



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



“MATERIALES TERNARIOS A BASE DE NIQUEL DE COMPOSICIÓN CONTROLADA: SINTESIS ELECTROQUÍMICA, CARACTERIZACIÓN Y FACTIBILIDAD DE APLICACIÓN EN SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA (SPCCI)”

TESIS PRESENTADA POR:

M en EQ ABRAHAM LOPEZ MIGUEL

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORADO EN ELECTROQUIMICA

NOVIEMBRE, 2020

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR: M. en EQ. ABRAHAM LOPEZ MIGUEL

DIRIGIDA POR: Dr. RAÚL ORTEGA BORGES Y
CO-DIRIGIDA POR: Dr. MIGUEL MARTÍNEZ MADRID

SINODALES

Dr. Yunny Meas Vong
Presidente

Firma

Dr. René Antaño López
Secretario

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa
Vocal

Firma

Dra. Julieta Torres González
Vocal

Firma

Dr. José Trinidad Pérez Quiroz
Vocal

Firma

Dr. Jorge Morales Hernández
Vocal

Firma

RESUMEN

El principal problema de la infraestructura en zonas marinas es la corrosión por iones cloruro. Los sistemas de protección catódica por corriente impresa (SPCCI) han sido los más eficientes en su implementación en estructuras de concreto, debido al control del suministro de corriente acorde a lo que demande la estructura a proteger. Estos utilizan ánodos dimensionalmente estables (DSA) por ser los más apropiados. Las características principales que deben cumplir estos materiales son: alto suministro de corriente, resistencia a la corrosión y buena actividad electrocatalítica para la evolución de oxígeno y cloro. En este trabajo de tesis se investiga la síntesis electroquímica, la caracterización y evaluación funcional de recubrimientos de composición variable de níquel-cobalto-boro (NiCoB) como material anódico alternativo para Sistemas de Protección Catódica por Corriente Impresa (SPCCI). Se toma como referencia a los recubrimientos de óxidos de Iridio (DSA), debido a su funcionalidad como material anódico en sistemas de protección catódica. El desarrollo de este trabajo consta de tres principales etapas, descritas a continuación.

En la primera etapa del trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar del proceso de electrodeposición en baño tipo Watts, evaluando la influencia de la temperatura (25°C, 45°C y 70°C) y concentración de sales metálicas (0.001M, 0.067M, 0.134M y 0.2M) de níquel y cobalto en los procesos de deposición de los recubrimientos. Se observó que a temperaturas de 25°C y 45°C se obtiene la mayor eficiencia energética (relación más alta de carga anódica/catódica, lo que implica un menor desprendimiento de H₂). A 70°C se observaron valores de eficiencia energética más baja y la superficie de los electrodos presentaban delaminación y obscurecimiento de los recubrimientos formados. Por lo que para la segunda parte de obtención de los recubrimientos a potencial constante se descartó la temperatura de 70°C.

En la segunda etapa, se estudió la influencia de la relación de sales [Ni]/[Co] (0.01 hasta 150) y temperatura (25 y 45°C) sobre la composición, morfología de los recubrimientos obtenidos. Estos se caracterizaron por Espectroscopia de Energía

Dispersa (EDS) y Espectroscopia de Descarga Luminiscente (GDS). Los resultados indican que es posible obtener recubrimientos homogéneos, brillantes y visualmente de buena adherencia a temperaturas de 25°C y 45°C en un amplio intervalo de concentraciones de sales níquel y cobalto. En las bajas relación de sales en el baño de deposición se obtienen recubrimientos ricos en cobalto, mientras que a relaciones de sales mayor a 50 se obtienen recubrimientos ricos en níquel, esto indica que el mecanismo de depósito cambia al variar la relación de sales en el baño. Las morfologías de los recubrimientos obtenidos se ven influenciadas por la temperatura de depósito, obteniéndose recubrimientos con morfología lisa y granular principalmente, así como tipo espinela en los recubrimientos de cobalto obtenidos a 45°C. La temperatura de depósito influye en el tamaño de los granos del depósito, resultando granos más finos a 25°C y más grandes a 45°C.

