracterización del baño electrolítico en la influencia de concentración y temperatura en el potencial de sobre cruce y eficiencia del depósito.**

### a) Influencia de la concentración de iones (Ni y Co) y temperatura en el potencial de sobre cruce (Esc).

Las gráficas siguientes 5.5 a 5.8 presentan el comportamiento de la concentración de iones de níquel y cobalto y describen la influencia de la concentración de iones níquel en el potencial de sobre cruce (nucleación).

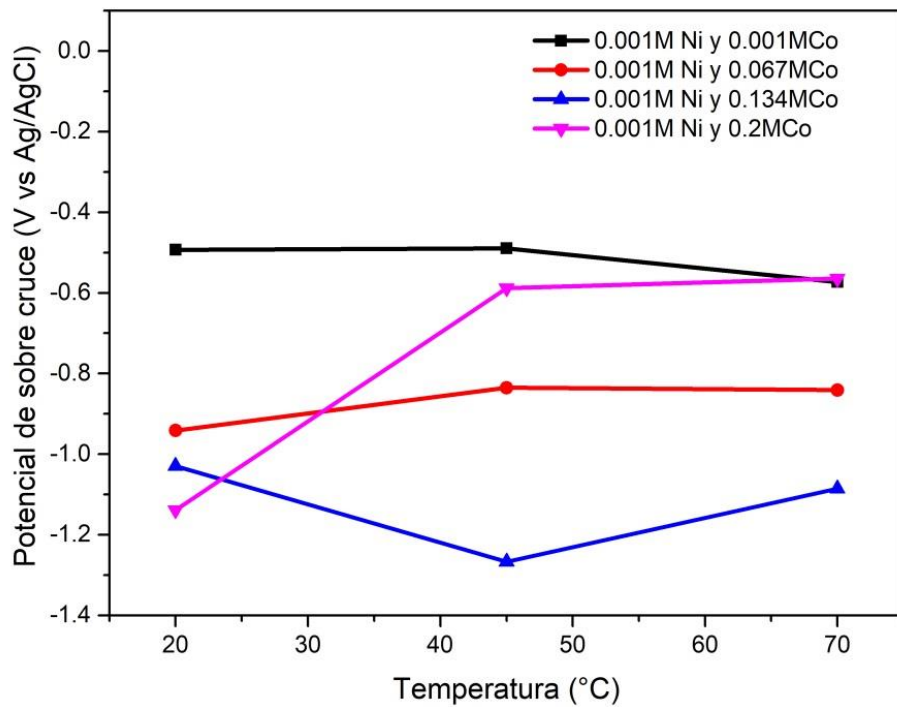


Figura 5.5 Comportamiento del Esc con el incremento de temperatura y concentración de iones cobalto



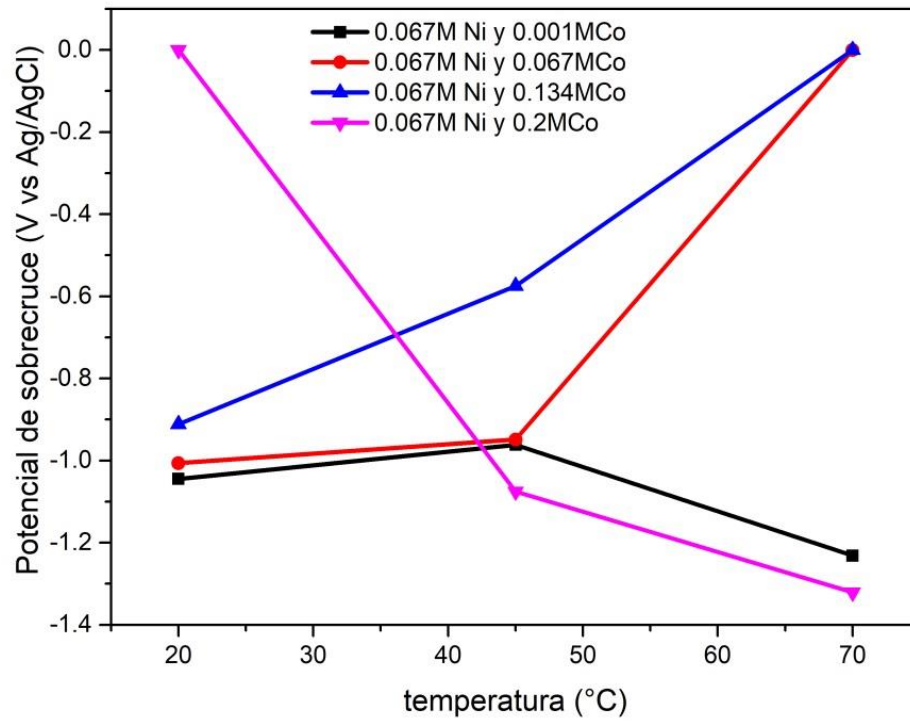


Figura 5.6 Comportamiento del Esc con el incremento de temperatura y concentración de iones cobalto a concentración de 0.067 M de iones de níquel

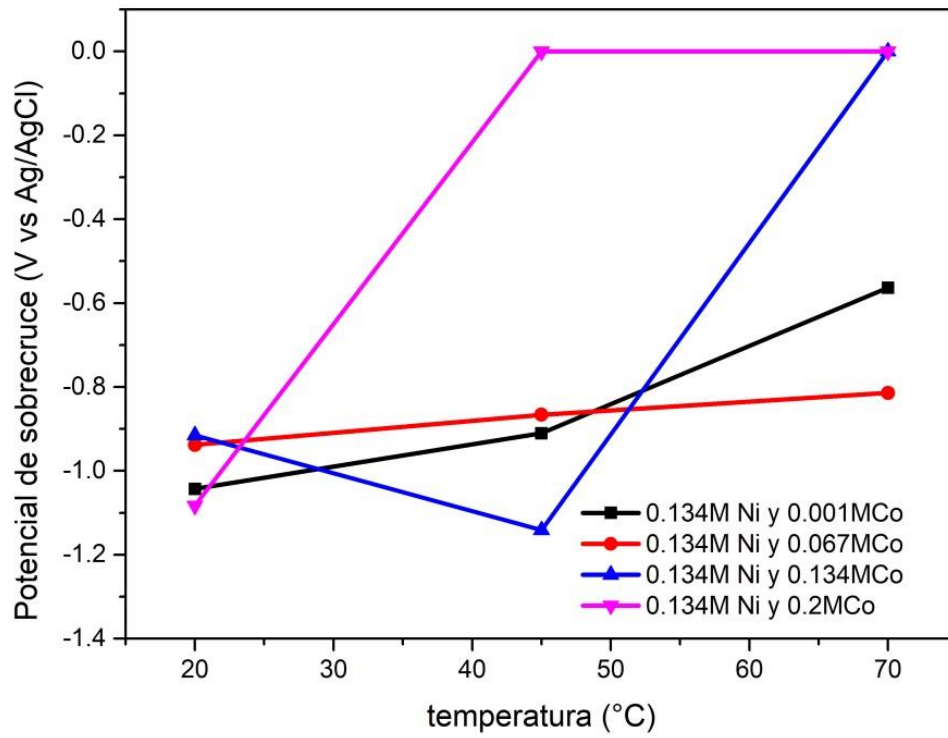
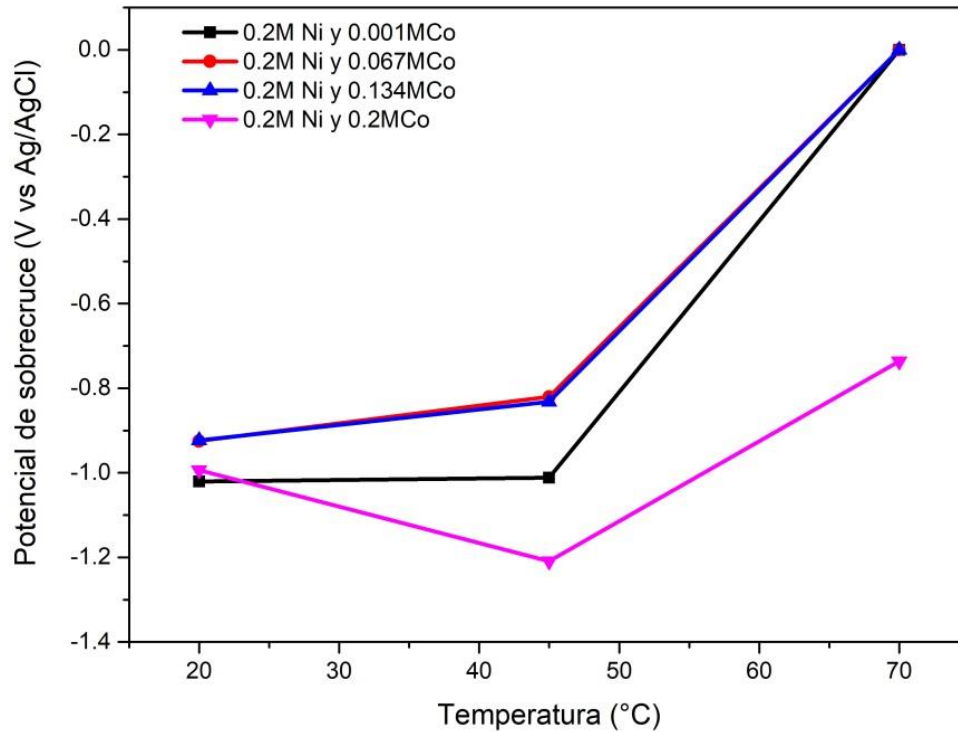


Figura 5.7 Comportamiento del Esc a concentración fija de 0.134 M de níquel e incremento de la temperatura y concentración de iones cobalto



**Figura 5.8 Comportamiento del Esc a 0.2 M de níquel con el incremento de iones de cobalto**

Como se aprecia en las gráficas anteriores, el incremento en la concentración de iones de níquel y cobalto en la disolución desplazan el potencial de sobre cruce o nucleación a valores de potenciales más positivos, lo cual indica que la disponibilidad de iones en el medio reduce la energía requerida para lograr la formación de los primeros núcleos de depósito sobre el sustrato. En las concentraciones de 0.067 M y 0.134 M se observa siempre el desplazamiento del potencial de sobre cruce con el incremento de la temperatura.

### **a) Influencia de la concentración de iones $Ni^{2+}$ y $Co^{2+}$ y la temperatura en la eficiencia del depósito.**

A continuación (Fig. 5.9 - 5.11), se presentan las gráficas que describen la influencia de la concentración de iones de níquel en la eficiencia del depósito

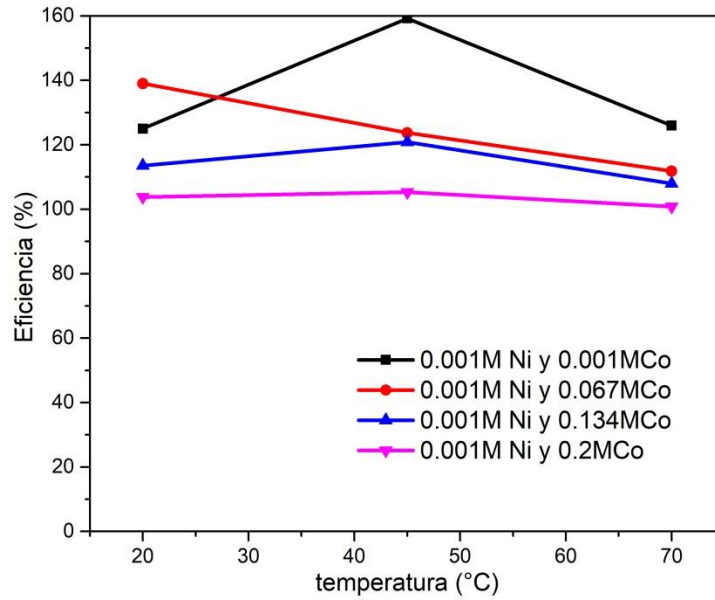


Figura 5.9 Influencia de la concentración de iones cobalto y la temperatura en la eficiencia del depósito

