



**Universidad Autónoma de San Luis Potosí**  
**Facultad de Ingeniería**  
**Centro de Investigación y Estudios de Posgrado**

**Desarrollo y evaluación anticorrosiva de depósitos Cu-Ag  
obtenidos mediante procesos no cianurados sobre acero  
AISI-1075 para aplicaciones en NaClO-5%**

**TESIS**

Que para obtener el grado de  
Maestro en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

Presenta:

I.Q. Alfonso Cándido Cruz Aceves

Asesor: Dr. Emmanuel José Gutiérrez Castañeda

Co-asesor: Dr. Luis Salvador Hernández Hernández



San Luis Potosí, S. L. P.

Enero 2020

## **Dedicatoria:**

*A mi padre Cándido Cruz, el vivo ejemplo de que cuando uno quiere hacer algo lo puede lograr sin importar literalmente “la situación” en la que estés.*

*A mi madre Ofelia Aceves, mentora y proveedora de infinitas lecciones de vida, alentadora de mis sueños y metas.*

*A mi hijo Dante Cruz, mi motor para salir adelante y esforzarme cada día más que el anterior.*

*“Si tu cuerpo te limita, no dejes que tu mente también lo haga”*

*-Stephen Hawking-*

## **Agradecimientos:**

Primeramente y con mucho respeto a mis asesores de tesis, el Dr. Emmanuel José Gutiérrez Castañeda y el Dr. Luis Salvador Hernández Hernández, gracias por aceptarme como su asesorado para el desarrollo de esta investigación, por su esfuerzo, dedicación, orientación, seguimiento y supervisión. Pero principalmente por su apoyo y motivación que fueron determinantes para concluir satisfactoriamente mis estudios de maestría.

Agradezco también a mis sinodales miembros del comité tutorial, el Dr. Roel Cruz Gaona, el Dr. José Luis Hernández Rivera y la Dra. Esperanza Elizabeth Martínez Flores, por el interés mostrado en el trabajo, sus aportaciones y sugerencias, las cuales se vieron reflejadas en la mejora de este trabajo.

Quiero agradecer a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, a la Facultad de Ingeniería, al Centro de Investigaciones y Estudios de Posgrado (CIEP), y al Instituto de Metalurgia por las facilidades brindadas para el desarrollo de mi proyecto de Tesis.

Extiendo a su vez un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Quiero agradecer de forma muy especial a los técnicos del Instituto de Metalurgia quienes me brindaron su apoyo a lo largo de la investigación; L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez, Ing. Fernando Rodríguez Juárez, M.M.I.M. Rosa Lina Tovar, M.M.I.M. Martha Alejandra Lomelí Pacheco, Ing. Alfredo Ruiz Prado, Jesús Flores Valdez y Francisco Núñez Ruiz, así como al Ing. Carlos Israel González Villalobos, técnico del laboratorio de materiales de la Facultad de Ingeniería.

Finalmente quiero agradecer a todas las amistades que tuve la fortuna de conocer en SLP, compañeros, personal del instituto y demás amigos y colegas de Gdl., gracias por formar parte de este proyecto y escucharme demasiadas veces explicar mis investigaciones apoyándome a seguir adelante.

## Resumen

Las válvulas de inyección utilizadas para el envasado de hipoclorito de sodio al 5% (NaClO-5%), emplean resortes de acero inoxidable recubiertos con pintura epóxica. La vida útil de estos resortes en este medio alcalino (pH=12.8) es muy corta (menos de un mes), lo cual representa un inconveniente desde el punto de vista económico y productivo, debido a costos de mantenimiento y reemplazo de dichas piezas.

En el presente trabajo, se evaluó la factibilidad para el reemplazo tanto del material base como del recubrimiento, con el fin de incrementar la vida útil de dichos componentes en NaClO-5%. El acero AISI-302 fue reemplazado por un acero AISI-1075, mientras que el recubrimiento epóxico fue reemplazado por un recubrimiento con plata obtenido mediante un proceso libre de cianuros. Termodinámicamente, a partir de los diagramas Eh-pH, la Ag es estable como cloruro de plata (AgCl) en medios alcalinos corrosivos como lo es el NaClO-5%, lo cual representa una oportunidad para ser utilizado como recubrimiento en aceros AISI-1075 contra la corrosión. Desafortunadamente, los depósitos de plata en aceros al carbono exhiben baja adherencia cuando no se utilizan cianuros como complejantes de los baños electrolíticos.

Los depósitos de zinc (Zn), cobre (Cu) y fosfatado de zinc ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) son bien conocidos por su buena adherencia en aceros al carbono, y por lo tanto fueron utilizados como sustratos sobre el acero AISI-1075 para el depósito de Ag. La deposición de Ag sobre Zn, Cu y  $Zn_3(PO_4)_2$  se realizó en baño de tiosulfatos con la siguiente composición (g/L):  $AgNO_3 = 30$ ,  $Na_2S_2O_3 = 225$ ,  $K_2S_2O_5 = 40$ ,  $CH_3COONH_4 = 25$ ,  $CH_5N_3S = 0.8$ . Se utilizaron densidades de corriente de 0.5, 1 y 5 mA/cm<sup>2</sup>, siendo el sustrato de cobre el que presentó una mejor respuesta en términos de adherencia, apariencia superficial, homogeneidad y menor contaminación del baño a densidades de corriente menores a los 5 mA/cm<sup>2</sup>.

En sustratos de cobre, posteriormente se investigaron los efectos de la rugosidad, y del activado de la superficie con ácido nítrico, clorhídrico y sulfúrico sobre la calidad de los recubrimientos, obteniéndose la mejor respuesta en términos



de menor porosidad, uniformidad en el espesor y mejor adherencia, en superficies pulidas y activadas con ácido nítrico.

La evaluación anticorrosiva se realizó mediante pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en recubrimientos Cu-Ag obtenidos con densidades de corriente de 0.2, 1 y 5 mA/cm<sup>2</sup> y concentraciones de aditivo EDTA (ácido etilen-diamino-tetra-acético) de 0, 5 y 10 mM. Aun cuando los resultados para EDTA 10 mM presentaron comportamiento similar entre sí al ser depositados a 1 mA/cm<sup>2</sup> y 5 mA/cm<sup>2</sup>, se obtuvieron mejores resultados en muestras con recubrimientos obtenidos a densidad de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup>, sin EDTA. Asimismo, se logró una disminución en la velocidad de corrosión de alrededor de 18.75%, mediante un incremento en el espesor de la capa de plata de alrededor de 10  $\mu$ m a más de 20  $\mu$ m, y la formación de cloruro de plata (AgCl) en la superficie.

Los resultados muestran la posibilidad de obtener depósitos de plata sobre acero AISI-1075 cobrizado, adherentes y de buena apariencia sin el uso de cianuros en todos los casos. Sin embargo, la presencia de un recubrimiento poroso permite la permeabilidad del NaClO-5%, promoviendo la formación de pares galvánico entre el cobre, plata y eventualmente con el AISI-1075, lo cual acelera el proceso de deterioro del sistema de recubrimiento considerando sus valores  $I_{corr}$ .

## Abstract

The injection valves used for the packaging of 5% sodium hypochlorite (NaClO-5%) use stainless steel springs coated with an epoxy paint. Recently, it was observed that the life of these springs is significantly reduced in this alkaline medium (pH = 12.8), increasing the processing times for maintenance increasing also the production cost due to the replacement of such parts.

In the present work, it was evaluated the feasibility to replace both the base material and the coating, in order to increase the work life of these components in NaClO-5%. The AISI-302 steel was replaced by an AISI-1075 steel, while the epoxy coating was replaced by a silver coating obtained through a cyanide-free process. Thermodynamically speaking, silver (Ag) is stable as silver chloride (AgCl) in corrosive alkaline media such as NaClO-5%, this represents an opportunity to be used as a promising coating on AISI-1075 steels against corrosion. Unfortunately, silver deposits in carbon steels usually exhibit low adhesion when cyanides are not used as complexing agents on electrolytic baths.

The zinc (Zn), copper (Cu) and zinc phosphate ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) deposits are well known for their good adhesion in carbon steels, therefore they were used as intermediate substrates between the AISI-1075 steel and the silver. Deposition of Ag on Zn, Cu and  $Zn_3(PO_4)_2$  were conducted in a thiosulfate bath with the following composition in g/l:  $AgNO_3 = 30$ ,  $Na_2S_2O_3 = 225$ ,  $K_2S_2O_5 = 40$ ,  $CH_3COONH_4 = 25$ ,  $CH_5N_3S = 0.8$ . Using current densities of 0.5, 1 and 5 mA/cm<sup>2</sup>, being the copper substrate the one with the best response in terms of adhesion, surface appearance, homogeneity and lower bath contamination at current densities lower than 5 mA/cm<sup>2</sup>.

On copper substrates, the rugosity and surface activation pretreatment with nitric, chlorhydric and sulfuric acids were later investigated upon the quality of the silver coatings, obtaining the best results in porosity, thickness uniformity and adherence terms in a polished and nitric acid activated surface.

The anticorrosive capacity of the coatings was evaluated via electrochemical tests of polarization resistance ( $R_p$ ) on the silver coatings obtained at current densities of

0.2, 1 and 5 mA/cm<sup>2</sup> and additive concentrations of EDTA such as 0, 5 and 10 mM. Even when the platings obtained with EDTA 10 mM deposited at 1 mA/cm<sup>2</sup> and 5 mA/cm<sup>2</sup> current densities showed similar corrosion resistance behaviour between them, the best results of this evaluation were achieved in no EDTA and 1 mA/cm<sup>2</sup> plated samples. After that a 18.75% diminution of the corrosion rate was obtained by a increase of the silver plating thickness from 10 µm to lightly higher than 20 µm and the promotion of silver chloride (AgCl) on the silver plated surface.

The results show the possibility to obtain adherent deposits with good appearance without the use of cyanides. The presence of a porous coating allows the permeability of NaClO-5%, promoting the formation of a galvanic couples between copper, silver and eventually the AISI-1075 steel, which accelerates the deterioration process of the coating system taking to account the values of its corrosion current  $I_{corr}$ .

## Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>iii</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>xvi</b>
<b>Símbolos, abreviaturas y acrónimos</b> .....	<b>xviii</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Justificación</b> .....	<b>3</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>4</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>5</b>
<b>Capítulo 1. Recubrimiento como protección contra la corrosión</b> .....	<b>6</b>
1.1 Recubrimientos de plata y sus aplicaciones .....	7
1.2 Depósitos de plata-fosfato en baños cianurados .....	10
1.3 Depósito de plata-cobre obtenido mediante un proceso libre de cianuros: baño de tiosulfatos.....	11
1.4 Depósitos de plata-zinc.....	12
1.4.1 Depósito de plata-zinc en solución de tiourea con EDTA o HEDTA... ..	12
1.4.2 Depósitos plata-zinc obtenidos mediante cromatado (galvanizado negro) .....	14
1.5 Recubrimientos epóxicos y su comportamiento en NaClO-5%.....	17
<b>Capítulo 2. Metodología para el depósito y la evaluación anticorrosiva en NaClO-5% de recubrimientos de plata obtenidos mediante procesos no cianurados sobre acero AISI-1075</b> .....	<b>26</b>
2.1 Metodología .....	27
2.2 Comportamiento de plata en NaClO-5%.....	31
2.3 Mediciones de espesor y evaluaciones de adherencia en recubrimientos intermedios .....	32
2.3.1 Mediciones de espesor y composición química de sustratos intermedios. .....	32
2.3.2 Adherencia en sustratos intermedios .....	35
2.4 Obtención y evaluación de calidad de depósito de plata sobre sustratos intermedios .....	38
2.4.1 Activado de sustratos intermedios.....	40
2.4.2 Activado de muestras cobrizadas con HCl 10% .....	41
2.5 Optimización del recubrimiento de plata en sustrato de cobre. ....	42

2.5.1 Variables de estudio .....	43
2.5.2 Ensayos con celda Hull .....	44
2.5.3 Reducción de porosidad en recubrimientos.....	47
2.5.4 Evaluación de la velocidad de corrosión .....	49
2.6 Engrosamiento de recubrimiento de plata y promoción de AgCl .....	54
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión de los efectos de la densidad de corriente y la concentración de EDTA sobre la calidad de depósitos de plata en acero AISI-1075 y su resistencia anticorrosiva en NaClO-5% .....</b>	<b>56</b>
3.1 Comportamiento de la plata en NaClO .....	57
3.2 Espesores y adherencia de recubrimientos obtenidos sobre acero AISI-1075 .....	60
3.2.1 Espesor y composición de sustratos de Cu, Zn y Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> sobre acero AISI-1075 .....	61
3.2.2 Adherencia en sustratos intermedios .....	67
3.3 Calidad de depósito de plata sobre sustratos intermedios.....	74
3.3.1 Adherencia de depósitos de plata sobre sustratos intermedios y caracterización de precipitados formados en el baño (experimento 1).....	74
3.3.2 Adherencia de depósitos de plata sobre Cu (experimento 2) .....	81
3.4 Efecto de las variables de estudio sobre la calidad del depósito .....	85
3.4.1 Análisis de depósitos con celda Hull: .....	85
3.4.2 Efecto de la porosidad en recubrimientos de plata en contacto con NaClO-5%. .....	89
3.4.3 Evaluación de la velocidad de corrosión en láminas de acero AISI-1075 cobrizadas, recubiertas con plata en celdas electrolíticas rectangulares. ...	96
3.4.4 Efecto de las variables de estudio y presencia de NaClO-5% en la morfología del depósito de plata electrolítica .....	107
3.5 Engrosamiento de recubrimiento de plata y precipitación de AgCl.....	123
<b>Conclusiones .....</b>	<b>129</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>132</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>141</b>
Propiedades mecánicas de aceros AISI-302 y ASI-1075. ....	141

# Índice de figuras

## Capítulo 1

Figura 1.1: Diagrama Eh-pH del sistema Ag-O-H, T=298.15 K, P= 1 atm [C]=10 <sup>-10</sup> M [13] .....	8
Figura 1.2: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para la Ag en NaClO-5% en medio acuoso obtenido con el programa HSC Chemistry 5.1 [26].....	9
Figura 1.3: Resorte con galvanizado negro.....	14
Figura 1.4: a) Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en la superficie de recubrimiento y b) análisis químico del recubrimiento obtenido mediante MEB-EDS. ....	15
Figura 1.5: a) Imagen obtenida mediante MEB que muestra la sección transversal de un acero AISI-1075 con galvanizado negro, y el análisis químico local obtenido mediante EDS en b) capa externa y c) capa interna. ....	16
Figura 1.6: Dimensiones del resorte para válvula de llenado de NaClO-5% de acuerdo con la especificación del cliente. ....	18
Figura 1.7: Agrietamiento de recubrimiento en resortes trabajados por tres semanas. ....	19
Figura 1.8: Desprendimiento del recubrimiento epóxico. ....	19
Figura 1.9: Presencia de productos de corrosión en zona de delaminación. ....	20
Figura 1.10: Patrón de difracción de rayos-X obtenido en la muestra tomada en zona de delaminación mostrada en la figura 1.8.....	21
Figura 1.11: Sección transversal de acero AISI-302 con recubrimiento epóxico sin ser trabajado. Capa de imprimación = 75 µm, capa externa 140 µm. ....	22
Figura 1.12: Medición de capa de imprimación en corte longitudinal de acero inoxidable AISI-302. ....	23
Figura 1.13: Sección longitudinal de pieza con recubrimiento epóxico con desprendimiento en la capa de imprimación. ....	24
Figura 1.14: Resistencia a la polarización de resorte con recubrimiento epóxico para tiempos de inmersión de 2, 15, 45 y 60 días. ....	24