Y en la tercera etapa de este trabajo se realizó la evaluación funcional en medio alcalino (simula las condiciones alcalinas de una estructura de concreto) y en medio con iones cloruro (simula las condiciones marinas). Los parámetros cinéticos como: velocidad de corrosión (V_{corr}), densidad de corriente de intercambio (J_0), capacitancia de la doble capa (C_{dl}), sobrepotencial para evolución de oxígeno (η_{O_2}) y cloro (η_{Cl_2}) y pendiente de Tafel (β_a) indican que los recubrimientos obtenidos a 25°C y 45°C en una relación níquel/cobalto de > 50 presentan buenas propiedades electrocatalíticas para ser considerado un material anódico alternativo con ventajas sobre los existentes como su fácil método de obtención, disponibilidad de materiales base, resistencia a la corrosión y con propiedades electrocatalíticas similares a los ánodos DSA, contrario a los materiales anódicos tipo DSA que son materiales con sustrato de costo elevado (titanio), recubrimientos de metales preciosos (Iridio, Rutenio y Tantalio) no muy accesibles.

ABSTRACT

The main problem of infrastructure in marine areas is corrosion by chloride ions. The cathodic protection systems by printed current (SPCCI) have been the most efficient in their implementation in concrete structures, due to the control of the current supply according to what the structure to be protected demands. These use dimensionally stable anodes (DSA) as they are the most appropriate. The main characteristics that these materials must fulfill are: high current supply, corrosion resistance and good electrocatalytic activity for the evolution of oxygen and chlorine. In this thesis work, the electrochemical synthesis, characterization and functional evaluation of coatings of variable composition of nickel-cobalt-boron as alternative anodic material for SPCCI are investigated. Iridium oxide coatings (DSA) are taken as reference, due to their functionality as an anodic material in cathodic protection systems. The development of this work consists of three main stages, described below.

In the first part of the work, a preliminary study of the electrodeposition process in a Watts type bath was carried out, evaluating the influence of the temperature (25°C, 45°C and 70°C) and concentration of metallic salts (0.001M, 0.067M, 0.134M and 0.2M) of nickel and cobalt in the processes of deposition of the coatings. It was observed that at temperatures of 25°C and 45°C the highest energy efficiency is obtained (higher anodic/cathodic charge ratio, which implies less H₂ release). At 70°C, lower energy efficiency values were observed, and the surface of the electrodes showed delamination and obscuration of the coatings formed. Therefore, to obtain the coating at constant potential, the temperature of 70°C was neglected.

In the second section of this work, the influence of the ratio of salts [Ni]/[Co] (0.01 to 150) and temperature (25 and 45°C) on the composition and morphology of the coatings obtained was studied. These were characterized by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Luminescent Discharge Spectroscopy (GDS). The results indicate that it is possible to obtain homogeneous, bright and visually appealing coatings with good adherence at temperatures of 25°C and 45°C in a wide range of

nickel and cobalt salt concentrations. At low salt ratios in the deposition bath, cobalt-rich coatings are obtained, while at salt ratios greater than 50, nickel-rich coatings are obtained. This indicates that the deposition mechanism changes as the salt ratio in the bath varies. The morphologies of the coatings obtained are influenced by the deposition temperature, obtaining coatings with a smooth and granular morphology mainly, as well as spinel type in the cobalt coatings obtained at 45°C. The deposit temperature influences the size of the grains in the deposit, resulting in finer grains at 25°C and larger ones at 45°C.

And in the third part of this work the functional evaluation was carried out in alkaline environment (simulates the alkaline conditions of a concrete structure) and in environment with chloride ions (simulates the marine conditions). Kinetic parameters such as: corrosion rate (V_{corr}), exchange current density (J_0), double layer capacitance (C_{dl}), overpotential for oxygen (η_{O_2}) and chlorine evolution (η_{Cl_2}) and Tafel's slope (β_a) indicate that the coatings obtained at 25°C and 45°C in a nickel/cobalt ratio of > 50 present good electrocatalytic properties to be considered an alternative anodic material with advantages over the existing ones as its easy method of obtaining, availability of base materials, corrosion resistance and electrocatalytic properties similar to DSA anodes, contrary to DSA-type anodic materials which are high cost substrate materials (titanium), precious metal coatings (Iridium, Ruthenium and Tantalum) not very accessible.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, eres la fuente de mi fortaleza e inspiración, *todo se lo debo a Él*. **A mi hermosa familia**, gracias por todo, por siempre estar ahí, por sus consejos y oraciones.

A mis asesores, Raúl Ortega Borges y Miguel Martínez Madrid por su paciencia, y esfuerzo.