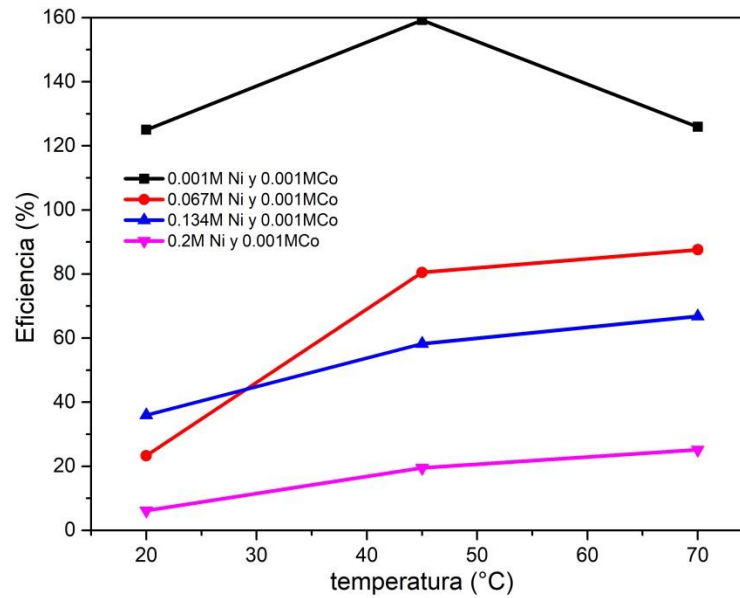
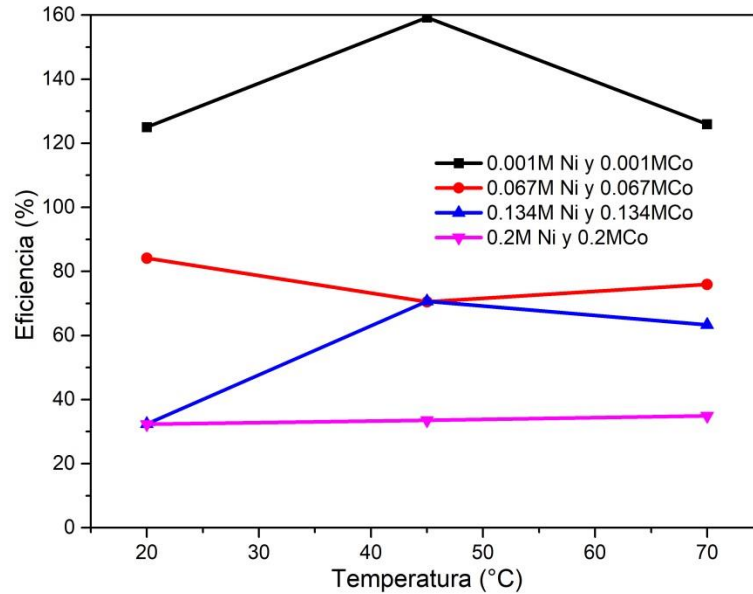


Figura 5.10 Influencia del incremento de la concentración de iones de níquel y temperatura en la eficiencia del depósito



**Figura 5.11 Influencia de la concentración de iones de níquel y cobalto e incremento de la temperatura en la eficiencia del baño electrolítico**

En las gráficas anteriores se presentó el comportamiento de la eficiencia en la cantidad de materia reducida (iones de níquel, cobalto e hidrógeno) y oxidada (níquel y cobalto) al realizar el voltamperograma en dirección catódica, en donde se observa, el incremento de la eficiencia está directamente relacionado con el incremento de la temperatura, siendo la temperatura de 45°C en donde se observa una mayor eficiencia y el proceso de nucleación es claramente observado, caso contrario a 70°C, en donde en concentraciones superiores a 0.134 M el proceso de nucleación y eficiencia no está definida. Por lo que para la obtención del recubrimiento se procede a tomar en cuenta estos valores de concentración de sales y las temperaturas de 25 y 45°C.

## 5.3 Obtención del recubrimiento NiCoB a potencial constante

### 5.3.1 Potenciales de sobre cruce

La figura 5.12 muestra una gráfica de potencial del electrodo de trabajo ( $E_{we}$ ) vs corriente ( $I$ ) (Voltamperograma cíclico) el cual indica el potencial de reducción de iones de níquel o cobalto, también conocido como “potencial de sobre cruce” ( $E_{sc}$ ) el cual indica la formación de una nueva fase que involucra el proceso de nucleación. En la Figura 5.13 se muestran el comportamiento de los potenciales de sobre cruce obtenidos mediante esta técnica a 25 °C y 45 °C, posteriormente se aplica este valor de potencial por un tiempo determinado hasta la formación del recubrimiento sobre el sustrato (Ver Fig. 5.14).

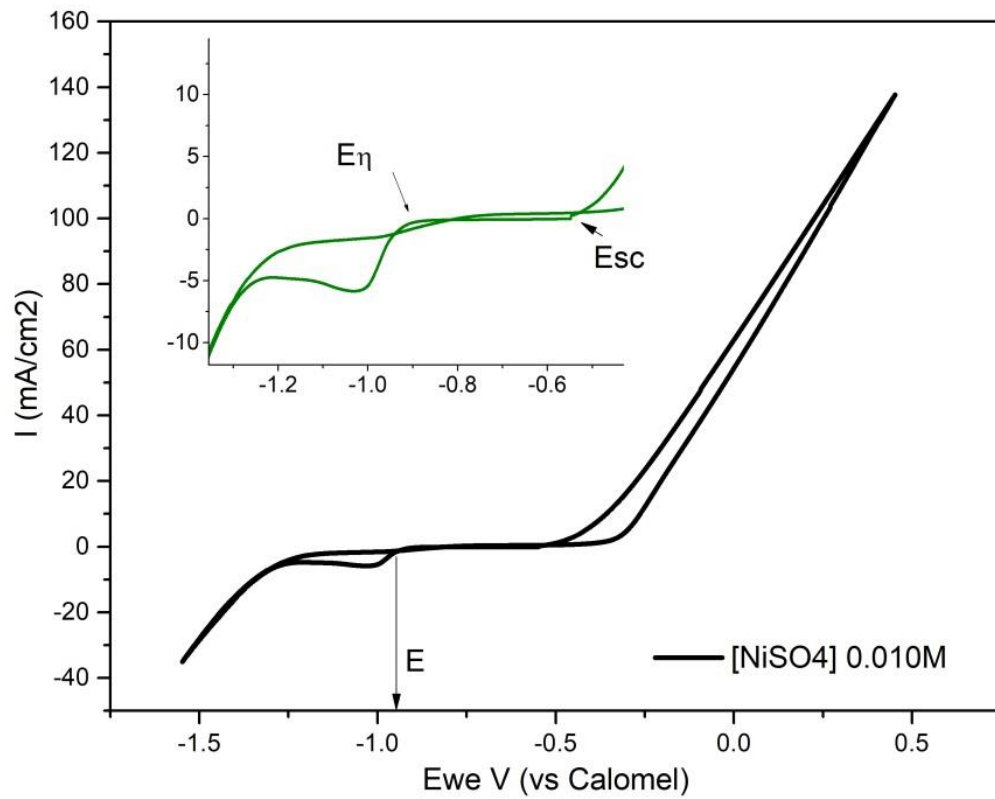
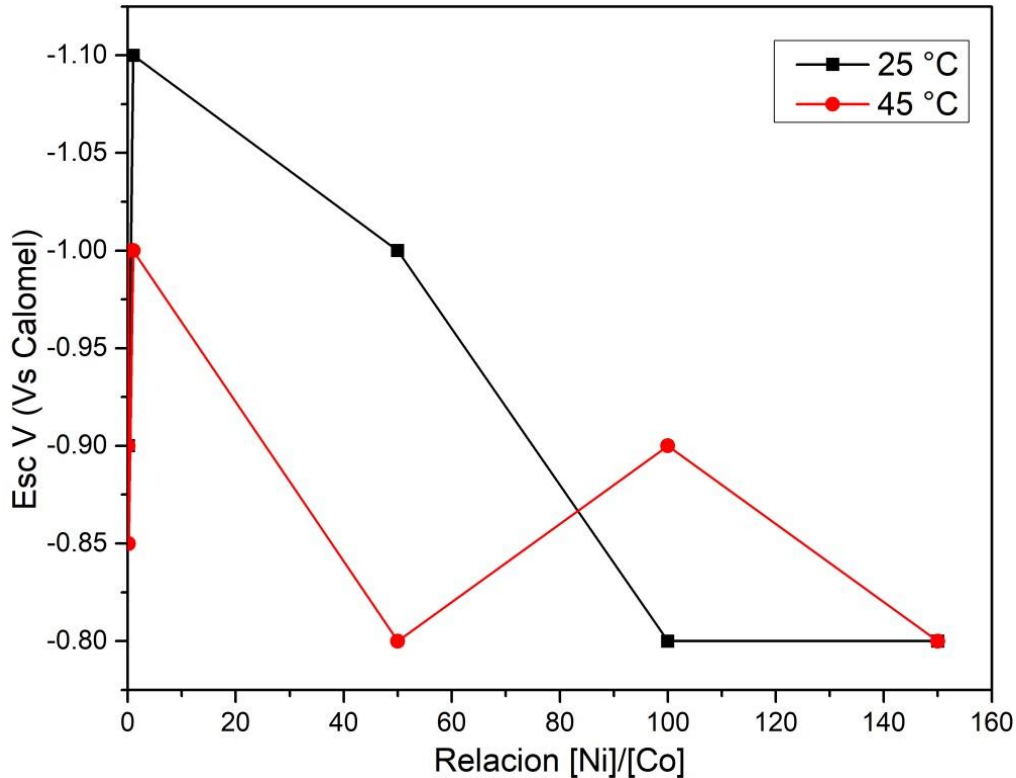


Figura 5.12 Caracterización por voltamperometría cíclica

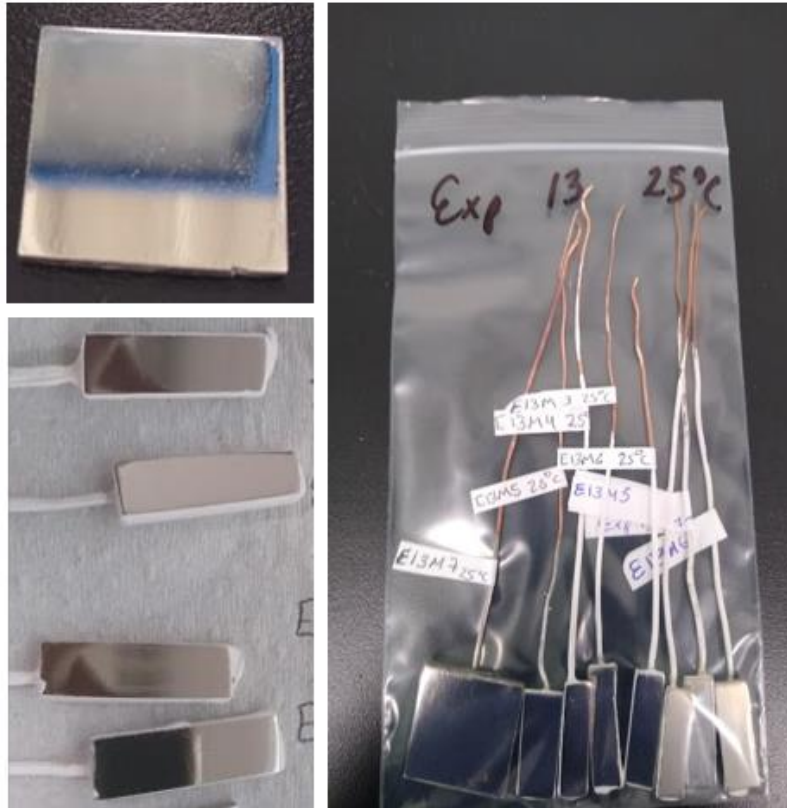


**Figura 5.13 Comportamiento de los potenciales de sobrecruce (Esc)**

Como se puede observar los valores de potencial de sobrecruce tienden a ser más positivos al incrementar la relación de iones en el baño electrolítico. Esto podría explicarse debido a la proximidad de las especies al sustrato en el medio, estas requieren menos cantidad de energía para ser depositados en la superficie del cátodo.

Una vez obtenido los valores de potencial para ser aplicados por tiempo constante, se hacen pruebas con diferentes tiempos para definirlo y las condiciones experimentales que permitan obtener recubrimientos de apariencia brillosos y homogéneos. Para la selección del tiempo de depósito, se realizaron pruebas a diferentes tiempos, 20 min, 40 min, 1 h y 3h. Esta escala de tiempo se seleccionó de acuerdo con lo reportado en bibliografía por Sakita 2014 (Sakita et al., 2014), Sankara 2004 (Sankara Narayanan et al., 2004), sin embargo, en los tiempos de 3 h y 1 h, se observaron recubrimientos amorfos y oscuros, para los tiempos de 40 min y 20 min se observaron los mejores recubrimientos (40 min para placas de 4 cm<sup>2</sup> y 20 min para las de 1 cm<sup>2</sup>). Como puede observarse en la Figura 5.14, se presenta el recubrimiento obtenido, este se aprecia homogéneo, de apariencia brillante y sin poros. Estas características indican que la metodología para obtener los recubrimientos es la correcta, por lo cual, se obtienen los siguientes recubrimientos. Una vez obtenido el tiempo adecuado para obtener los recubrimientos, se continuó con el diseño experimental, obteniendo 5 placas de 1

cm<sup>2</sup> para las pruebas electroquímicas y 1 placa de 4 cm<sup>2</sup> para el análisis de composición y morfología, Ver Figura 5.14.