## **Capítulo 2**

Figura 2.1: Metodología empleada para evaluar el comportamiento de la plata en un medio de NaClO: Etapa I. ....	28
Figura 2.2: Metodología empleada para evaluar adherencia y uniformidad de los distintos recubrimientos entre el acero AISI-1075 y la plata: Etapa II. ....	29
Figura 2.3: Metodología empleada para establecer los efectos de la densidad de corriente y la cantidad de aditivo sobre las características y la capacidad anticorrosiva de recubrimientos Cu-Ag obtenidos sobre aceros AISI-1075: Etapa III. ....	30
Figura 2.4: Difractómetro de rayos-X D8 Advance Bruker. ....	31
Figura 2.5: Equipo para medición de espesores Elcometer 355. ....	33
Figura 2.6: Pulidor de sección transversal JEOL CSP IB-09010CP. ....	34
Figura 2.7: Microscopio electrónico de barrido JEOL-6610LV. ....	35
Figura 2.8: Microscopio estereoscópico Olympus SZ-11 con cámara digital Olympus SZ-PT. ....	38
Figura 2.9: Galvanostato VersaSTAT 3F. ....	40
Figura 2.10: Dimensiones de celda Hull y de láminas utilizadas para el depósito de plata sobre acero AISI-1075 en un baño de tiosulfatos. ....	45
Figura 2.11: Regleta elaborada a partir de la ecuación 2.6, para evaluación de calidad de depósito a diferentes densidades de corriente en una celda Hull de 267 cm <sup>3</sup> operada a una corriente de 500 mA. Unidades en mA/cm <sup>2</sup> . ....	46
Figura 2.12: Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-301. ....	49
Figura 2.13: Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gamry reference 3000. ....	51
Figura 2.14: a) Diagrama esquemático de montaje de tubos para evaluación de resistencia a la polarización de láminas plateadas, b) tubo de cuarzo montado sobre lámina plateada para evaluación de resistencia a la polarización. ....	52
Figura 2.15: Celda para formación de AgCl en láminas plateadas. ....	55

### **Capítulo 3**

Figura 3.1: Gráfica de valores de potencial vs t medidos en el sistema Ag-NaClO-5%. .....	57
Figura 3.2: Diagrama de fracciones en equilibrio para la plata en NaClO-5%. ....	58
Figura 3.3: Diagrama de concentraciones para la plata en NaClO-5%. .....	58
Figura 3.4: Patrón de difracción de Rayos-X obtenido en la superficie de la pieza de plata sumergida en NaClO al 5%. .....	60
Figura 3.5: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra un corte transversal del acero AISI-1075 recubierto con Cu. ....	62
Figura 3.6: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con Cu. ....	62
Figura 3.7: Sección transversal de lámina de acero AISI-1075 con presencia de poros. ....	63
Figura 3.8: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra la sección transversal del acero AISI-1075 con recubrimiento de fosfato de zinc. ....	64
Figura 3.9: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con fosfato de zinc. ....	65
Figura 3.10: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra la sección transversal del acero AISI-1075 con recubrimiento de Zn. ....	66
Figura 3.11: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con zinc. ....	66
Figura 3.12: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con cobre. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm. ....	67
Figura 3.13: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con fosfato de zinc. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm. ....	68
Figura 3.14: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con zinc. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm. ....	68
Figura 3.15: Imágenes obtenidas en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Cu doblada a 90°. Imagen adquirida con objetivo de: a) 50x y b) 15x. ....	69



Figura 3.16: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con $Zn_3(PO_4)_2$ doblada a $90^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x. ....	70
Figura 3.17: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Zn doblada a $90^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x. ....	70
Figura 3.18: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Cu doblada a $14^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x. ....	73
Figura 3.19: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con $Zn_3(PO_4)_2$ doblada a $14^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x. ....	73
Figura 3.20: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Zn doblada a $14^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x. ....	74
Figura 3.21: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con $H_2SO_4$ -5% (experimento 1.1). ....	75
Figura 3.22: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cincado y con recubrimiento de Ag, activada con $HCl$ -10% (experimento 1.1). ....	75
Figura 3.23: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 fosfatado y con recubrimiento de Ag, activada con $NaOH$ -5% (experimento 1.1). ....	76
Figura 3.24: Prueba de adherencia en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata auto catalítico, activada con $H_2SO_4$ -5%. ....	77
Figura 3.25: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con $H_2SO_4$ -5% (experimento 1.2). ....	78
Figura 3.26: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cincado y con recubrimiento de Ag, activada con $HCl$ -10% (experimento 1.2). ....	79
Figura 3.27: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 fosfatado y con recubrimiento de Ag, activada con $NaOH$ -5% (experimento 1.2). ....	79

Figura 3.28: Patrón de difracción de rayos-X correspondiente a los precipitados formados en el baño de tiosulfatos.....	80
Figura 3.29: Prueba de rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -5% (experimento 1.3).....	81
Figura 3.30: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 2.1)..	82
Figura 3.31: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 2.2)..	82
Figura 3.32: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activado con HCl-10% (experimento 2.3)..	83
Figura 3.33: Imagen obtenida mediante microscopía óptica en zona de doblez de lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata.....	84
Figura 3.34: Probetas con depósito de plata obtenidas en celda Hull después de 2 min con corrientes de: a) 2 A y b) 5 A. ....	85
Figura 3.35: Regleta elaboradas a partir de la ecuación 2.5, para evaluación de calidad de depósito a diferentes densidades de corriente en celdas Hull de 267 cm <sup>3</sup> operadas a corrientes de 2 A y 5 A. Unidades en mA/cm <sup>2</sup> .....	85
Figura 3.36: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull sin EDTA después de 8 min a 500 mA. ....	86
Figura 3.37: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull con EDTA 5 mM después de 8 min a 500 mA. ....	87
Figura 3.38: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull con EDTA 10 mM después de 8 min a 500 mA. ....	88
Figura 3.39: Patrón de difracción de rayos-X obtenido en el recubrimiento de plata que se indica en la Figura 3.38. ....	88
Figura 3.40: Probetas obtenidas de la evaluación de potencial de circuito abierto para láminas plateadas: a) activada con HCl depositada con 500 mA por 8 min con EDTA 5 mM y b) activada con HCl depositada con 2 A por 2 min sin EDTA. ....	90
Figura 3.41: Probetas obtenidas de la evaluación de potencial de circuito abierto para láminas plateadas: a) activada con HCl depositada con 500 mA por 8 min con EDTA 5 mM y b) activada con HCl depositada con 2 A por 2 min sin EDTA. ....	90

Figura 3.42: Gráfica de $E_{CA}$ de probeta de acero cobrizado pulido con sílice coloidal de 0.6 $\mu\text{m}$ para lograr un acabado espejo, activada con HCl-10%, con depósito de plata durante $t = 120$ min a densidad de corriente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ en contacto con NaClO-5% durante 50 min. ....	92
Figura 3.43: Gráfica de $E_{CA}$ de probeta de acero cobrizado pulido a espejo con sílice coloidal de 0.6 $\mu\text{m}$ , activada con HNO <sub>3</sub> -7%, con depósito de plata durante $t = 120$ min a densidad de corriente de $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ en contacto con NaClO-5% durante 50 min. ....	93
Figura 3.44: Lámina cobrizada con plateado, acabado espejo y activada con HNO <sub>3</sub> , inmersa en NaClO-5% durante 50 min.....	93
Figura 3.45: Patrón de difracción de rayos-X de muestra activada con HNO <sub>3</sub> , acabado espejo y depositada a una densidad de corriente de $1\text{mA}/\text{cm}^2$ . ....	94
Figura 3.46: Resultados de prueba de adherencia de recubrimientos de plata sobre láminas cobrizadas, pulidas previamente con sílice coloidal y activadas con HNO <sub>3</sub> -7%. ....	95
Figura 3.47: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina de cobre de área = $8.92\text{ cm}^2$ , $\rho = 8.92\text{ g}/\text{cm}^3$ y peso equivalente = $31.75\text{ g}/\text{E.Q.}$ . ....	97
Figura 3.48: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina de plata de área = $8.8\text{ cm}^2$ , $\rho = 10.5\text{ g}/\text{cm}^3$ y peso equivalente = $107.8\text{ g}/\text{E.Q.}$ . ....	97
Figura 3.49: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina de acero AISI-1075 de área = $8.0\text{ cm}^2$ , $\rho = 7.87\text{ g}/\text{cm}^3$ y peso equivalente = $27.9\text{ g}/\text{E.Q.}$ . ....	98
Figura 3.50: Diagrama Eh-pH para cobre en NaClO-5% calculado a $25^\circ\text{C}$ con el programa HSC Chemistry 5.1. ....	99
Figura 3.51: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con $i = 0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ , de área = $8.55\text{ cm}^2$ , $\rho = 10.5\text{ g}/\text{cm}^3$ y peso equivalente = $107.8\text{ g}/\text{E.Q.}$ .....	101
Figura 3.52: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con $i = 1\text{ mA}/\text{cm}^2$ , de área = $8.55\text{ cm}^2$ , $\rho = 10.5\text{ g}/\text{cm}^3$ y peso equivalente = $107.8\text{ g}/\text{E.Q.}$ .....	102

Figura 3.53: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$ ..... 102

Figura 3.54: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 5 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 103

Figura 3.55: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 5 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 103

Figura 3.56: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 5 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 104

Figura 3.57: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 104

Figura 3.58: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 105

Figura 3.59: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$  ..... 105

Figura 3.60: Gráfico de comparación de valores medios en mpa para recubrimientos plateados, obtenidos mediante ensayos de Rp..... 106

Figura 3.61: Rugosidad y densidades de corriente de depósito en láminas plateadas. .... 107

Figura 3.62: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata sin EDTA a densidades de corriente de: a, b)  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ , c, d)  $1 \text{ mA/cm}^2$  y e, f)  $5 \text{ mA/cm}^2$ . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con  $\text{NaClO-5\%}$ . .... 108

Figura 3.63: Imagen obtenida mediante MEB que muestra la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata sin EDTA a densidades de corriente de: a, b)

0.2 mA/cm <sup>2</sup> , c, d) 1 mA/cm <sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm <sup>2</sup> . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.....	111
Figura 3.64: Imagen obtenida mediante MEB que muestra un corte transversal de la pieza plateada a 5 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA en zona de fractura de recubrimiento. .	112
Figura 3.65: a) Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada a densidades de corriente de 0.2 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA, posterior al contacto con NaClO-5% y b) espectrograma EDS correspondiente a la región indicada en el inciso a. ....	113
Figura 3.66: Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada a densidad de corriente de 0.2 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA, posterior al contacto con NaClO-5%. ....	114
Figura 3.67: Espectrogramas EDS correspondientes a las regiones indicadas en la Figura 3.56. ....	115
Figura 3.68: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 5 mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm <sup>2</sup> , c, d) 1 mA/cm <sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm <sup>2</sup> . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%. ....	117
Figura 3.69: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 5 mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm <sup>2</sup> , c, d) 1 mA/cm <sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm <sup>2</sup> . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.....	118
Figura 3.70: a) Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada con EDTA 5 mM a una densidad de corriente de 0.2 mA/cm <sup>2</sup> y b, c) espectrogramas EDS correspondientes a las regiones indicadas en el inciso a.	119
Figura 3.71: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 10mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm <sup>2</sup> , c, d) 1 mA/cm <sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm <sup>2</sup> . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%. ....	121
Figura 3.72: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 10mM a densidades	

de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm <sup>2</sup> , c, d) 1 mA/cm <sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm <sup>2</sup> . a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.....	122
Figura 3.73: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con i = 1 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA, de área = 8.55 cm <sup>2</sup> , ρ = 10.5 g/cm <sup>2</sup> y peso equivalente = 107.8 g/E.Q.....	124
Figura 3.74: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de láminas recubiertas con plata con espesor mayor a 20 μm, sin EDTA a densidad de corriente de 1 mA/cm <sup>2</sup> : a) antes y b) posterior al contacto con NaClO-5%. .....	125
Figura 3.75: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de láminas de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata con espesor mayor a 20 μm obtenido a 1 mA/cm <sup>2</sup> : a) previo y b) posterior al contacto con NaClO-5%. .....	125
Figura 3.76: a) Imagen obtenida mediante MEB que muestra el corte transversal del acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata depositada a 1 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA, muestra que estuvo en contacto con NaClO-5%; b y c) espectrogramas EDS correspondientes a las zonas indicadas en el inciso a. ....	126
Figura 3.77: Imágenes obtenidas en microscopio estereoscópico que muestran la presencia de poros en láminas de acero AISI-1075 cobrizado (pulidas con sílice coloidal, activadas con HNO <sub>3</sub> ), y con recubrimiento de plata obtenido durante 5 h a densidad de corriente de 1 mA/cm <sup>2</sup> sin EDTA en un baño de tiosulfatos: a) zona 1, b) zona 4. ....	128

## **Anexo**

Figura A.1: Mordazas de sujeción de alambres redondos para ensayos de tensión uniaxial (ASTM E8) [82]. .....	142
Figura A.2: Curvas S-N para acero SAE-1047 [83]. ....	144
Figura A.3: Representación gráfica obtenida para amplitud de deformación vs ciclos de vida de materiales expuestos a ciclos de fatiga [85]. .....	146
Figura A.4: Calibrador Vernier Mitutoyo. ....	147
Figura A.5: Diagrama para cálculo de ángulo de separación entre espiras. ....	147
Figura A.6: Curvas de fatiga para AISI-302 obtenidas con JMatPro. ....	148

Figura A.7: Curvas de fatiga para AISI-1075 obtenidas con JMatPro. .... 148

## Índice de tablas

### **Capítulo 2**

Tabla 2.1: Clasificación de los resultados de pruebas de adhesión para el método B ASTM D3359 [52].	37
Tabla 2.2: Composición del baño de tiosulfatos para depósitos de plata [30].	39
Tabla 2.3: Diseño de experimentos utilizado en el presente trabajo.	43
Tabla 2.4: Comparación de penetración en milésimas de pulgada por año en aleaciones ferrosas y base níquel [65].	50
Tabla 2.5: Comportamiento de metales y aleaciones en hipoclorito de sodio al 20% a 25°C [62].	50

### **Capítulo 3**

Tabla 3.1: Espesores de sustratos intermedios obtenidos con el medidor de revestimientos por ultrasonido Elcometer 355.	61
Tabla 3.2: Resultados de la prueba de adherencia por rayado [52].	67
Tabla 3.3: Resultados de prueba de adherencia por doblez a 90°.	69
Tabla 3.4: Mediciones de longitudes y apertura entre espiras de resorte recubierto con pintura epóxica de dos capas.	71
Tabla 3.5: Resultados de prueba de adherencia por doblez a 14°.	72
Tabla 3.6: Valores de rugosidad de láminas antes y después de pulido.	94
Tabla 3.7: Resultados de evaluación de resistencia a la polarización en NaClO-5% de lámina de cobre, lámina de plata y lámina de acero AISI-1075.	96
Tabla 3.8: Resultados de ensayo de resistencia a la polarización, velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa), potencial de corrosión (E <sub>corr</sub> ), corriente de corrosión (I <sub>corr</sub> ) y rugosidad (Ra) de recubrimientos.	100
Tabla 3.9: Resultados de resistencia a la polarización de láminas con tiempo de plateado 5h para obtención de espesor 23.8 µm	123

Tabla 3.10: Resultados de evaluación de porosidad en láminas de acero AISI-1075  
cobrizadas, pulidas con sílice coloidal, activadas con HNO<sub>3</sub>, y plateadas durante  
t = 5 h a densidad de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup> sin EDTA en un baño de tiosulfatos.  
..... 127

**Anexo**

Tabla A.1: Propiedades mecánicas del acero AISI-1075. .... 143  
Tabla A.2: Propiedades mecánicas del acero AISI-302. .... 143  
Tabla A.3: Resultados de ensayos de tensión uniaxial. .... 143  
Tabla A.4: Composición química del acero AISI-302 (% peso). .... 146  
Tabla A.5: Composición química del acero AISI-1075 (% peso). .... 147



## Símbolos, abreviaturas y acrónimos.

A = Amperios.