Al **personal de CIDETEQ** por permitirme ser parte de esa institución y las facilidades permitidas, especialmente a la Lic. María Isabel Mendoza le agradezco su enorme disponibilidad y eficiencia para atenderme en la biblioteca durante mi estancia, así mismo agradezco **al personal del IMT** por apoyarme en la realización de las pruebas de caracterización (Ing. Maura Arroyo Olvera) y prestarme sus instalaciones para el desarrollo del trabajo, así como **a mis amigos**, Dennys Fernández Conde por ser ese amigo que siempre está ahí y en especial a mi amiga Mariela Rendón Belmonte, gracias por siempre animarme, por tus consejos y por esas buenas conversaciones, agradezco también al Dr. J.Trinidad P.Q por siempre estar ahí, explicándome y siempre con buena actitud para atender. **Finalmente agradezco al pueblo de México** que a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) ha contribuido a este trabajo con la beca que recibí durante mi posgrado.

Porque el Señor da la sabiduría; conocimiento y ciencia brotan de sus labios. Proverbios 2:6

NV



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y en el Instituto Mexicano del Transporte (IMT), bajo la

**dirección del Dr. Raúl Ortega Borges y
codirección del Dr. Miguel Martínez Madrid.**

R E S U M E N	I
ABSTRACT.....	III
AGRADECIMIENTOS.....	V
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS.....	XIV
1 ASPECTOS GENERALES	1
1.1 INTRODUCCIÓN	1
1.2 JUSTIFICACIÓN.....	3
1.3 HIPÓTESIS.....	4
1.4 OBJETIVOS	4
1.4.1 <i>Objetivo general</i>	4
1.4.2 <i>Objetivos específicos</i>	4
2 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS.....	7
2.1 CORROSIÓN Y CAUSAS	7
2.2 IMPACTO DE LA CORROSIÓN EN CONCRETO.....	11
2.3 MÉTODOS PARA PREVENIR O CONTROLAR LA CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS DE ACERO EN CONCRETO	13
2.3.1 <i>Protección catódica por ánodos galvánicos (PCAG)</i>	14
2.3.2 <i>Protección catódica por corriente impresa (PCCI)</i>	15
2.4 MATERIALES PARA SISTEMAS DE PROTECCIÓN CATÓDICA POR CORRIENTE IMPRESA (PCCI).....	18
2.4.1 <i>Ánodos dimensionalmente estables (DSA)</i>	18
2.4.2 <i>Recubrimientos de IrO₂-Ta₂O₅/Ti</i>	18
2.5 MATERIALES A BASE DE RECUBRIMIENTOS NÍQUEL-COBALTO-BORO (NiCoB) COMO ANTICORROSIVO.	24
2.5.1 <i>Recubrimientos Níquel-Cobalto-Boro (NiCoB) como material electrocatalítico.</i>	27
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31

3.1	OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CON DIFERENTES COMPOSICIONES QUÍMICAS (LIMPIEZA Y PULIDO)	32
3.1.1	<i>Estudio del proceso de electrodeposición de recubrimientos a base de combinaciones de níquel.....</i>	33
3.1.2	<i>Obtención de los recubrimientos a potencial constante</i>	37
3.2	CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS Y COMERCIAL	39
3.3	EVALUACIÓN FUNCIONAL COMO RECUBRIMIENTO ANÓDICO.....	40
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4.1	OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS A POTENCIAL CONSTANTE	43
4.1.1	<i>Caracterización del sustrato (Limpieza y pulido)</i>	43
4.1.2	<i>Estudio del proceso de electrodeposición del recubrimiento.....</i>	43
4.1.3	<i>Obtención de los recubrimientos NiCoB a potencial constante</i>	54
4.1.4	<i>Caracterización de los recubrimientos NiCoB física, química y electroquímica.....</i>	57
5	CONCLUSIONES	87
6	PERSPECTIVAS	90
	BIBLIOGRAFÍA	91
	ANEXO 1 PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS	103
	ANEXO 2 CURVAS DE POLARIZACIÓN LINEAL, TAFEL	110
	ANEXO 3 ESPECTROSCOPIA DE DESCARGA LUMINISCENTE, GDS	114

Las siguientes páginas fueron eliminadas debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021, y con el Artículo 116 de la Ley General de Transparencia y Acceso a la Información Pública 2021.