**Figura 5.14 Placas de 2 x 2 cm y 0.5 x 2 cm con recubrimiento Ni-Co-B, un total de 6 muestras por cada condición experimental**

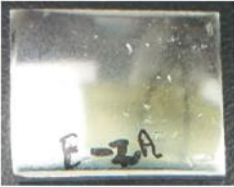
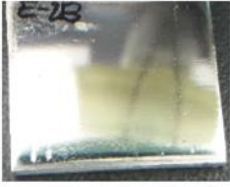









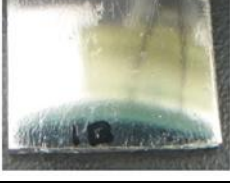

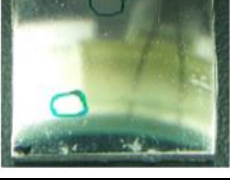
### 5.3.2 Caracterización física del recubrimiento NiCoB

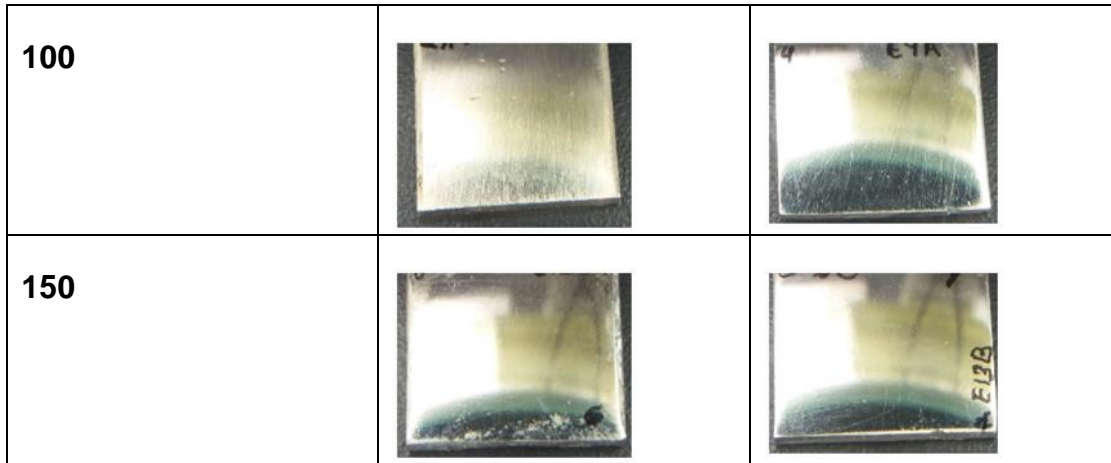
La caracterización física consistió en una inspección visual, en la que se observaba la muestra obtenida y se buscaba que esta no presentara falta de adherencia, defectos como manchas por precipitados en la disolución o una gran cantidad de poros en la superficie de la muestra. A continuación, en la tabla 5.1, se presentan fotografías de los recubrimientos obtenidos a 25 °C y 45 °C sobre sustratos de 2 x 2 cm.

**Tabla 5.1 Fotografías de los recubrimientos obtenidos a 25 °C y 45 °C**

Relación [Ni]/[Co]	T = 25 °C	T = 45 °C
--------------------	-----------	-----------




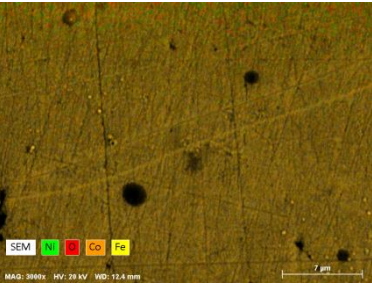
<b>Recubrimientos de cobalto.</b>	 Micrograph showing a cobalt coating labeled E-2A. The surface appears relatively smooth with some minor texture.	 Micrograph showing a cobalt coating labeled E-2B. The surface shows a distinct granular or porous structure.
<b>Recubrimientos de Níquel.</b>	 Micrograph showing a nickel coating. The surface is highly porous and granular.	 Micrograph showing a nickel coating with a porous, granular surface texture.
<b>0.06</b>	 Micrograph showing a cobalt coating with a concentration of 0.06. The surface is granular and porous.	 Micrograph showing a nickel coating with a concentration of 0.06. The surface is granular and porous.
<b>0.08</b>	 Micrograph showing a cobalt coating with a concentration of 0.08. The surface is granular and porous.	 Micrograph showing a nickel coating with a concentration of 0.08. The surface is granular and porous.
<b>0.15</b>	 Micrograph showing a cobalt coating with a concentration of 0.15. The surface is granular and porous.	 Micrograph showing a nickel coating with a concentration of 0.15. The surface is granular and porous.
<b>1</b>	 Micrograph showing a cobalt coating with a concentration of 1. The surface is granular and porous.	 Micrograph showing a nickel coating with a concentration of 1. The surface is granular and porous.
<b>50</b>	 Micrograph showing a cobalt coating with a concentration of 50. The surface is granular and porous, with two green circles highlighting specific features.	 Micrograph showing a nickel coating with a concentration of 50. The surface is granular and porous, with one green circle highlighting a specific feature.

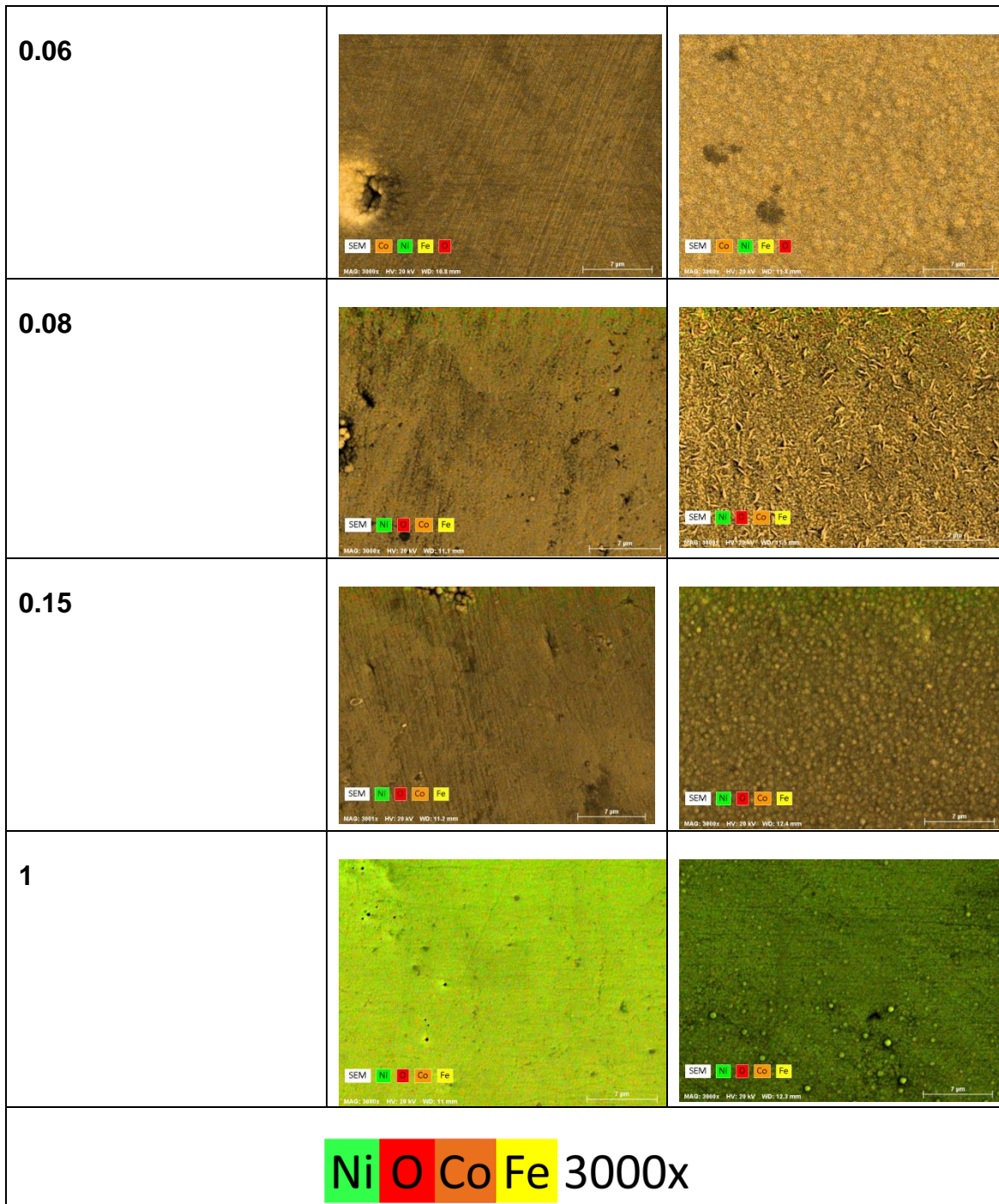


Como se observó en la tabla 5.1, los recubrimientos fueron brillosos, homogéneos y con buena adherencia al sustrato. En casos de recubrimientos obtenidos a 45°C a bajas relación de Ni/Co estos presentaron cierta rugosidad y con tendencia a ser opacos, pero siempre con buena adherencia.

Continuando con la caracterización física del recubrimiento se realizan mapeos de composición química, los cuales dan información cualitativa de composición y distribución de los elementos en la superficie del sustrato, lo que confirmaría un depósito homogéneo. A continuación, en la tabla 5.2 se presentan los mapeos de composición química para los recubrimientos obtenidos a bajas relaciones [Ni]/[Co] de sales, en estas primeras micrografías cabe resaltar que el contenido de sales de Cobalto es superior al contenido de sales de níquel en el baño.

**Tabla 5.2 Mapeo de composición química de los recubrimientos obtenidos a 25°C y 45°C**

<p><b>Relación [Ni]/[Co]</b></p>	<p><b>T= 25 °C</b></p>	<p><b>T= 45 °C</b></p>
<p><b>Recubrimientos de Cobalto.</b></p>		



En los mapeos de la tabla 5.2 se observa que la deposición se realizó de manera homogénea en ambas condiciones de temperatura, se obtuvieron recubrimientos de morfología lisa a 25°C y de tipo liso – hojuelas - granular en los recubrimientos obtenidos a 45°C, fenómeno similar reportado por Ali Karpuz 2012(Karpuz et al., 2012), A. Martínez 2017(Hernández, 2017) en recubrimientos de cobalto. Este cambio de morfología se atribuiría al incremento de energía cinética de los iones en el baño electrolítico obteniéndose así una mayor velocidad de depósito formando

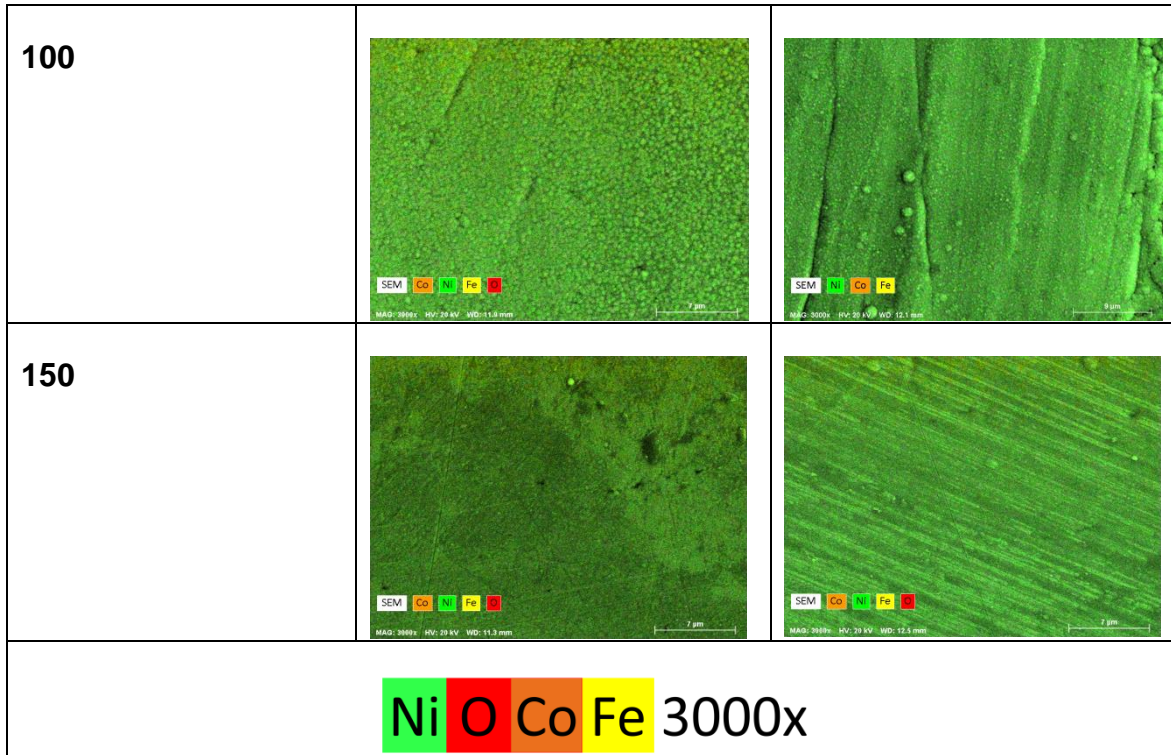


depósitos (núcleos) de tamaño superior al obtenido a 25°C. En la relación [Ni]/[Co] = 1 se observa un cambio en el color del mapeo, esto como indicativo que a partir de esta relación se realiza una deposición mayoritaria de níquel.

A continuación, en la tabla 5.3 se presentan los mapeos de composición química para los recubrimientos obtenidos al incrementar la relación de iones de [Ni]/[Co] superior a 1 en el baño electrolítico a 25°C y 45°C.

**Tabla 5.3 Mapeo de composición química de los recubrimientos obtenidos a 25°C y 45°C**

Relación [Ni]/[Co]	T = 25 °C	T = 45 °C
<b>Recubrimientos de Níquel.</b>		
<b>1</b>		
<b>50</b>		



Como se aprecia en los mapeos de composición química presentada la tabla 5.3, los recubrimientos obtenidos al incrementar la relación de sales de  $[Ni]/[Co]$  en el baño electrolítico se depositaron de forma homogénea en la superficie del sustrato en ambas temperaturas, sin embargo, la morfología del depósito es variada (lisa – granular- lisa), esto en ambas temperaturas. El tener un incremento en el matiz de la coloración verde, estaría indicando que con el incremento de sales de níquel en el baño se favorece la deposición del níquel, lo cual indicaría que se trata de una deposición tipo normal.