C = Coulomb

CN<sup>-</sup> = Ion cinauro.

CSP = Pulidor de sección transversal (por sus siglas en inglés).

DRX = Difracción de rayos-X.

E<sub>ca</sub> = Potencial de circuito abierto.

E<sub>corr</sub> = Potencial de corrosión (V vs ECS).

ECS = Electrodo de calomelanos saturado.

EDS = Espectrometría de rayos-X de energía dispersiva.

EDTA = Ácido etil-diamino-tetra-acético.

E<sub>f</sub> = Porcentaje de elongación a la fractura.

ENH = Electrodo normal de hidrógeno.

E.Q. = Equivalente químico.

F = Constante de Faraday (96,485 C/mol)

HEDTA = Ácido hidrox-etilen-diamino-tri-acético

i = Densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>).

I<sub>corr</sub> = Corriente de corrosión. (mA)

I = Intensidad de corriente.

K = Constante de equilibrio.

K<sub>ps</sub> = Constante de solubilidad.

m = Masa en gramos producida en el electrodo.

M = Masa molar en g/mol.

MEB = Microscopía electrónica de transmisión.

mM = Milimolar [(10<sup>-3</sup> mol) / (l solución)].

mpa = Milésimas de pulgada por año.

pH = Potencial de hidrógeno, nivel de acidez/basicidad.

pm = Picómetros (1x10<sup>-12</sup> m)

Ra = Rugosidad media (μm)

S-N = Esfuerzo vs ciclos de vida.

Striking = Depósito de una capa delgada de un metal para mejorar la posterior adherencia de otro o el mismo metal mediante electrodeposición.

TU = Tiourea.

*t* = tiempo.

UTS = Resistencia a la tracción (por sus siglas en inglés).

*z* = Valencia del ion en la solución.

ρ = densidad (g/cm<sup>3</sup>)

μm = Micrómetros.

σ<sub>y</sub> = Resistencia a la cedencia.

## Introducción

El deterioro de los materiales metálicos (corrosión) es un problema presente en la vida diaria debido a la reacción de estos con el medio ambiente. Existen 5 formas de evitarlo: modificación del diseño ingenieril, selección de un material alternativo (menos reactivo), polarización por una fuente de corriente externa (protección anódica/catódica), modificación del medio ambiente (inhibidores) y recubrimientos (metálicos, orgánicos o inorgánicos).

No obstante, el uso de inhibidores o polarización externa solo pueden aplicarse en sistemas cerrados, en los cuales el electrolito siempre está en contacto con la superficie, dependiendo del medio corrosivo, un método puede ser más rentable que otro [1]. De los cinco métodos para prevenir la corrosión, los recubrimientos son los que más amplias aplicaciones tienen ya que dependiendo del tipo de material empleado será su resistencia al medio y por ello, el aplicar una capa protectora es más viable en muchos casos, conservando las cualidades necesarias del metal base.

Comúnmente en la industria, donde los medios son agresivos (alcalinos o ácidos), las piezas de reemplazo se fabrican con acero al carbono, acero inoxidable o con algún tipo de galvanizado, ya que son de bajo costo y se pueden conseguir en el mercado nacional.

La corrosión representa un problema latente debido tanto a la posible contaminación del producto (al emplear piezas que no cuentan con una protección adecuada contra la corrosión), como su falla prematura por deterioro del material y disminución de sus propiedades físicas y mecánicas. Un ejemplo de ello se encuentra en el envasado de hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ , blanqueador), que tiene un pH entre 11 y 13 dependiendo de su concentración (para el caso del Cloralex  $\text{NaClO}$ -5%, pH=12.1 a 13.8 [2], y pH=12.8 medido en producto comercial).

Las válvulas para el envasado de  $\text{NaClO}$  utilizan resortes de acero inoxidable AISI-302, los cuales son fabricados por una empresa nacional y comúnmente protegidos con recubrimientos epóxicos. Durante el servicio, los resortes presentan

una fractura del recubrimiento permitiendo la corrosión y acortando la vida útil de las piezas hasta aproximadamente un mes, es decir, muy por debajo de la vida útil en condiciones ambientales (intemperie). El deterioro de dicho recubrimiento causa que el material base de acero inoxidable sea expuesto al medio provocando la corrosión del componente, ello al ser el acero inoxidable susceptible al NaClO [3].

Los aceros inoxidables pueden experimentar corrosión uniforme en presencia de ácidos o de álcalis fuertes, a diferencia de los aceros al carbono para medios acuosos alcalinos. Además, pueden presentarse fallas por corrosión-fatiga ocasionadas por un esfuerzo torsional constante en el material en un medio corrosivo, por ejemplo: cloruros a altas temperaturas, cáusticos, ácidos, agua a altas temperaturas con trazas de oxígeno disuelto, o bien soluciones que contienen azufre [4].

Aun cuando el acero al carbono debe presentar un comportamiento pasivo en pH alcalino en sistemas acuosos, se ha observado que puede presentar productos de la corrosión en zonas altamente deformadas [5][6]. Esto sugiere que durante el envasado de NaClO-5%, los resortes de acero al carbono o inoxidable que son sometidos a esfuerzos cíclicos de fatiga, pueden presentar productos de corrosión por la naturaleza misma del material (acero deformado en frío). Por este motivo, es necesario que sean recubiertos para retardar la corrosión y de esta manera incrementar su durabilidad.

Los recubrimientos son uno de los medios más utilizados para la protección contra la corrosión y su selección dependerá del uso final que tendrá la pieza al igual que su resistencia al medio jugando un papel clave en el tiempo de vida útil de la misma. Recubrimientos de rodio (Rh), paladio (Pd), iridio (Ir), oro (Au) y platino (Pt), entre otros, pueden presentar un comportamiento noble en medios alcalinos. Todos ellos, presentan una excelente resistencia a la corrosión en distintos medios y rango de acidez [7], sin embargo son muy costosos. La plata (Ag) ofrece un comportamiento similar, y aunque su costo también es elevado, es menor que el de los recubrimientos mencionados anteriormente, lo cual lo convierte en un material prometedor para aplicaciones en medios alcalinos.

## Justificación

Actualmente, la empresa American Springs S.A. de C.V. fabrica resortes de compresión de acero inoxidable AISI-302, los cuales presentan una vida útil de más de un año (mayor a  $1 \times 10^6$  ciclos) cuando se utilizan “sin recubrimiento” en pH neutro. La alta durabilidad de estos resortes está relacionada con la formación de una capa pasiva en el acero que incrementa la resistencia a la corrosión en dichas condiciones.

Recientemente, estos resortes fueron utilizados para la inyección de hipoclorito de sodio al 5% ( $\text{NaClO}$ -5%, pH = 12.8). Para estas aplicaciones, los resortes fueron recubiertos con un sistema de pintura epóxica de dos capas. Se observó que, para mismas condiciones de trabajo en fatiga, pero en medios alcalinos, la vida útil de los resortes se reduce de más de un año a menos de un mes (ver anexo). La disminución en el tiempo de operación de estos resortes estuvo, relacionada con el problema de delaminación (falta de adherencia) y fractura del recubrimiento y subsecuente corrosión del acero inoxidable en dicho medio.

En el presente trabajo, se evaluó la factibilidad para el reemplazo tanto del material base como del recubrimiento, con el fin de incrementar la vida útil de dichos componentes en medios alcalinos. El acero AISI-302 fue reemplazado por un acero AISI-1075, mientras que el recubrimiento epóxico fue reemplazado por un recubrimiento con plata obtenido mediante un proceso libre de cianuros. Se propone emplear un acero al carbono del tipo AISI-1075 debido a su menor costo y facilidad para ser recubierto electrolíticamente [8][4]. Adicionalmente, termodinámicamente la plata (Ag) es estable en medios alcalinos corrosivos como lo es el  $\text{NaClO}$ -5%, lo cual representa una oportunidad para ser utilizado como recubrimiento contra la corrosión de aceros AISI-1075.

Desafortunadamente, los depósitos de plata en aceros al carbono exhiben baja adherencia o incluso problemas de hojuleamiento y agrietamiento, cuando no se utilizan cianuros como complejantes de los baños electrolíticos [9]. Los depósitos

de zinc (Zn), cobre (Cu) y fosfatado de zinc ( $Zn_3(PO_4)_2$ ) son bien conocidos por su buena adherencia en aceros al carbono, y por lo tanto fueron utilizados en el presente trabajo como sustratos intermedios entre el acero AISI-1075 y la plata para obtener depósitos de buena adherencia.

Se ha demostrado que la plata puede ser depositada satisfactoriamente en estos tres sustratos [10]–[12]. Sin embargo, aunque los recubrimientos Zn-Ag, Cu-Ag y  $Zn_3(PO_4)_2$ -Ag, exhiben buena adherencia [10]–[12], no existe información estrictamente enfocada a la corrosión en NaClO-5% de aceros AISI-1075 con recubrimientos con plata obtenidos mediante procesos libres de cianuro.

La escasez de esta información representa la fuerza impulsora para el desarrollo de este trabajo. Desde el punto de vista científico, el desarrollo de este estudio permitirá obtener información acerca del comportamiento a la corrosión, en condiciones alcalinas, de un acero AISI-1075 recubierto con plata sin el uso de iones cianuro como agentes acomplejantes. Desde el punto de vista tecnológico, el desarrollo de un recubrimiento de plata en medios libres de cianuros permitirá obtener una alternativa más amigable con el medio ambiente.

## Objetivos

El objetivo general de este trabajo de investigación es desarrollar un recubrimiento de plata en aceros AISI-1075 mediante procesos no cianurados. Se variará la densidad de corriente durante la deposición y la concentración de ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA), con el fin de obtener una aproximación de la velocidad de corrosión en recubrimientos en condiciones alcalinas de NaClO-5% (pH = 12.8), mediante resistencia a la polarización. Para lograr el objetivo, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el comportamiento de la plata en NaClO-5%. Con el fin de establecer si la plata se disuelve o promueve la formación de AgCl en hipoclorito de sodio.

- Obtener tres recubrimientos para el acero AISI-1075 (cobre, zinc y fosfato de zinc) que servirán como sustratos para el depósito de plata.
- Investigar los efectos de la densidad de corriente y las concentraciones de EDTA como aditivo, sobre la velocidad de la corrosión del recubrimiento en el que se haya logrado una mejor adherencia con la plata.
- Establecer la correlación entre las variables de estudio, las características del recubrimiento y la resistencia a la corrosión en el acero AISI-1075.

## Hipótesis

Con base en los diagramas Eh-pH, la plata en medios acuosos [13] presenta estabilidad en estado sólido a potenciales menores a 200 mV para pH entre 0 y 12. En un medio de hipoclorito de sodio al 5%, y para pH = 12.8 (Figura 1.2 página 9), la plata tendrá tres comportamientos posibles; su zona de inmunidad estará por debajo de potenciales menores a -500 mV, formará cloruro de plata en el intervalo de -500 mV hasta los 750 mV, y finalmente formará perclorato de plata ( $\text{AgClO}_4$ ) para diferencias de potencial mayores a 750 mV.

Con base en esta información termodinámica, se espera que un recubrimiento de plata sea resistente al medio para potenciales menores a 750 mV, debido a que tenderá a formar el halogenuro  $\text{AgCl}$  de baja solubilidad, el cual tiene un  $K_{ps}$  de  $1.8 \times 10^{-10}$  a  $25^\circ\text{C}$  [14]. Asimismo, a potenciales menores a los -500 mV será estable como  $\text{Ag}_{(s)}$ . Por lo tanto, es posible que el desarrollo de un recubrimiento con plata en aceros AISI-1075 permita mejorar su resistencia a la corrosión en condiciones alcalinas.

## Capítulo 1. Recubrimiento como protección contra la corrosión.

En el presente capítulo se presenta una revisión bibliográfica acerca de los beneficios de utilizar recubrimientos como protección contra la corrosión. Los recubrimientos de plata se plantean como una alternativa atractiva contra la corrosión de aceros AISI-1075 en medios alcalinos, con base en los diagramas Eh-pH calculados para la plata en un medio de NaClO-5%. Se describen los problemas de falta de adherencia, hojuelamiento y desprendimiento en recubrimientos de plata sobre aceros al carbono, reportados en la literatura cuando no se utilizan cianuros. Asimismo, se describe la obtención electrolítica de recubrimientos Cu-Ag y Zn-Ag sin el uso de cianuros, en los cuales no se han reportado dichos inconvenientes, y pueden permitir el desarrollo de recubrimientos con plata en aceros AISI-1075 mediante procesos no cianurados. La mejora en la adherencia de recubrimientos de plata en aceros fosfatados obtenidos mediante pretratamiento de striking también se describe en este capítulo. Finalmente, se presenta un estudio acerca del comportamiento de los recubrimientos epóxicos en medios alcalinos, con el fin de establecer el posible mecanismo de falla de los resortes de acero AISI-302 utilizados en la inyección de NaClO-5%.



## 1.1 Recubrimientos de plata y sus aplicaciones

Un recubrimiento es una capa protectora capaz de mejorar las propiedades físicas de un material y aumentar su resistencia a la corrosión en un medio determinado.

En sus inicios, los depósitos de plata comenzaron siendo meramente decorativos; posteriormente se utilizaron en utensilios de cocina donde se empezó a considerar su resistencia al desgaste superficial por roce con otros materiales. Actualmente, la plata es utilizada en componentes electrónicos o soportes que requieren resistencia al desgaste por rozamiento a bajas cargas, rodamientos y sellos de vapor caliente entre otros [15].

Los recubrimientos de plata se lograron a principios de siglo XIX y la primer patente relacionada con este tipo de recubrimientos fue desarrollada por Elkington en 1840, lo que marcó la pauta para el comienzo de la industria de electro depósitos [16]. El baño propuesto por este investigador involucra el uso de cianuros de plata con exceso de cianuro libre, y se sigue utilizado en la actualidad [17]. Se han propuesto baños de succinamidas [18], ioduros [17], tioles [19], tiourea [11], tiocianatos [20] y sulfonatos [21], sin embargo, ninguno de ellos ha sido aceptado a nivel industrial para el reemplazo de soluciones de cianuro de uso común.