### 5.3.3 Caracterización química de los recubrimientos

Como se observó en los mapeos de composición existe una buena distribución de los elementos depositados en la superficie del sustrato, sin embargo, se requiere de un análisis cuantitativo para conocer cómo se llevó a cabo la deposición. De los recubrimientos níquel-cobalto-boro se presentan únicamente la composición de níquel y cobalto que fueron las que se variaron en el baño electrolítico. En la figura 5.15 se presenta el gráfico de composición elemental del recubrimiento al incrementar la relación de sales de níquel y cobalto en el baño electrolítico.

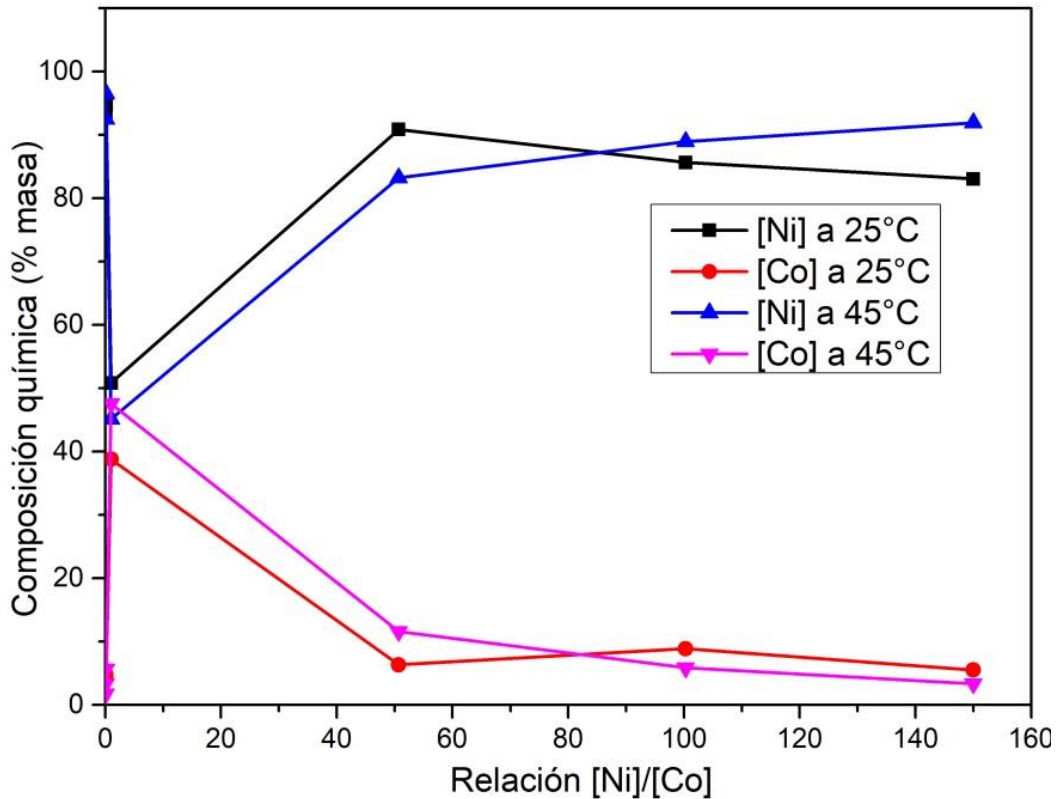


Figura 5.15 Porcentaje de cobalto y níquel en la aleación al incrementar [Ni]/[Co] en el baño electrolítico

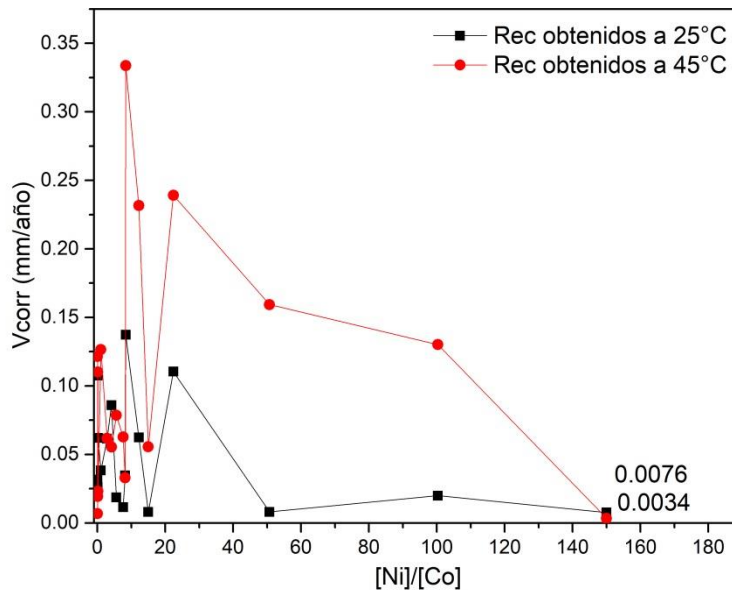
Como se puede apreciar en la gráfica anterior, la deposición de los iones de níquel es poco influenciada por efecto directo de la temperatura, sin embargo, con el incremento en la relación de sales en el baño electrolítico se observa el incremento de composición en el depósito, principalmente de níquel. Como se observa en  $[Ni]/[Co] > 50$  se obtiene una robustez en el proceso, es decir, que la variación en la deposición es poco significativa, por lo que no convendría trabajar superior de esta relación  $[Ni]/[Co]$ .

Con respecto al tipo de deposición, este es un proceso de deposición tipo normal, en donde las proporciones relativas de los metales de la aleación electrodepositados son cualitativamente las que se esperan debido al incremento de iones en el baño electrolítico (Abner Brenner, 1963).

La variación del contenido de cada elemento en la aleación influirá en las propiedades finales del recubrimiento, y una de estas propiedades de interés por la aplicación final del recubrimiento, es la resistencia a la corrosión. El comportamiento de la velocidad de corrosión en el recubrimiento monitoreada por Curvas de Polarización (Pendientes de Tafel) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica evaluado en medios con iones cloruro y en medio alcalino, permite conocer el comportamiento de este recubrimiento al emplearlo en ambientes marinos y en estructuras de concreto (pH alcalino).

### 5.3.3.1 Velocidad de corrosión

A continuación, en la Figura 5.16 se presenta el comportamiento de resistencia a la corrosión del recubrimiento obtenido al variar la concentración de sales de cobalto, así como la temperatura en el baño electrolítico.



**Figura 5.16 Resistencia a la corrosión en NaCl al variar [Ni]/[Co] en el baño electrolítico**

Como se observó en la Figura 5.16, la velocidad de corrosión es influenciada por las condiciones en las que se obtiene el recubrimiento, en donde los recubrimientos obtenidos a 25°C presentan mayor resistencia a la corrosión (menor velocidad de corrosión), y esta resistencia a la corrosión tiende a incrementar de manera significativa al incrementar la relación de [Ni]/[Co] en la disolución y por consecuente en el recubrimiento. Esto evaluado en medio con iones cloruro.

El medio que representaría la corrosión del recubrimiento en concreto, es la evaluación en medio alcalino ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), este se presenta a continuación en la Figura 5.17.

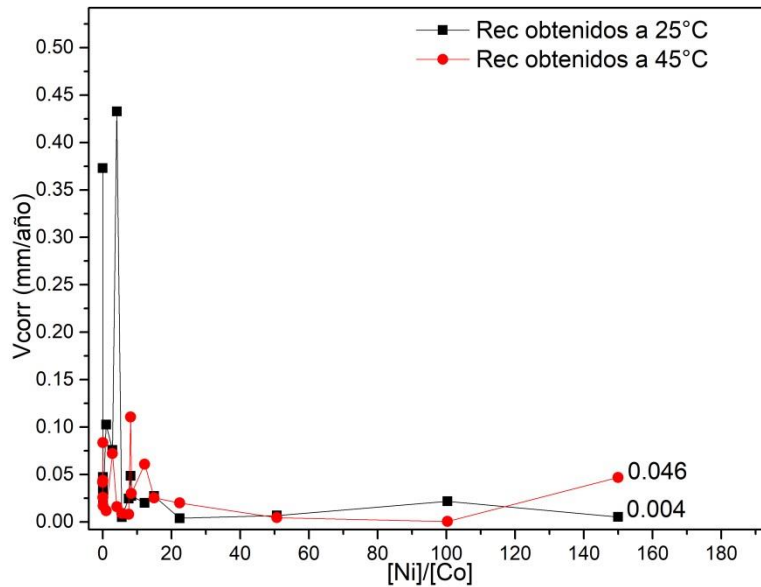


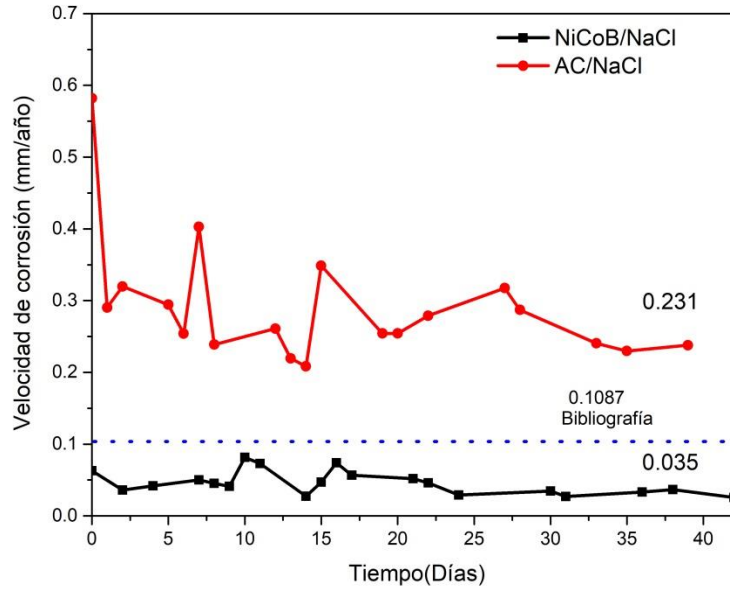
Figura 5.17 Resistencia a la corrosión en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  al variar la  $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$  en el baño electrolic

Como se aprecia en la figura 5.17, las velocidades de corrosión de los recubrimientos obtenidos en diferente relación  $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ , son similares respecto al medio con iones cloruro, sin embargo, el medio alcalino es un medio muy estable para el acero, esto se observa en la poca variación de las velocidades de corrosión en el recubrimiento. Esto se atribuye a las condiciones del medio.

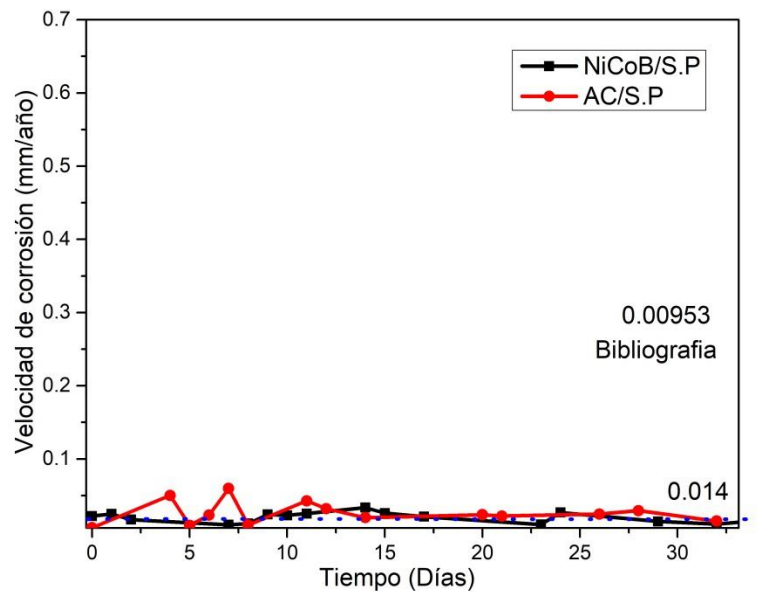
Para conocer el comportamiento de este tipo de recubrimientos en muestras comerciales, se evaluó su resistencia a la corrosión en medios con iones cloruro y en medios alcalinos respecto al tiempo y se monitoreo su velocidad de corrosión. En la Figura 5.18 se presenta el comportamiento de este recubrimiento respecto al tiempo expuesto en ambiente con iones cloruro y en la figura 5.19 se presenta su comportamiento en medio alcalino.

Como se puede apreciar la velocidad de corrosión osciló en ambos casos, sin embargo, en las muestras con el recubrimiento se observa una velocidad de corrosión inferior comparados con la muestra de acero desnudo (AC/NaCl). Al analizar las velocidades de corrosión del recubrimiento expuesto en ambiente con iones cloruro se observan velocidades de corrosión superior a las obtenidas en los recubrimientos de las figuras 5.18 y 5.19.





**Figura 5.18 Comportamiento de la velocidad de corrosión del recubrimiento expuesto en medio con iones cloruro 3.5 %**



**Figura 5.19 Comportamiento de la velocidad de corrosión del recubrimiento y acero en medio alcalino**

Como se aprecia en las gráficas anteriores se observó mayor velocidad de corrosión en el medio con iones cloruro (NaCl 3.5%), seguido por las muestras inmersas en medio alcalino. Si se supone una corrosión uniforme, las menores velocidades de corrosión en medios alcalinos, indicarían mayor tiempo de vida útil para el recubrimiento sobre acero al carbono en una aplicación en este medio.

Para estudiar la interface del acero al carbono-recubrimiento se realizan pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica con las siguientes condiciones: Rango de frecuencia de 10 mHz a 100kHz, temperatura ambiente, en medios con iones cloruro y alcalino. A continuación, se presentan los espectros de impedancia obtenidos en la evaluación del recubrimiento sobre acero al carbono, al momento de exposición y el final, de igual manera se presenta el comportamiento del blanco (AC sin recubrimiento).

**En medio con iones cloruro.** La figura 5.20 muestra el espectro de impedancia de Nyquist del comportamiento del recubrimiento y del blanco (acero al carbono) en exposición al medio con iones cloruro. Se observan dos semicírculos bien definidos para ambos materiales, estos atribuidos a procesos de transferencia de carga, el incremento de la resistividad en la muestra blanco, es atribuido a la resistencia que ponen los óxidos (productos de corrosión) que se forman en la superficie del acero, sin embargo, la alta resistividad (Ver tabla 4.8) que presenta el recubrimiento tanto al inicio del tiempo de exposición como el incremento de esta al final del periodo confirma la alta resistencia a la corrosión (Santana et al., 2006)(Gamboa et al., 2006) y es atribuido a la formación de una película de óxidos protectores que se forma sobre el recubrimiento.

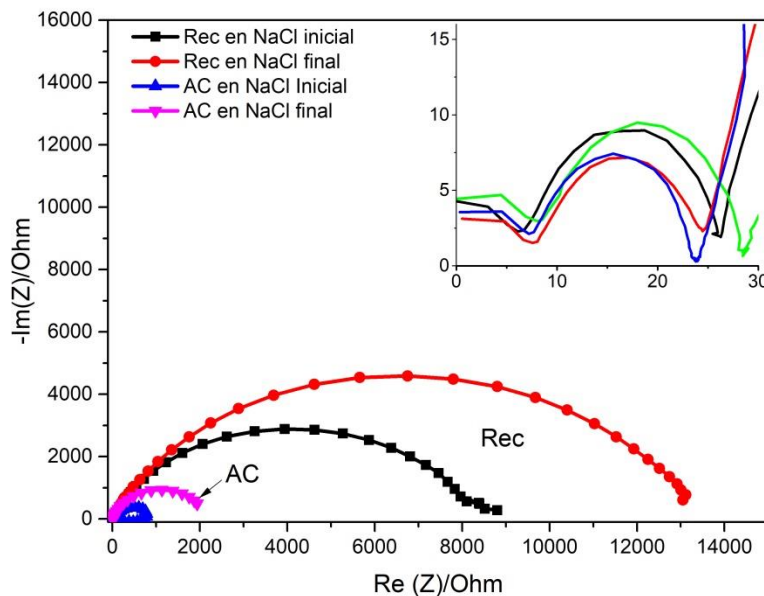
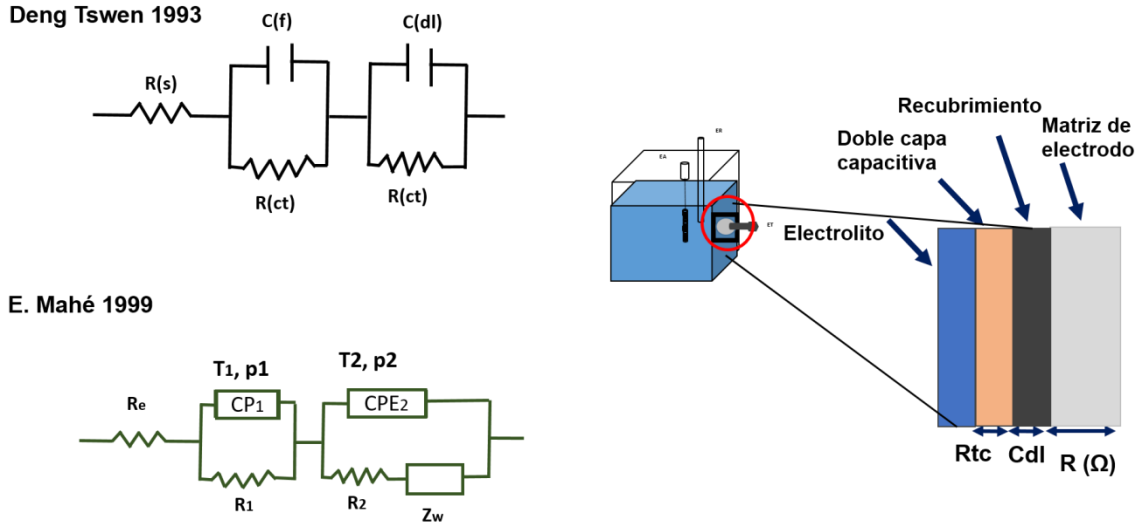


Figura 5.20 Diagrama de Nyquist del recubrimiento y del AC expuesto en NaCl

A continuación, en la Figura 5.21, se presenta una breve descripción de los circuitos eléctricos modelos propuestos para la obtención de los datos por ajuste de impedancia.



**Figura 5.21 Modelos de circuitos eléctricos propuestos** (E.Mahé, D. Devilliers, H.Groult et al., 1999; Tswen Shieh & Hwang, 1993) **para la obtención de parámetros en EIS**

Con base a estos circuitos propuestos se obtuvieron los parámetros electroquímicos que se presentan en la Tabla 5.4. A continuación, se resumen los valores obtenidos después del tratamiento de los datos en el programa Zview (Tabla 5.4).

**Tabla 5.4 Valores de EIS obtenidos en el recubrimiento y AC en NaCl 3.5%**

	<b>Recubrimiento</b>			
	1er Semicírculo		2° Semicírculo	
	R (Ohms)	Cdl (Faradios)	R (Ohms)	Cdl (Faradios)
<b>0 días</b>	19.656	5.39E-08	8319.90	0.00025138
<b>&lt;30 días</b>	17.346	9.04E-08	13563.00	0.00058651
<b>&lt;60 días</b>	17.014	6.92E-08	13420.00	0.00018562
	<b>Acero al carbono</b>			
	1er Semicírculo		2° Semicírculo	
	R (Ohms)	Cdl (Faradios)	R (Ohms)	Cdl (Faradios)
<b>0 días</b>	19.712	4.01E-08	789.68	0.0005052
<b>&lt;30 días</b>	15.387	4.62E-08	1716.50	0.0100980
<b>&lt;60 días</b>	15.679	4.70E-08	2129.60	0.0165860

**En medio alcalino:** A continuación, en la Figura 5.22 se presentan los espectros de impedancia del recubrimiento y acero al carbono en disolución alcalina, en ambos casos se observaron semicírculos definidos atribuidos a la transferencia de carga, en el recubrimiento se observó mayor resistencia a la corrosión vs acero al carbono, en el acero al carbono un proceso menor resistencia a la corrosión, pero

estable, lo que podría indicar que las condiciones del medio favorecen las propiedades del recubrimiento y acero proporcionando cierta estabilidad en el medio. Los valores de resistividad y capacitancia se presentan en la tabla 5.5, estos confirman lo que se mencionó anteriormente.

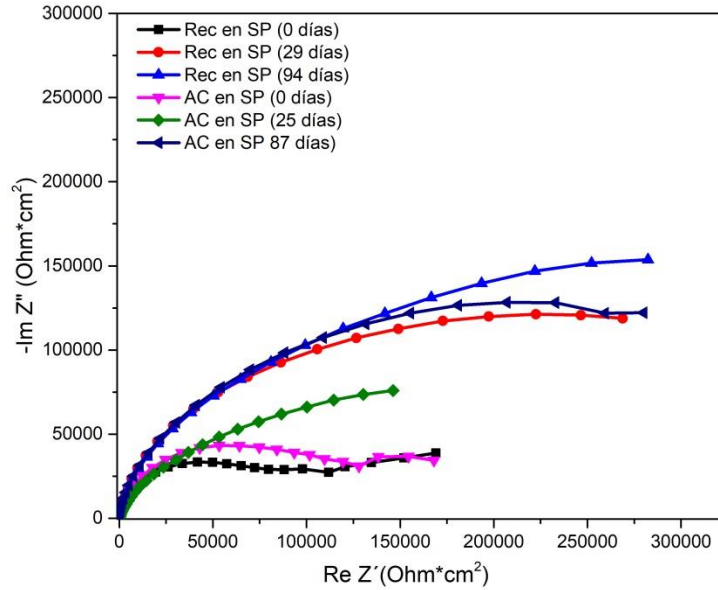


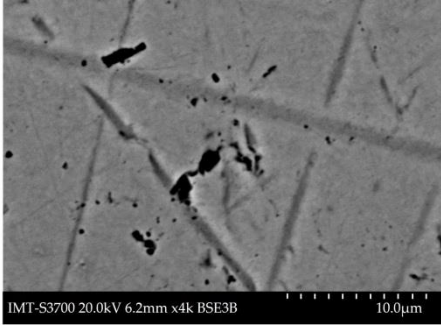
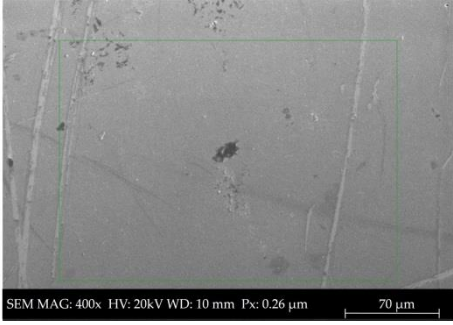
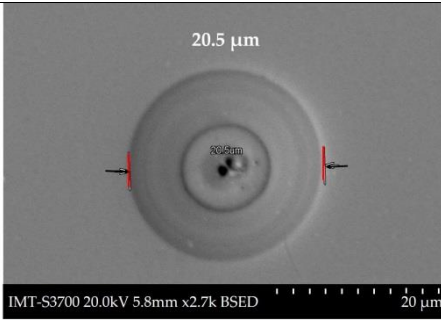
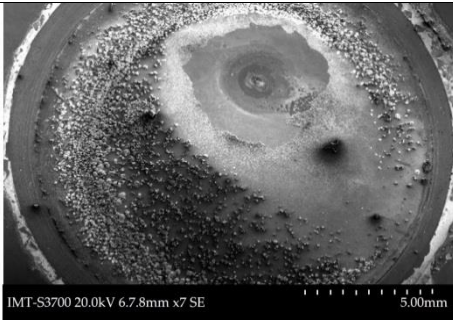
Figura 5.22 Diagrama de Nyquist del recubrimiento y del AC expuesto en medio alcalino

Tabla 5.5 Valores obtenidos de EIS obtenidos en el recubrimiento y AC en medio alcalino

	<b>Recubrimiento</b>			
	1er Semicírculo		2° Semicírculo	
	R (Ohms)	Cdl (Faradios)	R (Ohms)	Cdl (Faradios)
<b>0 días</b>	9.2973	8.22E-08	1.17E+05	0.00005680
<b>&lt;30 días</b>	10.224	6.66E-08	3.79E+05	0.00014354
<b>&lt;60 días</b>	10.904	6.88E-08	4.71E+05	0.00018920
	<b>Acero al carbono</b>			
	1er Semicírculo		2° Semicírculo	
	R (Ohms)	Cdl (Faradios)	R (Ohms)	Cdl (Faradios)
<b>0 días</b>	10.791	1.08E-07	1.32E+05	0.00006470
<b>&lt;30 días</b>	14.447	5.72E-08	2.73E+05	0.00039501
<b>&lt;60 días</b>	25.297	3.11E-08	3.91E+05	0.00013562

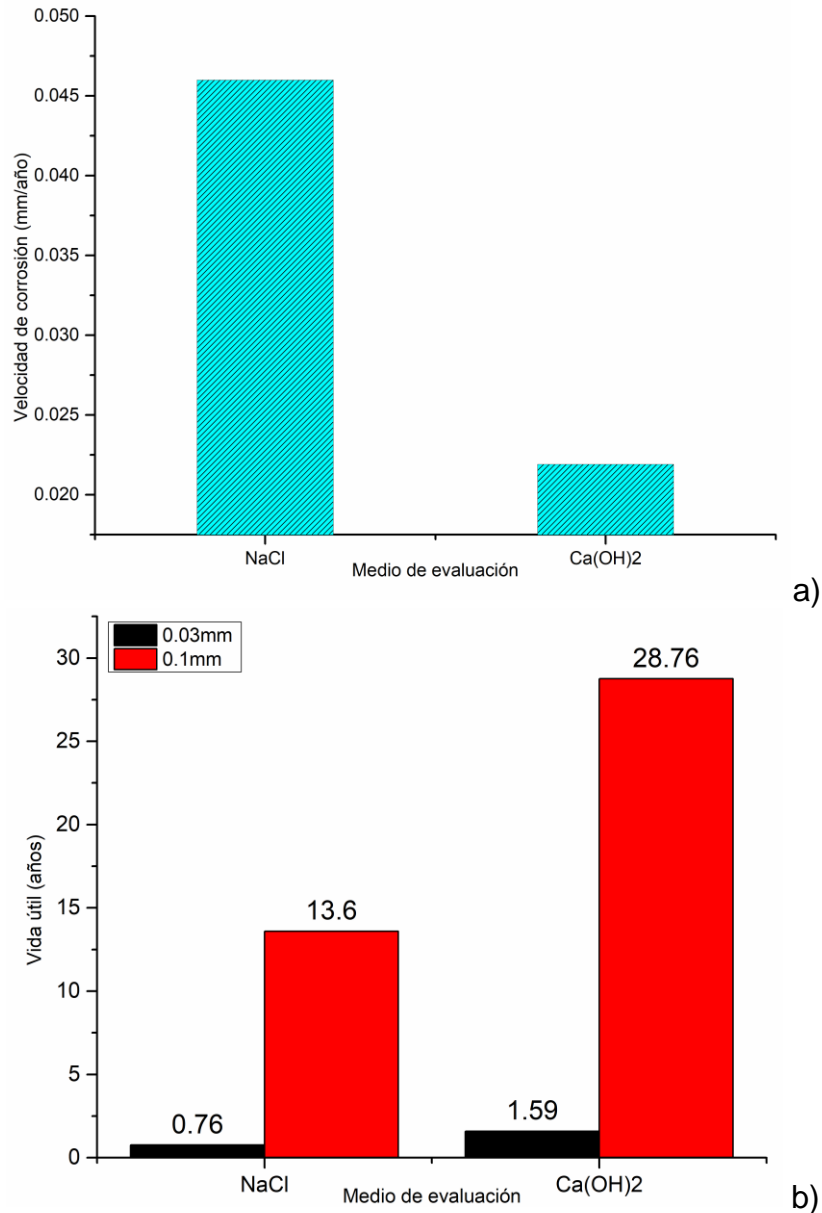
A continuación, en la Tabla 5.6 se presentan las micrografías de las muestras expuestas en dichos ambientes.