La razón por la cual los procesos de deposición de plata se logran de forma común con cianuro es porque éste último disminuye notablemente la presión osmótica de iones  $Ag^+$  en la solución, lo cual se traduce en una mayor fuerza impulsora para el depósito de Ag en la superficie a recubrir, debido a los gradientes de concentración entre la doble capa de Helmholtz por la oxidación en el electrodo de plata y la solución [22]. Sin embargo, el uso de cianuros es un factor de riesgo para la salud y el medio ambiente, ya que es una neurotoxina que bloquea la respiración celular [23]. Por este motivo, la obtención de un depósito útil para su aplicación “sin el empleo de cianuro en su proceso”, representa una disminución del impacto ambiental que implica el uso de dicho compuesto. La historia de los recubrimientos de plata gira sobre la mejora del depósito con agentes abrillantadores o cambios en los iones cianuro para acelerar el proceso.

Por otra parte, Slatking A. [9], reportó que los materiales ferrosos plateados de forma directa sin el uso de cianuros en la solución, presentan problemas de hojuelamiento y desprendimiento, particularmente cuando el material es sometido a dobleces o distorsión.

De acuerdo con el diagrama Eh-pH mostrado en la Figura 1.1, la plata es estable termodinámicamente en un amplio rango de pH en medios acuosos. A potenciales menores a 0.200 V, la plata puede estar presente en estado sólido sin presentar ataques corrosivos en este medio, no obstante, si el potencial es mayor, se encontrará en la zona reactiva y puede ionizarse. Por este motivo, es necesario hacer mediciones pertinentes de potencial de circuito abierto ( $E_{CA}$ ) [24] en NaClO como medio.

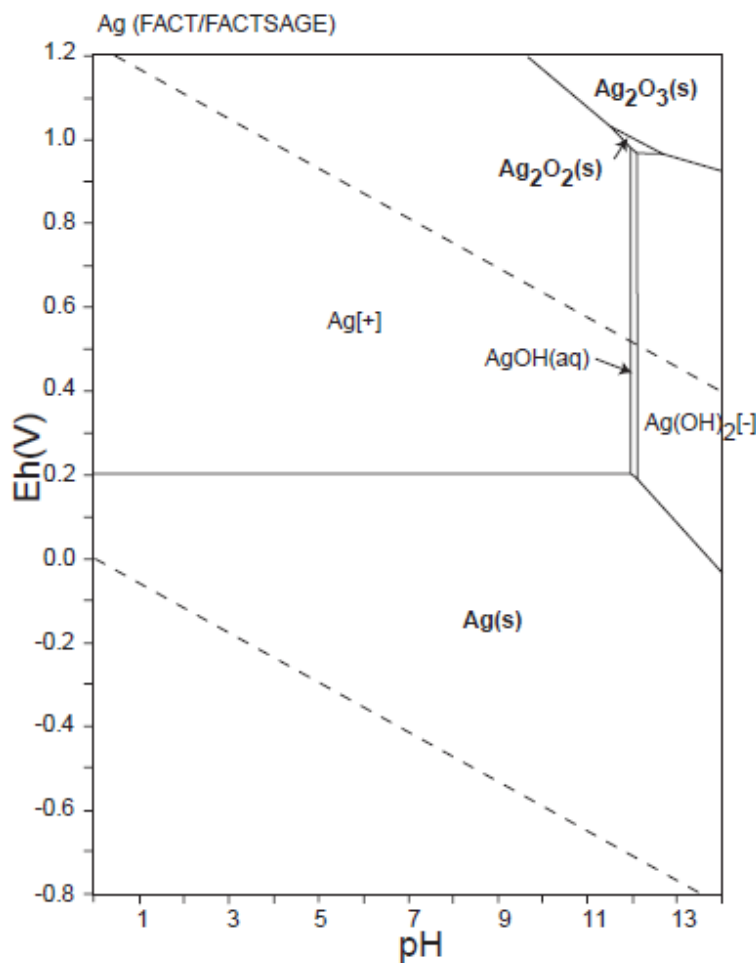


Figura 1.1: Diagrama Eh-pH del sistema Ag-O-H,  $T=298.15$  K,  $P= 1$  atm  $[C]=10^{-10}M$  [13]

El comportamiento a la corrosión en medios distintos puede estimarse a partir de diagramas de Pourbaix para multielementos [25] obtenidos mediante el uso de softwares termodinámicos (ej. HSC [26] y FactSage [27]) o experimentalmente.

La Figura 1.2 muestra el diagrama de Pourbaix obtenido para predecir el comportamiento de la plata en NaClO-5% (concentración promedio del blanqueador de uso doméstico). Como se puede observar, la plata tendrá dos posibles compuestos estables a pH = 12.8: cloruro de plata (AgCl) y perclorato de plata (AgClO<sub>4</sub>), además de plata en estado elemental (Ag).

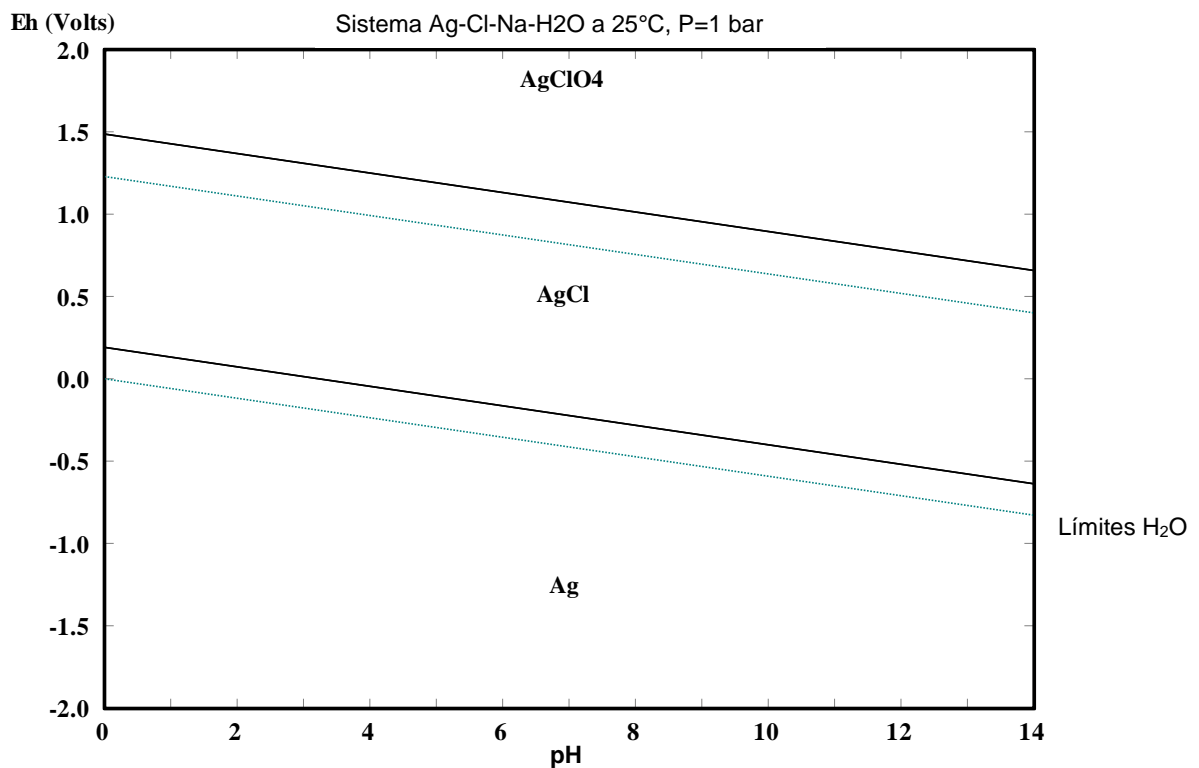


Figura 1.2: Diagrama de Pourbaix (Eh-pH) para la Ag en NaClO-5% en medio acuoso obtenido con el programa HSC Chemistry 5.1 [26]

Desde el punto de vista termodinámico se puede esperar que, el desarrollo de recubrimientos con plata en aceros AISI-1075, puede ser una alternativa atractiva para su protección contra la corrosión en NaClO-5%. Esto, si se considera la posibilidad de obtener fases de plata estables en condiciones alcalinas (pH = 12.8).

## 1.2 Depósitos de plata-fosfato en baños cianurados

Presti [12], evaluó la resistencia a la corrosión y la adherencia de un recubrimiento de plata depositado sobre un acero de bajo carbono con fosfatado. Posteriormente, realizó una comparación de dichas evaluaciones con un acero plateado (sin fosfato).

Los recubrimientos se obtuvieron mediante el uso de soluciones cianuradas y con ayuda de un previo “*striking*” (proceso de deposición de una fina capa de plata) [28], el cual se logra en soluciones cianuradas con baja concentración de iones  $\text{Ag}^+$  y alta concentración de iones cianuro ( $\text{CN}^-$ ) como agentes acomplejantes. La plata es un material noble con un alto valor de potencial estándar (0.799 V vs ENH [29]); al estar en solución con cianuros y entrar en contacto con un metal menos noble, los átomos del metal a recubrir en la solución de cianuro de plata serán sustituidos por los de plata, quedando así depositados en la superficie. El *striking*, es meramente una capa inicial para recubrimientos de plata ya que provee una buena adherencia del sustrato al recubrimiento y tiene una apariencia opaca.

Los resultados de Presti muestran que el empleo de una ligera capa de fosfatado en aceros (depositada mediante soluciones de ácido fosfórico con fosfato de zinc), permite obtener un depósito de plata. No obstante, la calidad del depósito dependerá del espesor del fosfatado previo. Para fosfatados obtenidos con un minuto de inmersión, se obtuvo un depósito de plata liso que muestra trazas de fosfato después del decapado. Para fosfatados con capas gruesas, se removió el revestimiento de fosfato en su mayoría antes de completar el proceso, exponiendo una superficie de acero con mayor ataque, y resultando en una superficie de plata más áspera.

Se observó que el empleo de un pretratamiento de fosfatado en un acero evitará que se corroa o presente productos de corrosión en el intervalo de tiempo que éste sea recubierto con plata, ya que el fosfatado desaparecerá durante el proceso de *striking*. Además, mejorará la calidad del depósito en el caso de capas de fosfatado delgadas obtenidas con tiempos de inmersión de 1 min en la solución de ácido fosfórico. La resistencia a la corrosión será menor en las piezas con fosfatado, pero

sólo en las primeras horas de exposición a un ambiente de corrosión acelerada (solución saturada de NaCl), ya que en periodos largos de exposición la cantidad de productos de corrosión tiende a ser la misma [12].

### **1.3 Depósito de plata-cobre obtenido mediante un proceso libre de cianuros: baño de tiosulfatos**

A finales de los 80's, los baños con tiosulfatos fueron investigados como alternativas para deposición de plata por R.M. Krishnan y col. [10]. Se encontró que entre los principales electrolitos acomplejantes, los de mayor estabilidad para los depósitos de plata son el sulfato de amonio ( $\log K=13.5$ ), yoduros ( $\log K=13.4$ ) y tiosulfatos ( $\log K=12.5$ ).

En el año 2013, Feng y col. [30], realizaron la deposición de plata por medios electroquímicos en dos sistemas libres de cianuros: baños de tiosulfatos con nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y con bromuro de plata ( $\text{AgBr}$ ). En dicho trabajo se evaluó la velocidad de deposición y la microdureza de los depósitos en función de la concentración de sales y la densidad de corriente.

El depósito se realizó sobre cátodos de cobre de alta pureza. La limpieza del material se realizó mecánicamente y con ayuda de soluciones alcalinas y acetona. Para la activación de la superficie se empleó HCl al 10% por tiempos de 8 a 10 s [30].

Para el sistema AgBr, se obtuvo un recubrimiento brillante con una densidad de corriente de  $0.20 \text{ A/dm}^2$  para concentraciones entre 30 y 35 g/L del electrolito. En concentraciones cercanas a 40 g/L la calidad fue áspera y negruzca, y para concentraciones de 20 g/L se obtuvo un recubrimiento de tono amarillo [30].

En el caso del sistema  $\text{AgNO}_3$ , se obtuvo un recubrimiento brillante con una densidad de corriente de  $0.25 \text{ A/dm}^2$  para concentraciones de electrolito entre 40 y

45 g/L, en concentraciones cercanas a los 50 g/L la calidad fue áspera y negruzca, y para concentraciones de 30 g/L la coloración fue amarillenta [30].

Por otro lado, se observó que al variar las densidades de corriente también variaron las características de los recubrimientos. La velocidad de deposición incrementa con el aumento en la densidad de corriente, asimismo, el incremento en la densidad de corriente causa un aumento en el sobrepotencial permitiendo una rápida velocidad de nucleación.

Para una densidad de corriente menor a  $0.1 \text{ A/dm}^2$ , la velocidad de nucleación fue lenta y la superficie fue irregular, sin embargo, para una densidad de corriente mayor, la velocidad de nucleación fue más rápida y se obtuvo una superficie uniforme. Para una densidad de corriente alta ocurren micro descargas en ángulos agudos debidas a la falta de descarga de iones metálicos cerca del cátodo. Esto produce granos de mayor tamaño y engrosamiento de la superficie [30].

Los recubrimientos obtenidos con una densidad de corriente de  $0.2 \text{ A/dm}^2$  en ambos sistemas tienen una mayor dureza, lo cual fue atribuido a la presencia de una superficie relativamente uniforme y compacta. Sin embargo, el recubrimiento obtenido en el sistema de nitrato de plata presentó una menor dureza (103 HV) que el obtenido con bromuro de plata (109 HV) [30].

## **1.4 Depósitos de plata-zinc.**

### ***1.4.1 Depósito de plata-zinc en solución de tiourea con EDTA o HEDTA***

G.M. de Oliveira y col. [11], estudiaron la deposición de una mezcla plata-zinc (Ag-Zn) en baños de tiourea empleando ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA) disódico y ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA) trisódico como aditivos. Estos aditivos no afectan de forma significativa los potenciales de depósito de la plata o el zinc, sin embargo, si disminuyen la densidad de corriente para ambos elementos en conjunto, esto es, la corriente necesaria para lograr el co-depósito.

Se observaron cambios en la morfología del recubrimiento que resultaron en una disminución de la porosidad para valores de densidad de carga más bajos (2.0 C/cm<sup>2</sup>, aproximadamente una densidad de corriente,  $i = 55 \text{ mA/dm}^2$ , y mayor rugosidad y porosidad para valores de densidad de carga más altos (10.0 C/cm<sup>2</sup>,  $i = 277 \text{ mA/dm}^2$ ). También se observó que el uso de EDTA y HEDTA causa cambios en la morfología del depósito, mejorando la uniformidad y compacidad en la superficie recubierta.

La tiourea (TU) es un aditivo ampliamente empleado en electrodeposición de una gran variedad de metales (Cd, Au, Ni, Cu, Ag, Zn) y aleaciones (Zn-Co, Sn-Ag, Sn-Ag-Cu). Cuando se añade a la solución, puede causar cambios en la morfología del depósito permitiendo la obtención de depósitos más uniformes y brillantes [31].

Este efecto está relacionado con la capacidad de la TU para adsorber varios de los sustratos y metales depositados (Ag, Au, Pt, Cu), inhibiendo el crecimiento perpendicular y resultando en un mayor recubrimiento superficial por propiciar un depósito horizontal. Esto genera más sitios de nucleación en la superficie a recubrir en lugar de en las zonas ya recubiertas.