**Tabla 5.6 Micrografías del recubrimiento antes y después de la exposición al medio de estudio**

	Antes de la exposición	Después de la exposición
Medio alcalino		
Medio con iones cloruro		

Como se observó en las micrografías presentadas anteriormente, el recubrimiento expuesto en medio alcalino, parece no dañarse significativamente por la exposición al medio, algo que se esperaba, ya que este medio alcalino proporciona cierta “protección” a la muestra al ser un medio no muy agresivo. Algo contrario que se observó en la muestra expuesta en el medio con iones cloruro en donde la presencia de iones cloruro atacaron la muestra a través de un poro (defecto formado durante la deposición por generación de evolución de hidrógeno), sin embargo, los resultados presentados de velocidad de corrosión e impedancia confirman que este proceso de corrosión en la muestra no es significativa al no desprenderse el recubrimiento y mantener una velocidad de corrosión con tendencia a disminuir, esto podría indicar la formación de una capa protectora de óxidos que se forman sobre la superficie, algo que podría ser confirmado con los espectros de impedancia en donde la resistencia a la transferencia de carga se ve incrementada de manera significativa (Tabla 5.4 y 5.5).

Estos resultados de velocidad de corrosión (Figura 5.23 a) podrían para dar un indicio del tiempo de vida de servicio del recubrimiento al considerar un espesor promedio del recubrimiento de 30  $\mu\text{m}$  y una corrosión superficial homogénea. Esto puede apreciarse en la Figura 5.23 b).



**Figura 5.23 a) Velocidad de corrosión y b) tiempo de vida aproximado en recubrimientos NiCoB para espesores de 0.03mm y 0.1mm evaluados en medios con iones cloruro y medio alcalino**

Como es de esperarse, debido al espesor que tiene el recubrimiento se obtienen tiempos de vida de servicio pequeños, sin embargo, el incremento de espesor podría mejorar significativamente el tiempo de vida servicio. Si se considera un espesor de 0.1 mm se obtendrían vidas de servicio de 13.6 y 28.76 años de vida de servicio en medios con iones cloruro y en medios alcalinos respectivamente (Figura 5.23 b)).

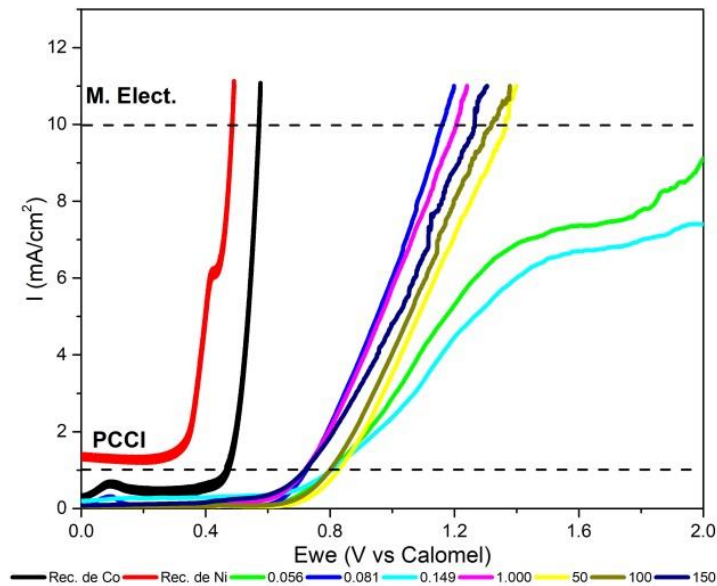
## 5.3.4 Caracterización electroquímica

### 5.3.4.1 Actividad electrocatalítica

Debido al interés de aplicación de este recubrimiento/sustrato como ánodo en estructuras de concreto, se presenta a continuación su evaluación en medio alcalino y con cloruros. En la determinación de sobrepotencial para evolución de oxígeno ( $\eta_{O_2}$ ) y cloro ( $\eta_{Cl_2}$ ) se realiza voltamperometría de barrido lineal a partir de Eoc en dirección a la zona anódica. Para determinar el  $\eta_{O_2}$  se realiza la prueba en medio alcalino y para determinar  $\eta_{Cl_2}$  se realiza en medio con iones cloruro. A continuación, se presentan curvas de densidad de corriente vs potencial al variar la relación [Ni]/[Co] (Figura 5.24 – 5.27) en el recubrimiento obtenido a 25°C y 45°C. Todas las determinaciones de sobrepotencial se realizan considerando 1 mA/cm<sup>2</sup> (Valor de corriente que se recomienda por la norma ISO 12696 en SPCCI (International Standard ISO 12696, 2012)) y 10 mA/cm<sup>2</sup> (valor de corriente para evaluar materiales electrocatalíticos (S. Trassati, 1984b; Suen et al., 2017)).

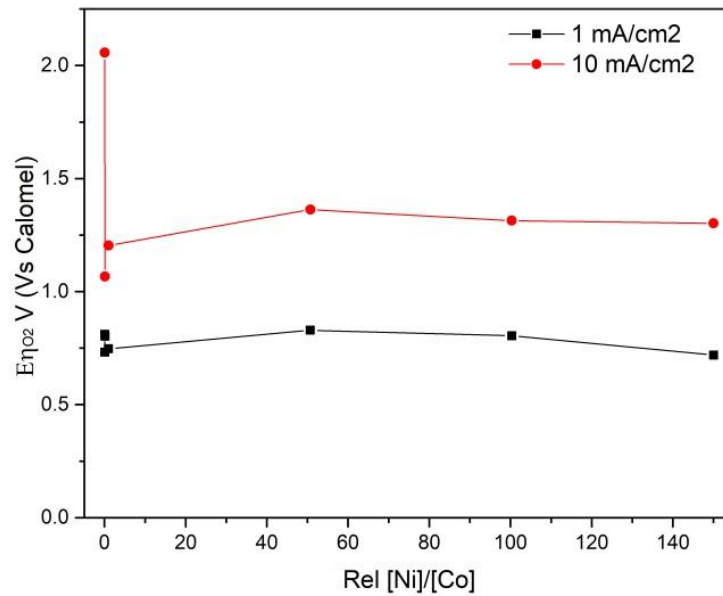
Las formas de las curvas indican como se lleva a cabo el mecanismo de evolución y a qué valor de potencial se alcanza la evolución a cierto valor de corriente aplicado.

En la Figura 5.24 a) las curvas de densidad de corriente vs potencial indican como se lleva a cabo el proceso de evolución de oxígeno en los recubrimientos obtenidos a temperatura de 25°C y aplicando una densidad de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup> y 10 mA/cm<sup>2</sup>. De acuerdo a la Figura 5.24 en el recubrimiento de níquel obtenido (curva roja) no es posible alcanzar la evolución de oxígeno ya que esta curva inicia a densidades de corriente mayor, caso contrario al variar la relación de [Ni]/[Co] en el baño electrolítico, en donde se aprecia que es alcanzado en todos los recubrimientos esta densidad de corriente.



a)





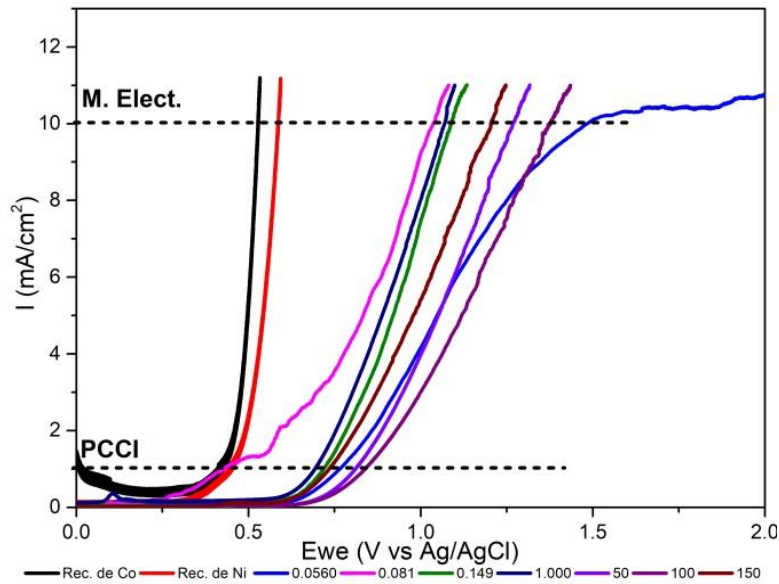
b)

Figura 5.24 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de  $O_2$  en recubrimientos obtenidos a  $25^\circ C$

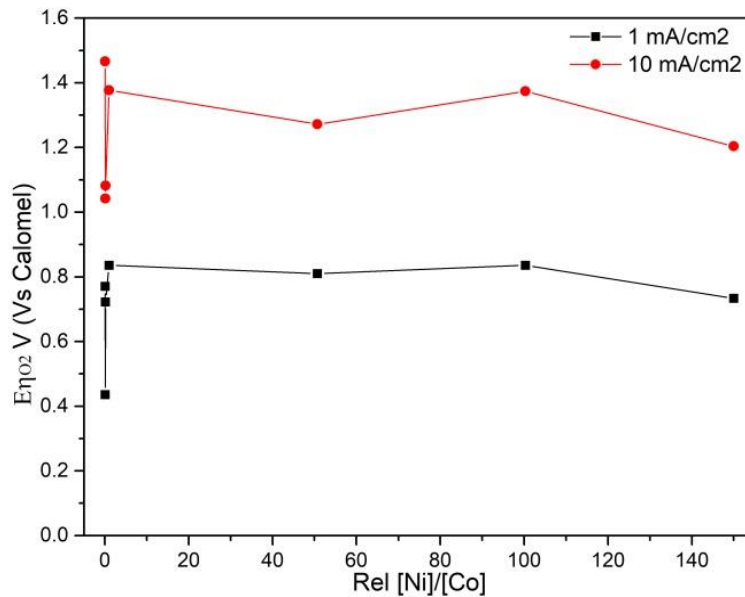
Al ser más horizontal las curvas estarían indicando que se requiere mayor energía (potencial) para alcanzar la evolución ya que se desplaza sobre el eje x y el valor de potencial incrementa al incrementar el valor de corriente aplicado ( $10 \text{ mA/cm}^2$ ), por otra parte, el cambio de forma de la curva indica que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la evolución está cambiando. En la Figura 5.24 b) indica que a partir de una relación de  $[Ni]/[Co]$  del 50% en potencial en el que se alcanza la evolución no varía significativamente y que las propiedades electrocatalíticas a partir de esta relación para estas condiciones son muy similares.

En la Figura 5.25 se presentan las curvas de corriente Vs potencial para la evolución de oxígeno en recubrimientos obtenidos a  $45^\circ C$ . En el a) se observa que es posible alcanzar la evolución de oxígeno en todos los recubrimientos en ambos valores de corriente y que por las formas de las curvas el mecanismo por el cual se lleva a cabo la evolución no cambia. En la Figura 5.25 b) se observa que a partir de la relación  $[Ni]/[Co] > 50 \%$  el cambio en el potencial de evolución cambia muy poco, por lo que la influencia de la composición química del recubrimiento a partir de esta relación  $[Ni]/[Co]$  influye poco en las propiedades electrocatalíticas del recubrimiento.





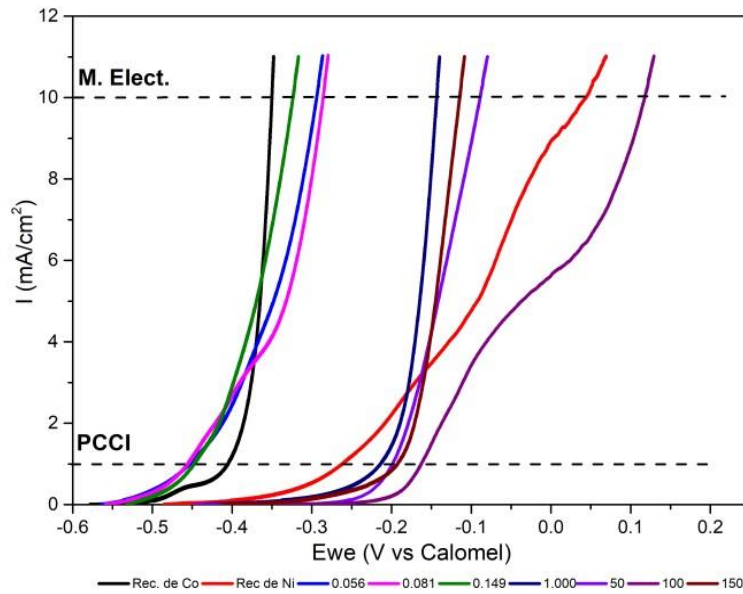
a)



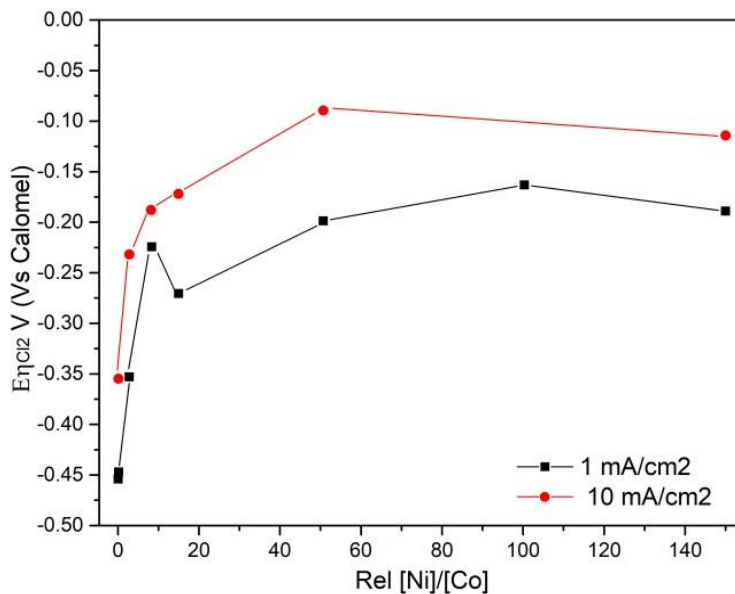
b)

**Figura 5.25 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de  $O_2$  en recubrimientos obtenidos a  $45^\circ C$**

Para el caso de la evolución del cloro en estos recubrimientos, estos se presentan en las siguientes figuras 5.26 y 5.27. En la Figura 5.26 a) se observa que las formas de las curvas cambian al incrementar la densidad de corriente, por consiguiente, estaría indicando un cambio en el mecanismo de evolución.



a)

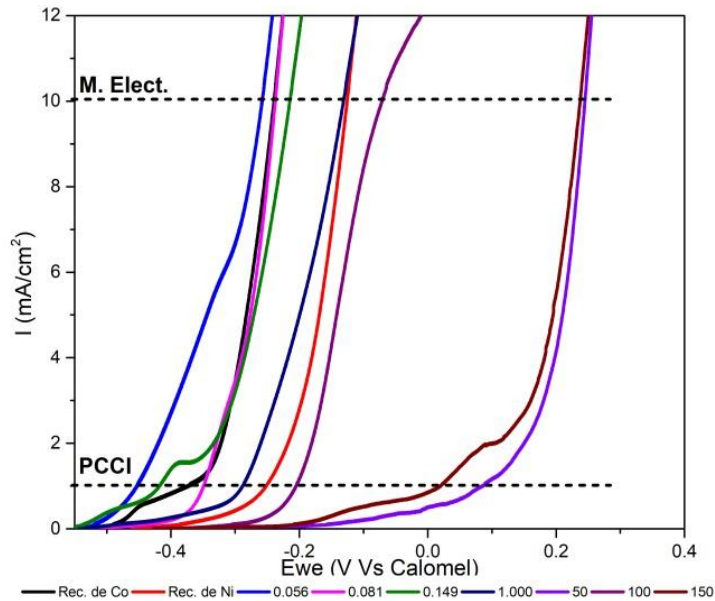


b)

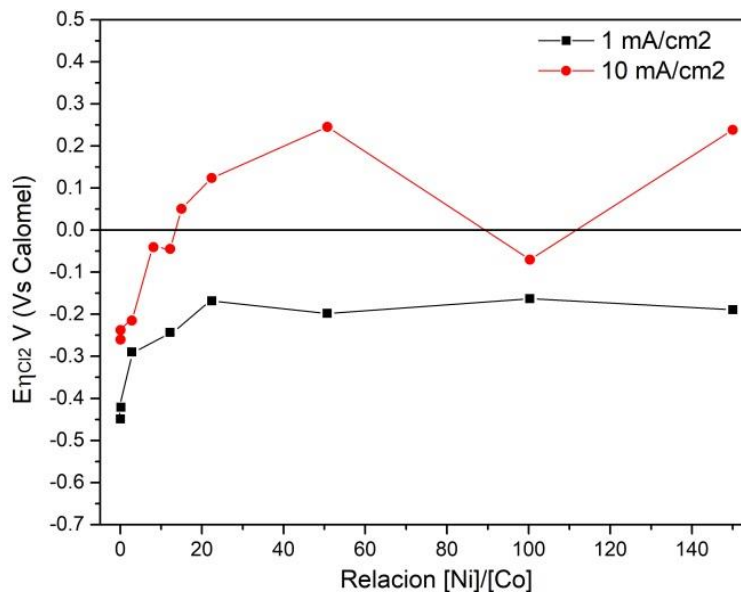
Figura 5.26 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de  $\text{Cl}_2$  en recubrimientos obtenidos a  $25^\circ\text{C}$

En la Figura 5.26 b) se observa la influencia de la relación  $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$  en el potencial de evolución, a partir de la relación de 50% se aprecia cambios poco significativos en el valor de potencial para la evolución, por lo que las propiedades electrocatalíticas se mantendrán a partir de esta relación.

En la Figura 5.27 a) se observa un cambio significativo en las formas de las curvas, este cambio estaría indicando un mecanismo diferente de evolución de  $\text{Cl}_2$  en estos recubrimientos obtenidos a  $45^\circ\text{C}$ . En la Figura 5.27 b) se observa la variación en el potencial para la evolución, sin embargo, los valores en los que se alcanza la evolución son menores respecto a los anteriores mencionados y casi estables en altos valores de relación  $[\text{Ni}]/[\text{Co}]$ .



a)



b)

Figura 5.27 Voltamperometría de barrido lineal para evolución de  $\text{Cl}_2$  en recubrimientos obtenidos a  $45^\circ\text{C}$

En general los recubrimientos obtenidos presentan buenas propiedades electrocatalíticas para la evolución del oxígeno y cloro en los valores de corriente aplicado en PCCI y en los materiales electrocatalíticos. La temperatura de obtención del recubrimiento tiene influencia en las propiedades electrocatalíticas finales del mismo, al alcanzar la evolución a valores de potencial más pequeños.

Lo visto anteriormente indica que, si es posible alcanzar la evolución del oxígeno y cloro a las densidades de corriente aplicados, sin embargo, es necesario conocer el mecanismo por el cual se lleva a cabo la evolución y esto se describirá a continuación. El valor de la pendiente de Tafel ( $\beta_a$ ) da una idea de cuál podría ser el mecanismo de acuerdo al valor de la pendiente calculada. Por otra parte, la densidad de corriente de intercambio es indicativa de la cinética de reacción. El valor de la densidad de corriente de intercambio conveniente para que un material sea considerado como buen material electrocatalítico debe ser un valor grande ( $10^{-2}$ ) lo cual se traduciría en valores pequeños de sobrepotencial y pasará grandes valores de corrientes. Sin embargo, los electrocatalizadores incluyendo el platino presentan valores de densidad de corriente de  $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> Borja (Borja-Arco et al., 2011). Las densidades de corriente en materiales electrocatalíticos base iridio se reportan en valores de  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. En este trabajo fue calculada a partir de la relación  $J_0 = RT/nFR_{ct}$  donde  $n = 2$  (Ni/Ni<sup>2+</sup>) y se presenta en la Tabla 5.7.

**Tabla 5.7 Parámetros cinéticos para la evolución de oxígeno y cloro en el recubrimiento**

Medios evaluados		Ca(OH) <sub>2</sub>		NaCl	
Relación [Ni]/[Co]	T/ P. Cinéticos	J <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub> (mV/dec)	J <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	B <sub>a</sub> (mV/dec)
Recubrimiento de níquel	25°C	4.34E-06	149	13E-06	40
	45°C	4.15E-06	130	1.15E-05	87
1	25°C	9.71E-06	100	3.62E-06	87
	45°C	1.12E-06	62	1.20E-05	60
50	25°C	6.42E-07	280	7.63E-07	45
	45°C	4.29E-06	102	1.51E-05	90
100	25°C	2.06E-06	284	1.88E-06	81
	45°C	3.02E-06	544	1.30E-06	60
150	25°C	5.02E -07	40	6.58E-07	38

	45°C	3.52E-06	371	1.57E-07	71
--	------	----------	-----	----------	----

Los valores de  $J_0$  para los recubrimientos obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud reportado en materiales electrocatalíticos (mencionados anteriormente), por lo que se puede considerar el recubrimiento NiCoB como buen material electrocatalítico para la evolución de oxígeno y cloro.

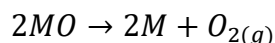
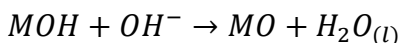
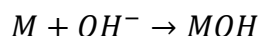
La pendiente de Tafel se relaciona con el valor de sobrepotencial requerido para incrementar un orden de magnitud la densidad de corriente, así como, los pasos en los que se lleva a cabo el mecanismo de evolución para diversos materiales (S. Gupta et al., 2016). Una pendiente poco pronunciada (30, 40 y 60 mV/dec) normalmente indicaría un buen material electrocatalítico, los valores que se calculan de esta pendiente pueden proporcionar información sobre el mecanismo de reacción de evolución (Suen et al., 2017).

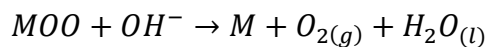
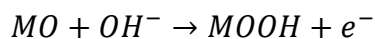
Los valores de pendientes de Tafel de los recubrimientos obtenidos presentados en la tabla 5.7 indican que el recubrimiento NiCoB es buen material electrocatalítico en medio alcalino y en medio con iones cloruro, sin embargo, presenta menores propiedades electrocatalíticas respecto al recubrimiento de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti (Anexo 4.1), ya que este (IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti) presentó valores de pendiente de Tafel aun menores, lo que indica mayor actividad electrocatalítica y una cinética rápida de reacción. Con respecto a la diferencia en los valores de las pendientes de Tafel para los recubrimientos obtenidos y comerciales respecto al de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti estos están asociados a cambios en el mecanismo para llevar a cabo la evolución, y podría explicarse por los diferentes tipos de materiales (IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti y recubrimiento NiCoB).

Es reportado un mecanismo general de evolución, esto de acuerdo a los valores de las pendientes de Tafel será capaz de conocer los pasos en los que se produce el mecanismo de evolución.

Josue M. et al. (Gonçalves et al., 2019). Reporta valores de pendiente de Tafel cercanos a 120 mV/dec y lo atribuye a una cinética de primer orden con una transferencia de un electrón. Es generalmente aceptado que el primer paso de la reacción es una transferencia de electrones y la correspondiente pendiente de Tafel de 120 mV/dec este es el paso que determina la velocidad de la reacción.

Suen et al. (Suen et al., 2017) propone un mecanismo general para la evolución de oxígeno en medio alcalino, el mecanismo propuesto es el siguiente:





La mayoría de los mecanismos propuestos incluyen los mismos intermediarios como el hidróxido metálico (MOH) y el óxido metálico (MO), en donde la mayor diferencia se da principalmente en los pasos en los que sucede la reacción de evolución de oxígeno.

## Conclusiones

---

- La temperatura y la concentración de iones en los baños electrolíticos influyen directamente en las propiedades físicas de los recubrimientos obtenidos. El incremento de cobalto permite obtener recubrimientos oscuros y ligeramente porosos. El incremento de temperatura influye en la morfología del recubrimiento (lisa y granular).
- Los recubrimientos obtenidos en baños con alta concentración de iones níquel y a 45°C presentan mayor resistencia a la corrosión.
- Los parámetros cinéticos obtenidos en los recubrimientos de níquel, indican la viabilidad para lograr la evolución de oxígeno y cloro en valores de potencial similares a los determinados y reportados para ánodos de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti. Sin embargo, el mecanismo por el cual se lleva a cabo la evolución podría ser diferente.
- Los recubrimientos con concentración de cobalto de 0.50M y 1.0M de Ni podrían ser los que presenten mayor actividad electrocatalítica al presentar los valores de pendientes de Tafel más bajos.