Además de la TU, el EDTA y HEDTA funcionan como agentes quelantes (compuestos añadidos para reaccionar con metales pesados e inhibir su reacción), los cuales mejoran la morfología de los depósitos inhibiendo el crecimiento dendrítico (crecimiento no homogéneo en la superficie del metal). Aunado a esto, dichos aditivos afectan la composición de los depósitos causando variaciones en la relación Ag-Zn depositada.

Es importante resaltar que en ninguno de los casos se evaluó la resistencia a la corrosión de dichos recubrimientos en NaClO-5%.

#### **1.4.2 Depósitos plata-zinc obtenidos mediante cromatado (galvanizado negro)**

Para algunos productos de acero al carbono (ej. AISI-1075), la empresa American Springs S.A de C.V. utiliza un recubrimiento de patente (Galvanolyte) conocido comúnmente como galvanizado negro. Para obtener este recubrimiento, el acero es sometido a un proceso de cincado electrolítico seguido de inmersión en cromato negro (Chrome G Cromato Negro [32]). Este último contiene plata en estado iónico, el cual después de un tiempo de inmersión de aproximadamente 5 min se torna de color oscuro (Figura 1.3).



*Figura 1.3: Resorte con galvanizado negro.*

La Figura 1.4 a muestra una imagen de la superficie del recubrimiento obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Como se puede observar, el recubrimiento presenta una gran cantidad de rayas, las cuales fueron originadas únicamente por la manipulación de la muestra. Este resultado sugiere que el recubrimiento tiene baja resistencia a la abrasión lo cual lo hace susceptible al rayado. Por otra parte, el espectrograma obtenido mediante espectrometría de energía dispersiva (EDS) (Figura 1.4 b), muestra la presencia de Zn, K, Cr y Ag, los cuales pueden estar asociados con la formación de cromatos de zinc, potasio o plata.



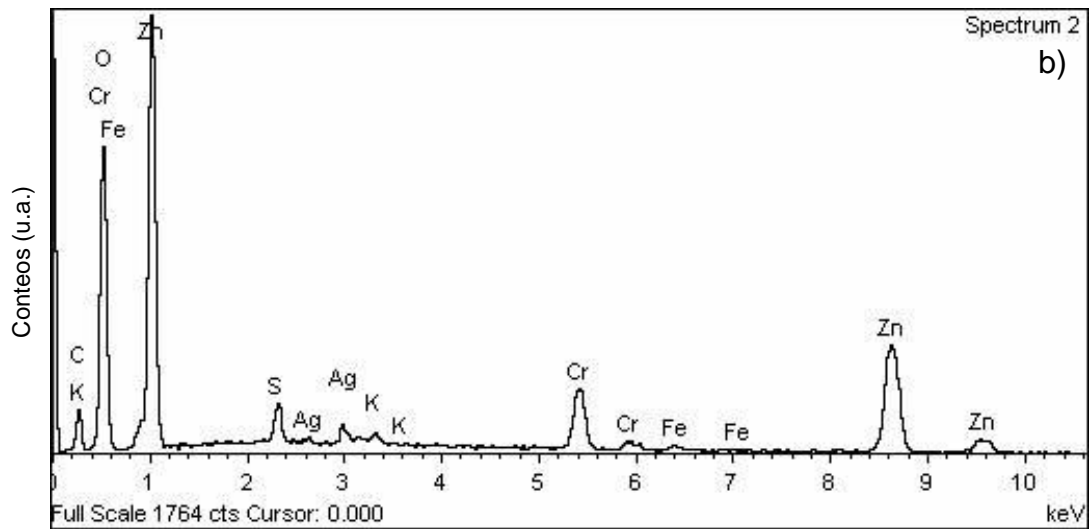
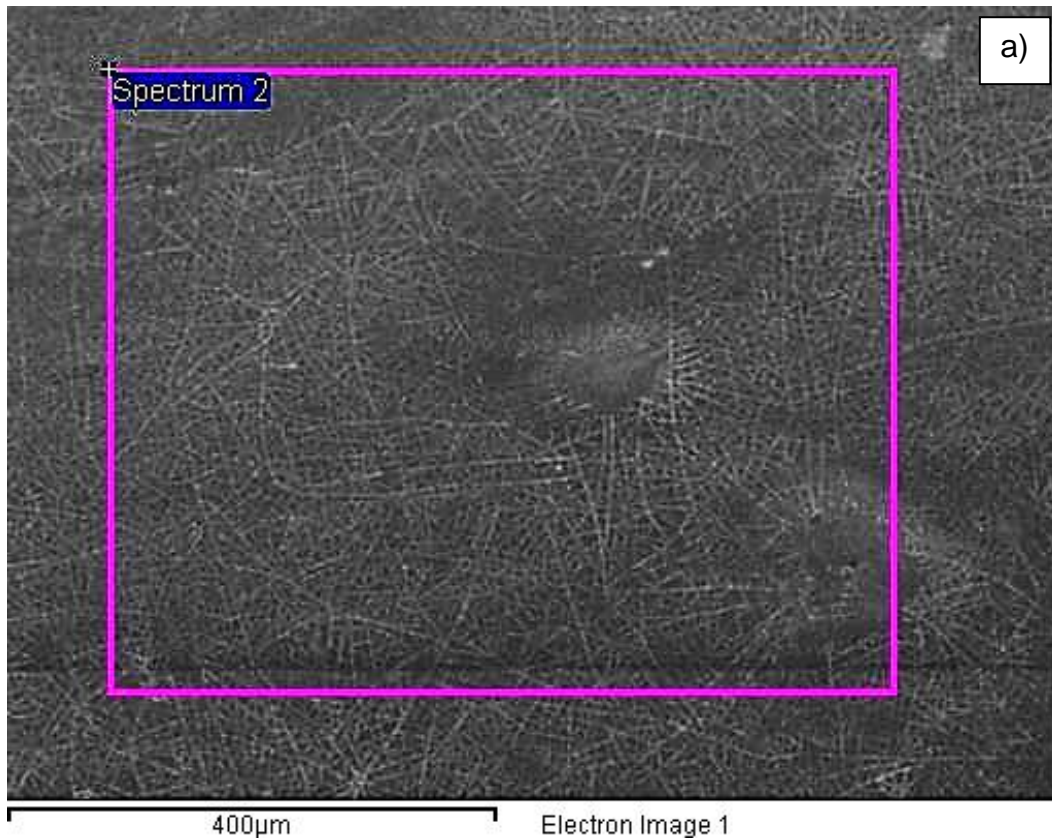


Figura 1.4: a) Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido en la superficie de recubrimiento y b) análisis químico del recubrimiento obtenido mediante MEB-EDS.

La Figura 1.5 a muestra un corte transversal de un acero AISI-1075 con galvanizado negro. En general, se observa un recubrimiento constituido de dos

capas, una capa externa que contiene entre otros elementos a la plata (inciso b) y una capa interna rica en Zn (inciso c).

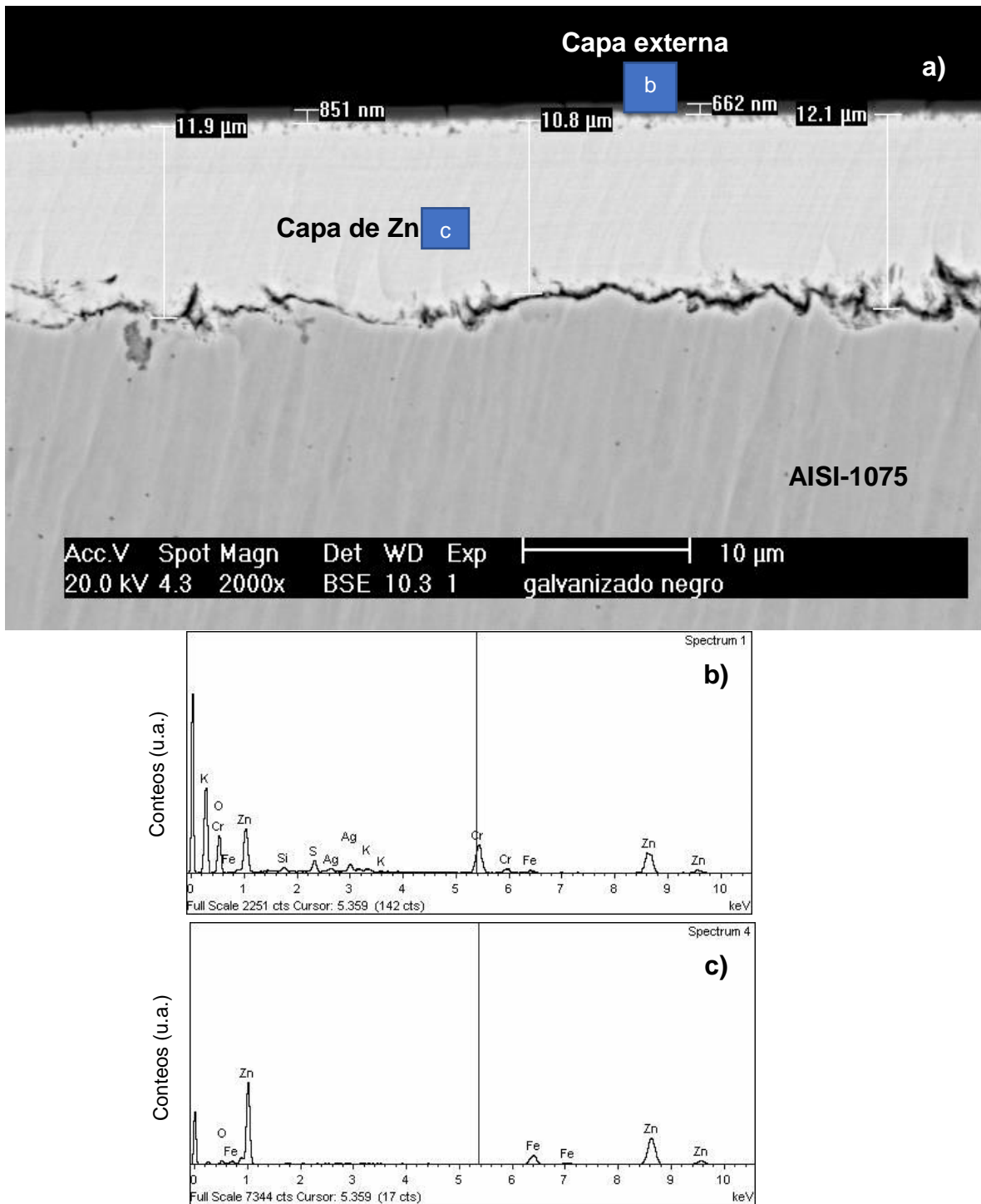


Figura 1.5: a) Imagen obtenida mediante MEB que muestra la sección transversal de un acero AISI-1075 con galvanizado negro, y el análisis químico local obtenido mediante EDS en b) capa externa y c) capa interna.

La presencia de plata en el recubrimiento obtenido mediante un proceso auto catalítico, como lo es el proceso industrial “chrome G cromato negro”, es un buen referente como punto de partida para la obtención de un recubrimiento de plata en baños no cianurados.

Para resortes utilizados en válvulas de inyección de NaClO, es necesario que el recubrimiento presente buena adherencia y que no sea frágil puesto que durante el servicio estará sometido a condiciones de fatiga [33]. Aunque en primera instancia, el galvanizado negro representa una alternativa para producir recubrimientos con plata mediante procesos libres de cianuros, la falta de adherencia limita su aplicación en el envasado de NaClO-5%. Sin embargo, existe la posibilidad de que la baja adherencia del recubrimiento plata/zinc pueda mejorarse mediante métodos electrolíticos sin el uso del cromato.

### **1.5 Recubrimientos epóxicos y su comportamiento en NaClO-5%**

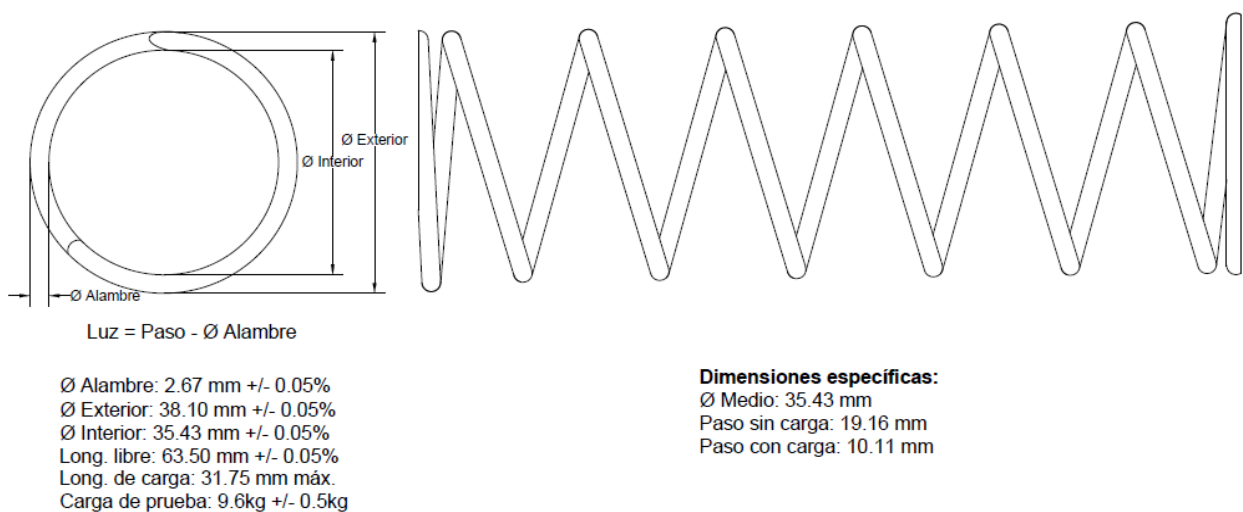
Los recubrimientos epóxicos son sistemas de pintura de dos capas; imprimación y capa externa de resina epóxica (orgánica). Una resina epóxica está constituida por éteres cíclicos formados por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono, que a su vez están unidos entre sí mediante un solo enlace covalente [34].

Dependiendo de la aplicación es la composición que tendrá el sistema de pintura. Los recubrimientos de pintura ofrecen una protección de tipo barrera; además de lo antes mencionado, los orgánicos epóxicos ofrecen una resistencia química, puesto que inhiben la penetración de las especies químicas que promueven la corrosión del material base. En el caso del NaClO-5%, al no ser un medio ácido, la protección química en recubrimientos epóxicos se da porque no se protona el oxígeno del epóxico impidiendo así la apertura de las cadenas del recubrimiento [35]. Los recubrimientos de pintura pueden envejecerse por distintos motivos: degradación química de la matriz orgánica, ciclos de temperatura y humedad, y esfuerzos internos o externos a los que está sometida la película [36]. Haciendo énfasis en este último, el movimiento continuo de la pieza (contracción de la capa) puede conducir a la fragilidad y eventualmente al agrietamiento.

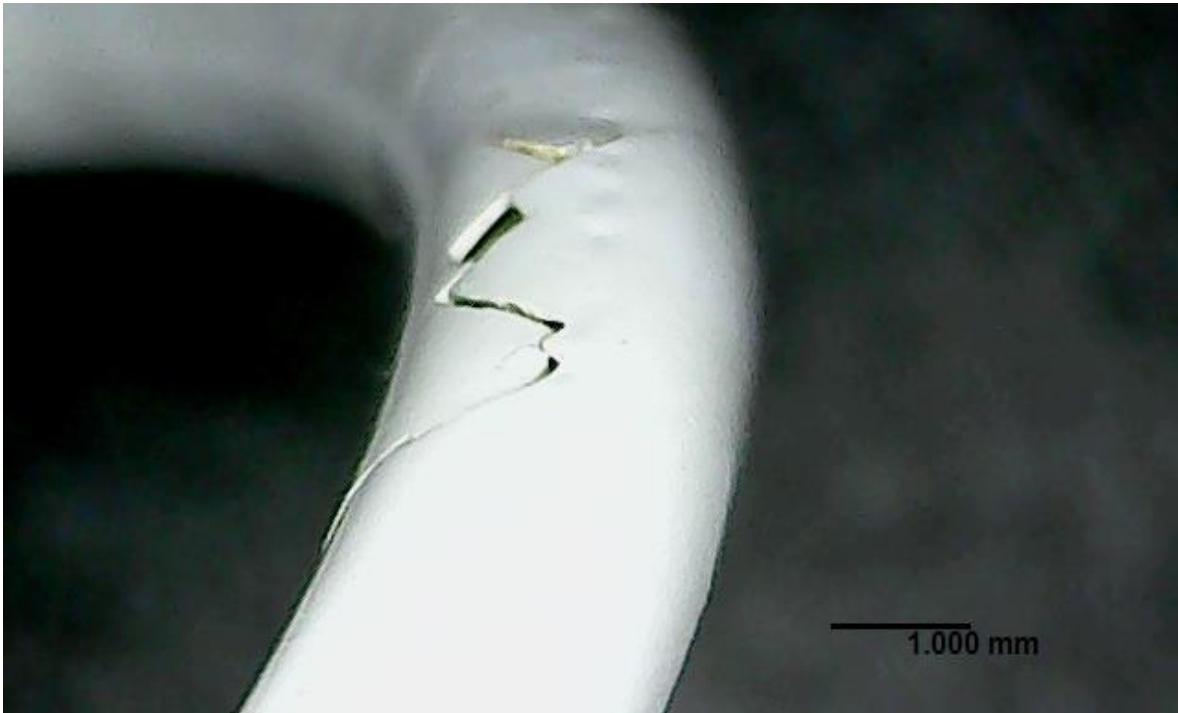
Como se mencionó anteriormente, los resortes de acero inoxidable AISI-302 utilizados en válvulas de inyección de NaClO-5%, son recubiertos con pintura epóxica para incrementar su durabilidad en condiciones alcalinas. Sin embargo, se ha observado que, aunque la vida útil de estos materiales “sin recubrimiento” en pH neutros es mayor a un año, en pH alcalinos (pH = 12.8) se deteriora fácilmente permitiendo la corrosión del acero y la falla prematura del componente siendo su vida útil menor a un mes.

La Figura 1.6 muestra esquemáticamente las dimensiones de los resortes empleados en válvulas de inyección de NaClO. Es importante mencionar que las dimensiones de los resortes que fallaron cumplen con los requerimientos para tal aplicación. Por lo tanto, se puede descartar que la falla prematura de estos componentes esté relacionada con un mal diseño del resorte.

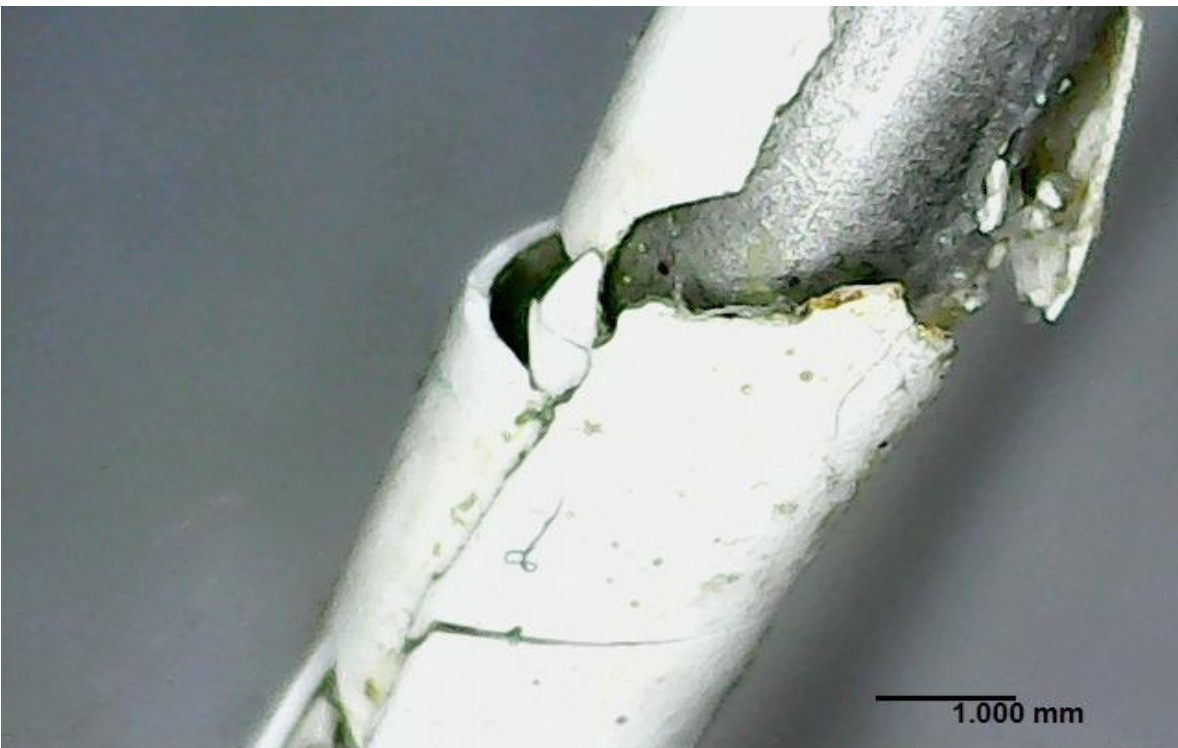
La Figura 1.7, Figura 1.8 y Figura 1.9 muestran las características de la falla de la pintura observada durante el servicio de los resortes por tiempos menores a un mes. Es claro que el recubrimiento es frágil (Figura 1.7) y presenta el problema de delaminación (Figura 1.8), resultado de la pobre adherencia del recubrimiento. Como se puede observar en la Figura 1.9, algunas zonas que presentan el desprendimiento del recubrimiento muestran la presencia de productos de corrosión.



*Figura 1.6: Dimensiones del resorte para válvula de llenado de NaClO-5% de acuerdo con la especificación del cliente.*



*Figura 1.7: Agrietamiento de recubrimiento en resortes trabajados por tres semanas.*



*Figura 1.8: Desprendimiento del recubrimiento epóxico.*



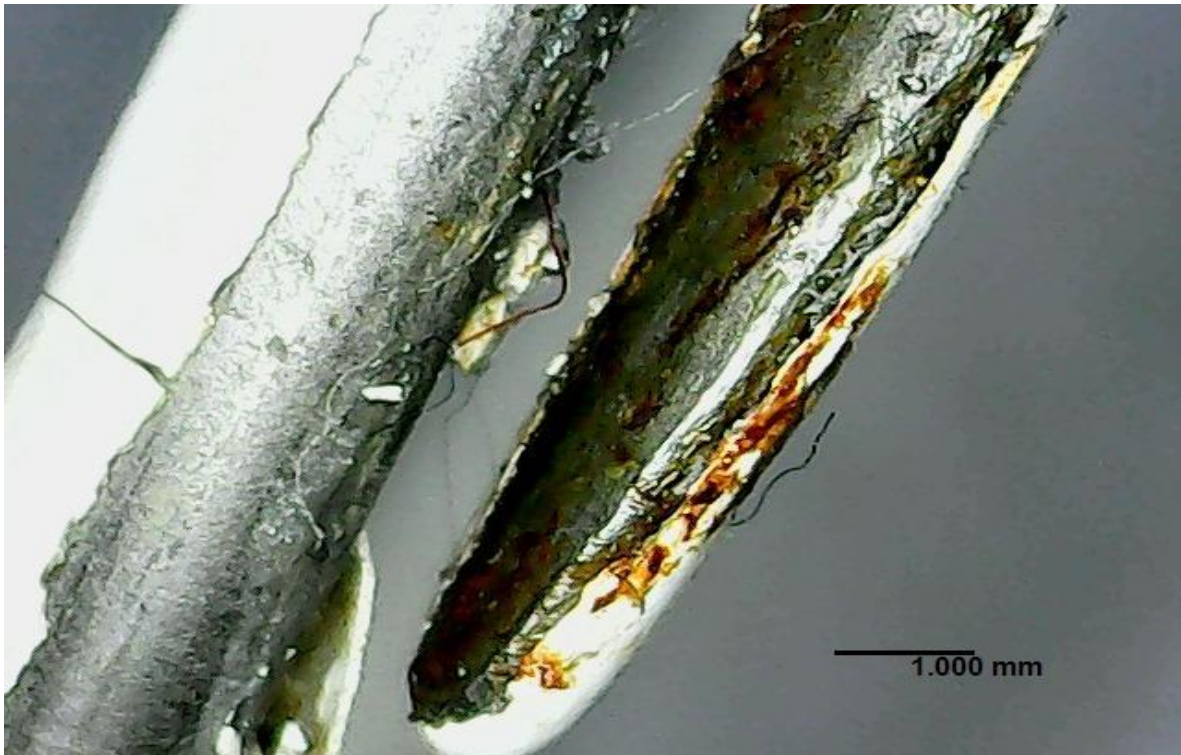
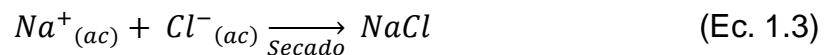
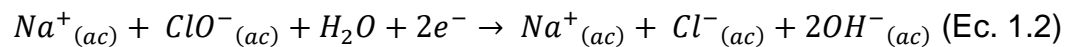
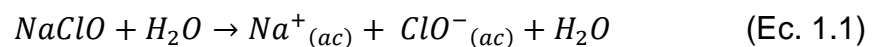


Figura 1.9: Presencia de productos de corrosión en zona de delaminación.

La Figura 1.10 presenta el patrón de difracción de rayos-X (DRX) correspondiente a la muestra obtenida en la zona de delaminación ilustrada en la Figura 1.9. La observación más importante en dicha zona es la presencia de NaCl. Este resultado sugiere la posibilidad de que el hipoclorito en medio acuoso forme aniones de Cl y cationes de Na, promoviendo la formación de NaCl [37]. Lo anterior de acuerdo a las siguientes reacciones [37]:



Debido a que los compuestos orgánicos presentes en la pintura epóxica son por lo general “no cristalinos”, se observa la presencia de ruido a lo largo del difractograma [38]. Es importante mencionar que aún y cuando la concentración de cloruros en el hipoclorito es baja, se sabe que los compuestos derivados del cloro,

como el hipoclorito de sodio, son agentes oxidantes potentes [39] y su presencia puede ser altamente corrosiva para el acero, causando la corrosión superficial del mismo como se observa en la Figura 1.9.. Aunque la Figura 1.9 muestra evidencia de productos de corrosión del Fe, es probable que la cantidad de estos productos en la muestra utilizada para el análisis, fuera mucho menor que el de la pintura epóxica; por este motivo, la presencia de estos productos de corrosión en el difractograma no es tan evidente (Figura 1.10).

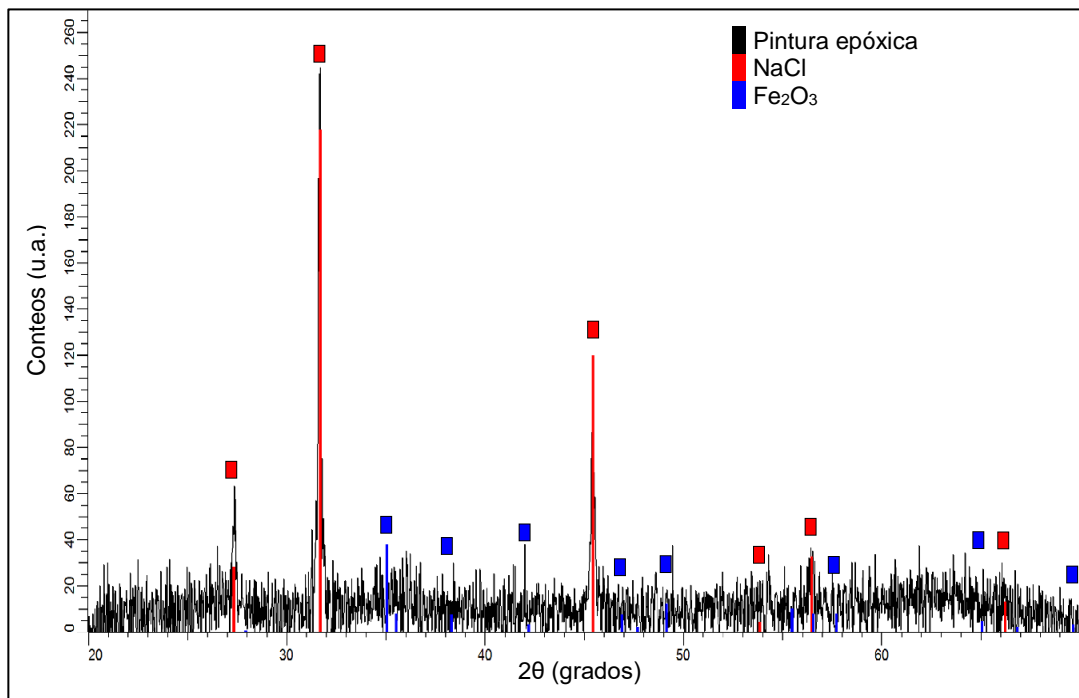


Figura 1.10: Patrón de difracción de rayos-X obtenido en la muestra tomada en zona de delaminación mostrada en la figura 1.8.

La Figura 1.11 muestra una sección transversal del resorte sin haber sido puesto en operación. Esta imagen fue obtenida con la finalidad de comparar las características del recubrimiento antes y después del servicio. Se observa que el recubrimiento en el estado inicial está constituido por dos capas [40]: una capa de imprimación interna de aproximadamente 75  $\mu\text{m}$  en promedio y una capa externa de aproximadamente 140  $\mu\text{m}$  en promedio.

Las Figura 1.12 y Figura 1.13 muestran el estado del sistema de pinturas después de 3 semanas de servicio, estas imágenes fueron obtenidas en una zona de recubrimiento aparentemente “sin fractura”. En este caso, el espesor promedio de

la capa externa es de aproximadamente 132  $\mu\text{m}$ , el cual es muy similar al observado en la condición inicial “sin trabajo” (140  $\mu\text{m}$ ).