## Bibliografía

---

- Abner Brenner. (1963). Electrodeposition of Alloys. In *Principles and Practice* (p. 676). <https://doi.org/10.1016/C2013-0-07892-9>
- Angst, U. M. (2018). Challenges and opportunities in corrosion of steel in concrete. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 51(1), 1–20. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1131-6>
- ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, 03 ASTM Copyright. 1 (2011). <https://doi.org/10.1520/E0003-11.2>
- ASTM E384-11 Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials, 3 ASTM Standards 1 (2012). <https://doi.org/10.1520/E0384-11E01.2>
- Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy, i ASTM Book of Standards 1 (2013). <https://doi.org/10.1520/B0348-10.2>
- Avila, J., & Genesca, J. (1996). *Más allá de la herrumbre I*.
- Bekish, Y. N., Poznyak, S. K., Tsybulskaya, L. S., Gaevskaya, T. V., Kukareko, V. A., & Mazanik, A. V. (2014). Electrodeposited Ni-Co-B Alloy Coatings: Preparation and Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 161(12), D620–D627. <https://doi.org/10.1149/2.1151410jes>
- Bermúdez Odriozola, M. Á., & Alaejos Gutiérrez, P. (2007). Permeabilidad a los cloruros del hormigón armado situado en ambiente marino sumergido. *Revista Ingeniería de Construcción*, 22(1), 15–22. <https://doi.org/10.4067/S0718-50732007000100002>
- Borja-Arco, E., Sandoval, O. J., Escalante-García, J., Sandoval-González, A., & Sebastian, P. J. (2011). Microwave assisted synthesis of ruthenium electrocatalysts for oxygen reduction reaction in the presence and absence of aqueous methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(1), 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.10.051>
- Bruno, L. (1998). Cathodic protection of steel in concrete. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Caballero, Luis, X. (1994). Aleacion de niquel-cobalto-boro, implemento, solucion de recubrimiento y metodo de obtencion. (Patent No. 92902559.1). In *Oficina Española de Patentes y Marcas* (92902559.1).

Campillo, B., Sebastian, P. J., Gamboa, S. A., Albarran, J. L., & Caballero, L. X. (2002). Electrodeposited Ni-Co-B alloy: Application in water electrolysis. *Materials Science and Engineering C*, 19(1–2), 115–118 [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(01\)00457-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(01)00457-X)

Davis, J. R. (2000). *Corrosion Understanding the basics*.

E. Mahé, D. Devilliers, H. Groult, J. P., Devilliers, D., Groult, H., Pouilleau, J., & Mahe, E. (1999). Electrochemical behaviour of platinum-coated Ta/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes. *Electrochimica Acta*, 44, 819–825.

Farzaneh, M. A., Raeissi, K., & Golozar, M. A. (2010). Effect of current density on deposition process and properties of nanocrystalline Ni-Co-W alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 488–492. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.092>

Gamboa, S. A., Gonzalez-Rodriguez, J. G., Valenzuela, E., Campillo, B., Sebastian, P. J., & Reyes-Rojas, A. (2006). Evaluation of the corrosion resistance of Ni-Co-B coatings in simulated PEMFC environment. *Electrochimica Acta*, 51(19), 4045–4051. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.021>

Gonçalves, J. M., Matias, T. A., Toledo, K. C. F., & Araki, K. (2019). Electrocatalytic materials design for oxygen evolution reaction. *Advances in Inorganic Chemistry*, 74, 241–303. <https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.03.002>

Guangling song, A. S. (1998). *Corrosion of steel in concrete: causes, detection and prediction*.

Güler, H., & Tekin, B. (2009). Synthesis and crystal structure CoNi<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *Inorganic Materials*, 45(5), 538–542. <https://doi.org/10.1134/S0020168509050148>

Gupta, S., Patel, N., Fernandes, R., Kadrekar, R., Dashora, A., Yadav, A. K., Bhattacharyya, D., Jha, S. N., Miotello, A., & Kothari, D. C. (2016). Co-Ni-B nanocatalyst for efficient hydrogen evolution reaction in wide pH range. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.032>

Gupta, Suraj, Patel, N., Miotello, A., & Kothari, D. C. (2015). Cobalt-Boride: An efficient and robust electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *Journal of Power Sources*, 279, 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.009>

Helene, P. and F. P. (2003). *Manual De Rehabilitación De Estructuras De Hormigón - Reparación, Refuerzo Y Proteccion*.

- Hernández, A. M. (2017). Estudio y desarrollo de electrorecubrimientos duros Co-B-SiC. In *CIDETEQ*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- International, ASM. (2004). ASM Handbook Vol 3 Alloy Phase Diagrams. In *Handbook Surface Engineering* (Vol. 7, Issue 11). <https://doi.org/10.1007/BF02869318>
- ASTM G59 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, (2003).
- International Standard ISO 12696, 1 (2012).
- Javier Avila, & Joan Genesca. (1995). *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*.
- Karpuz, A., Kockar, H., & Alper, M. (2012). Effect of film thickness on properties of electrodeposited Ni – Co films. *Applied Surface Science*, 258(12), 5046–5051. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.01.083>
- Kovatch, William A., Martin, Barry L., Bennett, John E., Potho, G. R. (1989). *Mesh anode and mesh separator for use with steel reinforced concrete* (Patent No. 5 043 5/98).
- ASTM NACE/ASTM G193 Standard Terminology and Acronyms Relating to Corrosion, (2012).
- NACE Report, Gerhardus, K., Jeff, V., Thopson, N., Moghissi, O., Gould, M., & Payer, J. (2016). International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. *NACE International*, 240. <http://impact.nace.org/>
- Oladis Trocolis de Rincon, Aleida Romero de Carruyo, Aleida Romero de Carruyo, Carmen Andrade, P. H. e I. D. (2007). Manual de inspección, evaluación y diagnóstico de corrosión en estructuras de hormigón armado. *Coleccion de Textos Universitarios*, 3, 1–16.
- Onoda, M., Shimizu, K., Tsuchiya, T., & Watanabe, T. (1993). Preparation of amorphous/crystalloid soft magnetic multilayer Ni-Co-B alloy films by electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 126(1–3), 595–598. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(93\)90697-Z](https://doi.org/10.1016/0304-8853(93)90697-Z)
- Panić, V. V., & Nikolić, B. Ž. (2007). Sol-gel prepared active ternary oxide coating on titanium in cathodic protection. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 72(12), 1393–1402. <https://doi.org/10.2298/JSC0712393P>
- Parthiban, G. T., Parthiban, T., Ravi, R., Saraswathy, V., Palaniswamy, N., & Sivan, V. (2008). Cathodic protection of steel in concrete using magnesium alloy anode. *Corrosion Science*, 50(12), 3329–3335.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.040>

Paul Chess, G. and K. (2005). *Cathodic Protection of Steel in concrete* (T. & F. or Routledge (ed.)).

Protección Catódica de México. (n.d.). *Anodos MMO*. Retrieved July 5, 2017, from <https://www.proteccioncatodica.mx/anodos-para-corriente-impresa/anodos-mmo>

Reyna, S. L. R., Vidales, J. M. M., Tiburcio, C. G., Hernández, L. N., & Hernández, L. S. (2010). State of Corrosion of Rebars Embedded in Mortar Specimens. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 28(3), 153–164. <https://doi.org/10.4152/pea.201003153>

Rodriguez, C., Campillo, B., Albarran, J. L., Genesca, J., Caballero, L. X., & Perez, R. (1999). Corrosion behavior of electrolytic NiCoB coatings. *Corrosion Reviews*, 17(2), 137–149. <https://doi.org/10.1515/CORRECV.1999.17.2.137>

S. Trassati. (1984a). Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, 29(11), 1503–1512. [http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468684850045%0Apapers3://publication/doi/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468684850045%0Apapers3://publication/doi/10.1016/0013-4686(84)85004-5)

S. Trassati. (1984b). Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. *Electrochimica Acta*, 29(11), 1503–1512. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)85004-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)85004-5)

Sakita, A. M. P., Della Noce, R., Magnani, M., Fugivara, C. S., & Benedetti, A. V. (2014). Electrodeposition of Ni-B and Ni-Co-B Alloys by Using Boric Acid as Boron Source. *ECS Electrochemistry Letters*, 3(5), D10–D12. <https://doi.org/10.1149/2.011405eel>

Sankara Narayanan, T. S. N., Stephan, A., & Guruskanthan, S. (2004). Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: Preparation and characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 179(1), 56–62. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00788-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00788-6)

Santana, R. A. C., Prasad, S., Campos, A. R. N., Araújo, F. O., Da Silva, G. P., & De Lima-Neto, P. (2006). Electrodeposition and corrosion behaviour of a Ni-W-B amorphous alloy. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36(1), 105–113. <https://doi.org/10.1007/s10800-005-9046-2>

Sergi., C. L. P. and G. (2000). Developments in Cathodic protection applied to reinforced concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12(1), 8–15.

- 
- Suen, N. T., Hung, S. F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y. J., & Chen, H. M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: Recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 46(2), 303–562. <https://doi.org/10.1039/c6cs00328a>
- Tswen Shieh, D., & Hwang, B. J. (1993). Morphology and electrochemical activity of RuTiSn ternary-oxide electrodes in 1 M NaCl solution. *Electrochimica Acta*, 38(15), 2239–2246. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80104-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80104-8)
- W.R, J. (2010). 4.20 Impressed current Anodes. *Electrochemical Protection*, 4.20, 2781–2800.
- Wang, H., Yu, Z., Chen, H., Yang, J., & Deng, J. (1995). High activity ultrafine NiCoB amorphous alloy powder for the hydrogenation of benzene. *Applied Catalysis A: General*, 129(2), L143–L149. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00111-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00111-5)
- Xie, G., Sun, W., & Li, W. (2008). Synthesis and catalytic properties of amorphous Ni-Co-B alloy supported on carbon nanofibers. *Catalysis Communications*, 10(3), 333–335. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.09.013>
- Ximenez Fyvie, Ana Isabel (MAM Tecnologia anticorrosivas, S. A. P. . de C. V. (2011). *Patente WO2012148250A1.pdf* (Patent No. WO2012/148250 A1).
- Yu, Z., Qiao, M., Li, H., & Deng, J. (1997). Preparation of amorphous NiCoB alloys and the effect of cobalt on their hydrogenation activity. *Applied Catalysis A: General*, 163, 1–13. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X9600419X>.



# Anexos

## ANEXO 4.1

Curvas de voltamperometría de barrido lineal, partiendo del potencial a circuito abierto (Ag/AgCl), para recubrimientos comerciales de NiCoB y de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti. El valor de sobrepotencial se determina considerando 10 mA/cm<sup>2</sup> para la evolución de oxígeno y cloro. En la figura siguiente se aprecia que la evolución de oxígeno en el recubrimiento comercial de NiCoB no es muy favorecida, esto porque los valores de potencial a los que se alcanza la corriente aplicada son los mucho más grandes respecto al de IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti.

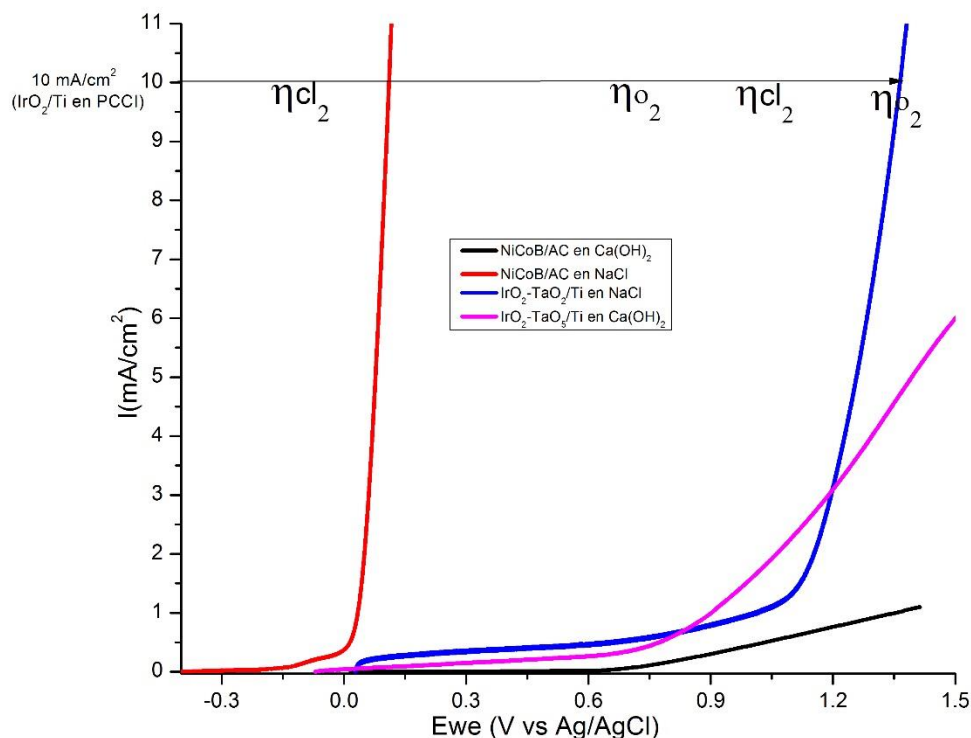


Figura Comportamiento electroquímico para evolución de oxígeno y cloro para recubrimientos comerciales

**Tabla de valores de densidad de corriente de intercambio y de pendientes de Tafel.**

Material	$J_0$ (A cm <sup>-2</sup> )		$b_a$ (mV dec <sup>-1</sup> )	
	MAL	MNC	MAL	MNC
NiCoB	1.1065x10 <sup>-6</sup>	2.4126x10 <sup>-6</sup>	117	147
IrO <sub>2</sub> -Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Ti	2.2199x10 <sup>-6</sup>	2.6895 x10 <sup>-6</sup>	98	74





# COMUNICACIONES

SECRETARÍA DE COMUNICACIONES Y TRANSPORTES



**Km 12+000 Carretera Estatal 431 "El Colorado Galindo"**  
Parque Tecnológico San Fandila, Mpio. Pedro Escobedo,  
Querétaro, México. C.P. 76703  
Tel: +52 (442) 216 97 77 ext. 2610  
Fax: +52 (442) 216 9671

[publicaciones@imt.mx](mailto:publicaciones@imt.mx)

<http://www.imt.mx/>