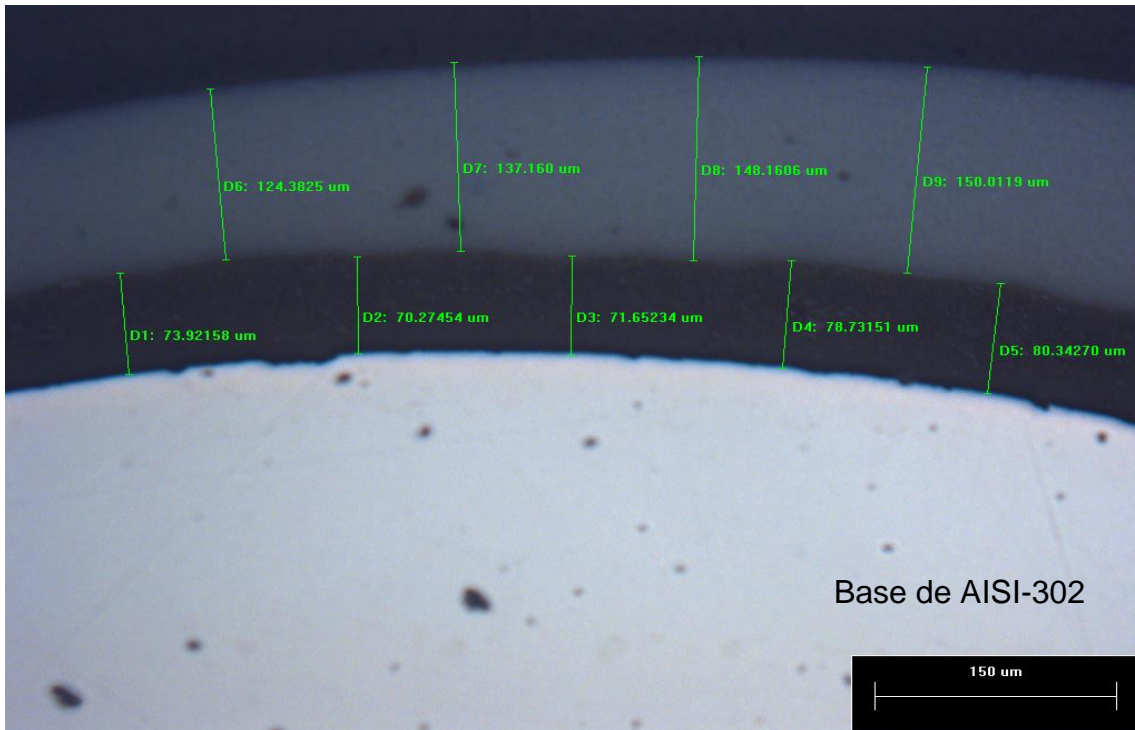


Figura 1.11: Sección transversal de acero AISI-302 con recubrimiento epóxico sin ser trabajado. Capa de imprimación = 75  $\mu\text{m}$ , capa externa 140  $\mu\text{m}$ .

Este resultado sugiere que después de tres semanas de operación en NaClO no existe un daño o deterioro significativo del recubrimiento. La observación más importante después de las tres semanas de operación es el agrietamiento de la capa de imprimación (Figuras 1.11 y 1.12). Aunque en algunas zonas, la capa de imprimación permanece adherida al acero AISI-302, en otras regiones se desprende por completo (Figura 1.12).

Otra observación importante es la reducción en el espesor de la capa de imprimación; mientras que dicha capa en el material nuevo presentó un espesor promedio de alrededor de 75  $\mu\text{m}$  (Figura 1.11), después de tres semanas de operación mostró una reducción hasta alrededor de 13  $\mu\text{m}$  (Figura 1.12). Esto representa una reducción aproximada del 82% en el espesor de dicha capa.



La Figura 1.14 muestra los resultados de la evaluación de la resistencia a la polarización de resortes de aceros AISI-302 con recubrimiento epóxico inmersos en NaClO-5% por distintos tiempos. En general, se observa la caída de la resistencia del recubrimiento al estar en contacto con el NaClO-5%, el efecto es mayor para un tiempo más largo. Es evidente que el recubrimiento, aún y cuando no está sometido a condiciones de trabajo en fatiga, exhibe un estado de deterioro progresivo.

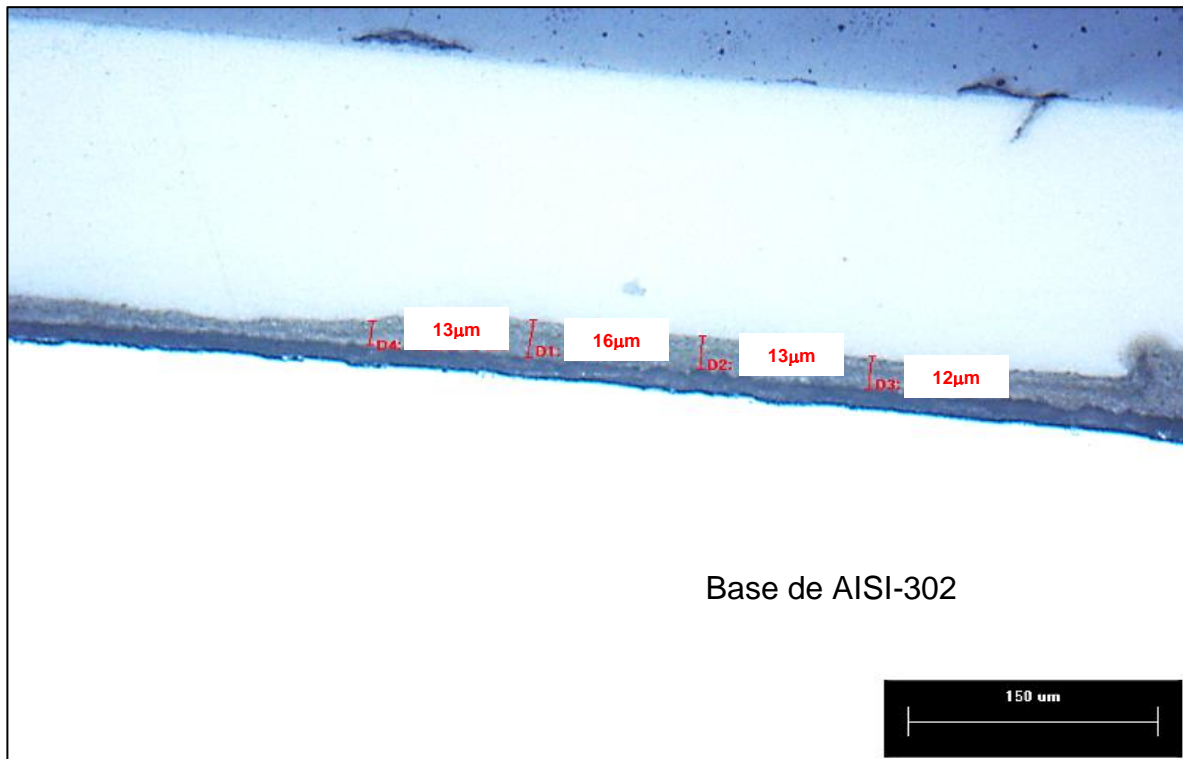


Figura 1.12: Medición de capa de imprimación en corte longitudinal de acero inoxidable AISI-302.

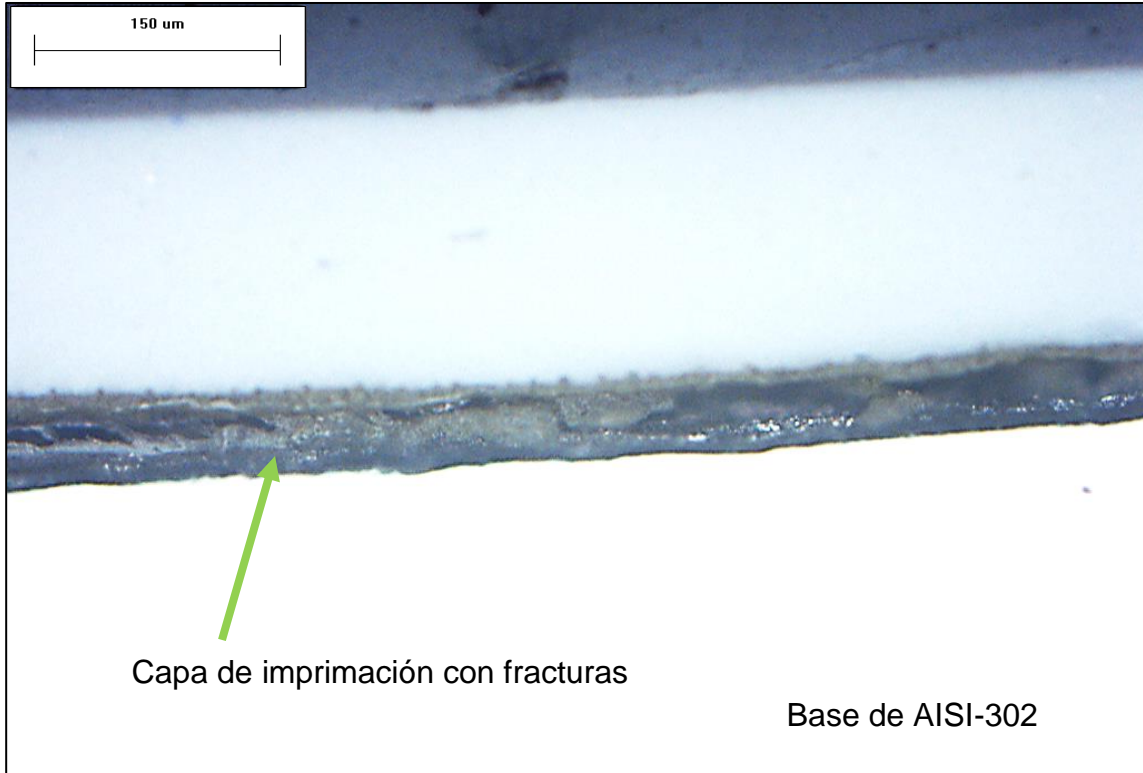


Figura 1.13: Sección longitudinal de pieza con recubrimiento epóxico con desprendimiento en la capa de imprimación.

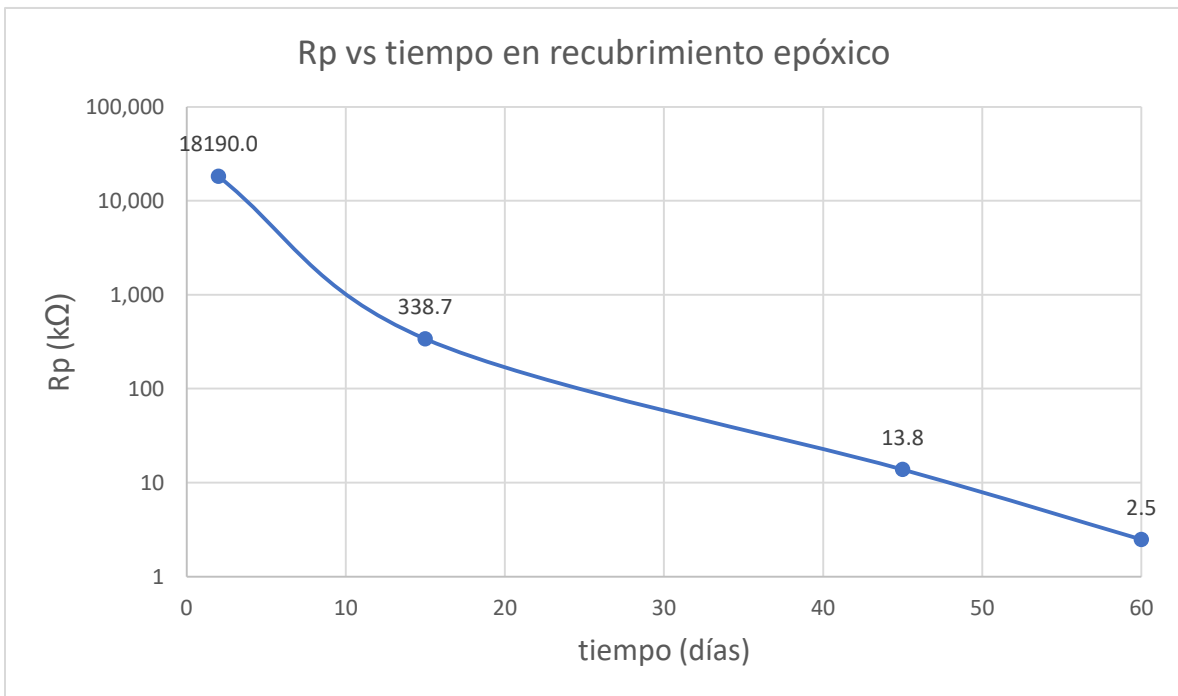


Figura 1.14: Resistencia a la polarización de resorte con recubrimiento epóxico para tiempos de inmersión de 2, 15, 45 y 60 días.

Con base en lo anterior se puede proponer el siguiente mecanismo de falla. Inicialmente, la capa externa del recubrimiento cumple su función actuando como barrera química ante el NaClO-5%, sin embargo, la capa interna de imprimación sufre daño en condiciones de fatiga (Figura 1.12). Después de la fractura de la capa de imprimación, la grieta comienza a propagarse a lo largo del material [41] (Figura 1.13). El desprendimiento del recubrimiento es favorecido por la naturaleza frágil y por el hecho de que el material continúa trabajando bajo condiciones de fatiga. Como resultado del constante trabajo cíclico torsional del material, la capa externa se fragiliza y se fractura ante los constantes esfuerzos en la capa interna (ya sin adherencia con el metal base) (Figura 1.12). La capa pasiva del material base (AISI-302) se rompe constantemente al estar sometido a ciclos de fatiga, permitiendo el contacto con el NaClO y la formación de productos de corrosión (Figura 1.9). Las zonas que experimentan corrosión representan regiones concentradoras de esfuerzos durante el trabajo en fatiga, favoreciendo la propagación de grietas a través del acero y resultando en la falla prematura del componente.

## **Capítulo 2. Metodología para el depósito y la evaluación anticorrosiva en NaClO-5% de recubrimientos de plata obtenidos mediante procesos no cianurados sobre acero AISI-1075.**

En este capítulo se describen los procedimientos, equipos y variables de estudio utilizados para la obtención de recubrimientos con plata sobre acero mediante procesos libres de cianuros. Se presentan las mediciones de espesores, mapeos de composición elemental y pruebas de adherencia de los recubrimientos de Cu, Zn y fosfato obtenidos sobre el acero AISI-1075. Asimismo, se presentan las variables de estudio y los procedimientos utilizados para la obtención de depósitos de plata sobre dichos sustratos. Finalmente, se presentan algunas pruebas realizadas para optimizar el desempeño de los recubrimientos en NaClO-5% y la evaluación anticorrosiva de los mismos mediante pruebas electroquímicas de polarización.

## 2.1 Metodología

La Figura 2.1, Figura 2.2 y Figura 2.3 muestran la metodología empleada para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Primeramente, se realizó un estudio enfocado a la predicción de las especies de plata en un medio NaClO-5%, asimismo se evaluó experimentalmente el comportamiento de plata en dicho medio midiendo su potencial de circuito abierto para determinar el compuesto que sería estable al estar la plata en contacto con el NaClO-5% (Figura 2.1).

Después de conocer el comportamiento de la plata en el medio, se evaluaron tres recubrimientos intermedios capaces de recibir un recubrimiento de plata (Figura 2.2). Se utilizaron muestras de acero AISI-1075 con cobrizado, cincado y fosfatado, en las cuales se realizaron mediciones de espesor, se obtuvieron mapeos de composición elemental, y se realizaron pruebas de adherencia.

Posteriormente, se realizaron pruebas electrolíticas para el depósito de plata en un baño de tiosulfatos [30]. Una vez obtenidos los depósitos de plata en Cu, Zn y fosfato, se realizaron nuevamente pruebas de adherencia para determinar el mejor sustrato. A partir de los resultados obtenidos, se estableció que el mejor sustrato para el depósito de plata fue el Cu.

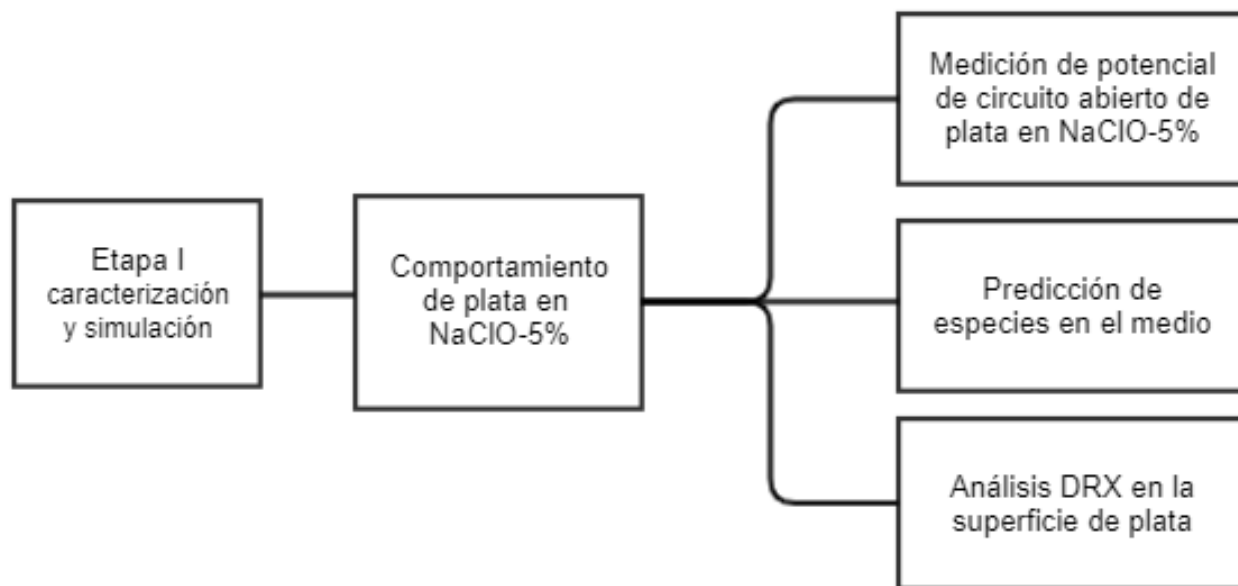
En la tercera etapa, se varió la densidad de corriente y la concentración de ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA), con el fin de determinar la mejor relación que permitiera obtener un recubrimiento de espesor adecuado, con el menor tiempo de residencia y con la mayor resistencia a la corrosión en el medio de NaClO al 5% (Figura 2.3).

Se realizaron ensayos por triplicado de cada valor de concentración de EDTA en láminas cobrizadas mediante celdas Hull, donde la densidad de corriente está en función de la distancia de separación entre el punto de la lámina y el electrodo de plata. Asimismo, se depositó plata en celdas rectangulares donde la densidad de corriente es homogénea a lo largo de toda la lámina.

Para las evaluaciones de la velocidad de corrosión, se puso en contacto el recubrimiento con el electrolito, y se midió el potencial de circuito abierto ( $E_{CA}$ ) con un tiempo de estabilización de 50 min. Posteriormente, se realizaron pruebas de resistencia a la polarización.

A partir de los resultados obtenidos, se decidió incrementar el espesor del recubrimiento en el cual se obtuvo el menor valor de milésimas de pulgada por año (mpa), y se promovió la formación superficial de cloruro de plata. Esto se realizó con el fin de mejorar su resistencia a la corrosión, la cual se evaluó nuevamente mediante resistencia a la polarización.

En las siguientes secciones de este capítulo se presentan a mayor detalle los procedimientos, equipos y variables de estudio utilizados para el desarrollo del presente trabajo.



*Figura 2.1: Metodología empleada para evaluar el comportamiento de la plata en un medio de NaClO: Etapa I.*

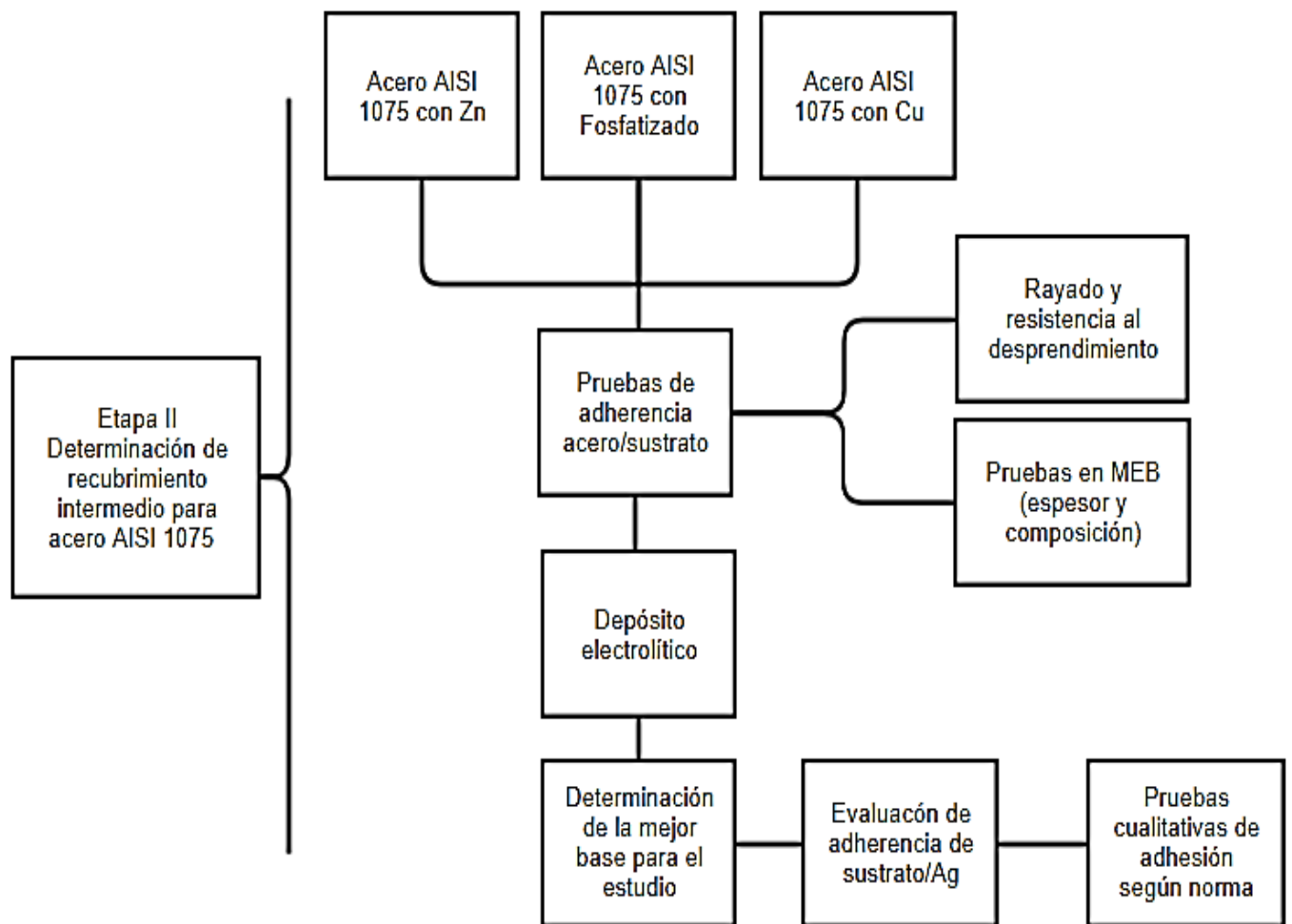


Figura 2.2: Metodología empleada para evaluar adherencia y uniformidad de los distintos recubrimientos entre el acero AISI-1075 y la plata: Etapa II.

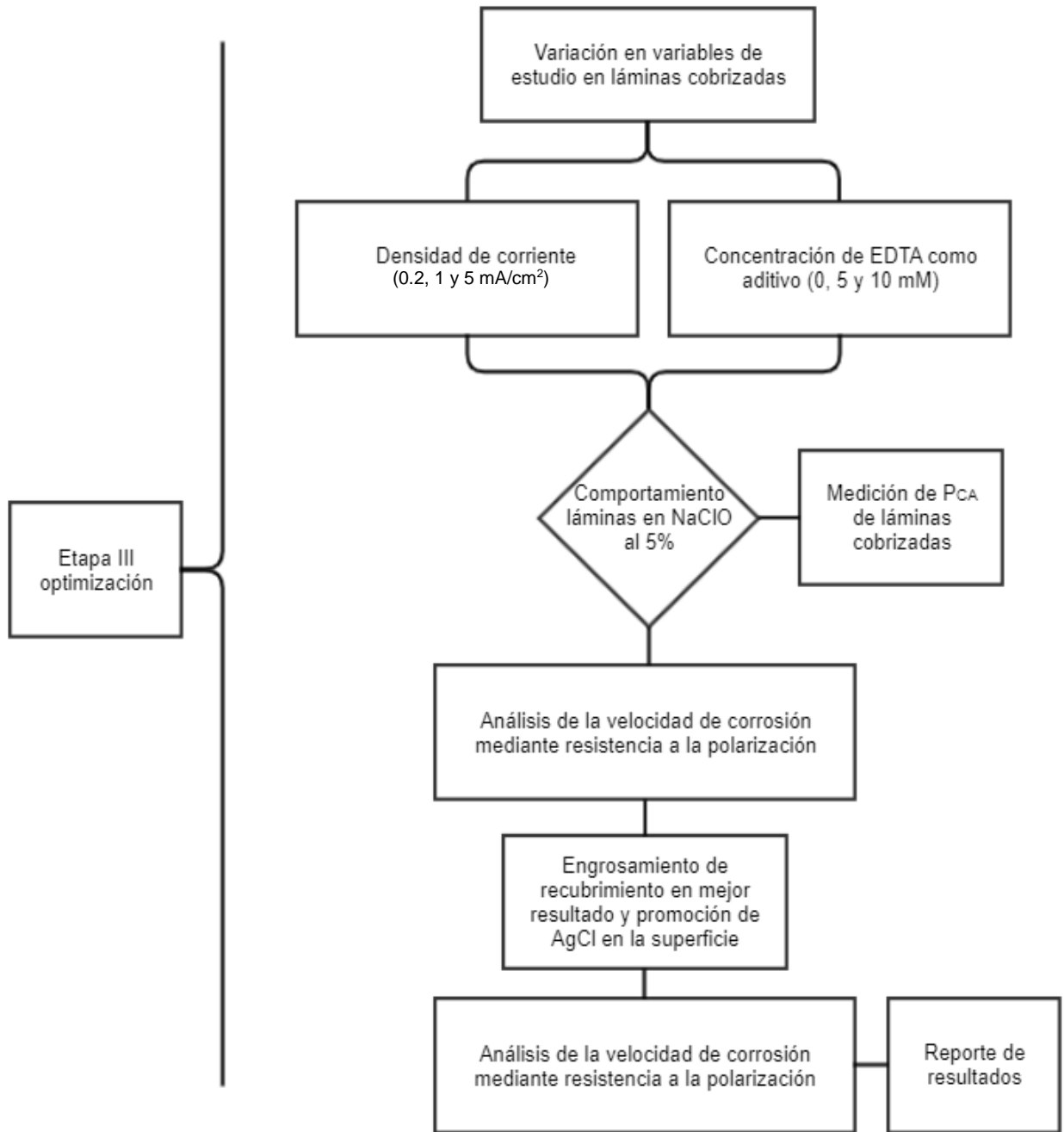


Figura 2.3: Metodología empleada para establecer los efectos de la densidad de corriente y la cantidad de aditivo sobre las características y la capacidad anticorrosiva de recubrimientos Cu-Ag obtenidos sobre aceros AISI-1075: Etapa III.



## 2.2 Comportamiento de plata en NaClO-5%

A partir del diagrama de Pourbaix obtenido para la plata en un medio de NaClO-5% (Figura 1.2), se determinó experimentalmente su potencial de circuito abierto, utilizando una muestra de plata ley 0.925.

La muestra de plata fue inmersa en NaClO al 5% durante un intervalo de 50min, para la estabilización de su potencial de circuito abierto. Posteriormente, con ayuda del Galvanostato/potenciostato, se midió su potencial durante 5 min, obteniendo así el valor real del potencial de la plata en el medio.

Para conocer si existiera una posible disolución de la plata en el medio, así como la evolución de las especies del sistema, se calculó un diagrama de concentraciones con ayuda del software termodinámico Medusa para diagramas de equilibrio químico.

Adicionalmente, la muestra de plata que fue inmersa en NaClO-5% se caracterizó mediante difracción de rayos-X (DRX) con ayuda de un difractómetro de rayos-X D8 Advance Bruker (Figura 2.4). Esto con el fin de identificar los posibles productos de reacción entre la plata y el NaClO-5%.



*Figura 2.4: Difractómetro de rayos-X D8 Advance Bruker.*

## **2.3 Mediciones de espesor y evaluaciones de adherencia en recubrimientos intermedios**

Como se mencionó anteriormente, los tres sustratos intermedios que se utilizaron para depositar la plata fueron Cu, Zn y fosfatado de zinc, considerando que estos recubrimientos son bien conocidos por su buena adherencia con el acero, y la posibilidad para depositar plata de acuerdo a lo reportado en la literatura [10]–[12]

Las láminas de acero AISI-1075 utilizadas en este estudio fueron proporcionadas por la empresa American Springs S.A de C.V. Se cortaron 40 muestras con dimensiones de 2 cm de ancho x 5 cm de largo, y 10 muestras de 5 cm de ancho x 10 cm de largo, las cuales fueron posteriormente cobrizadas, cincadas y fosfatadas por la empresa Galvanizadora Rubigal S.A de C.V.

El espesor del recubrimiento se midió en las 40 muestras (2 cm x 5 cm) con ayuda de un medidor de espesores de recubrimientos metálicos, y se seleccionaron de forma aleatoria tres de ellas para su caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB). Esta última permitió además de realizar mediciones del espesor, caracterizar la morfología y la porosidad de los recubrimientos, y realizar análisis semi cuantitativos de la composición química mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos-X (MEB-EDS).

La calidad de los recubrimientos fue evaluada mediante pruebas cualitativas de adherencia por doblez y pruebas de adherencia por rayado. A continuación, se detallan los procedimientos y equipos utilizados para la medición de espesores y evaluación de la adherencia en los recubrimientos.

### ***2.3.1 Mediciones de espesor y composición química de sustratos intermedios.***

Los espesores de los tres recubrimientos empleados sobre el acero AISI-1075 se realizaron se midieron con un medidor de espesores marca Elcometer modelo 355 (Figura 2.5) con sonda para materiales ferrosos por inducción magnética. En este tipo de sondas, una varilla de material ferromagnético, conectado a un devanado fino de alambre provee un campo magnético y un magneto resistor en un polo del

magneto mide la densidad de flujo magnético, y un segundo devanado de alambre es usado para detectar los cambios en el flujo magnético [42].

Estos dispositivos miden el cambio en la densidad de flujo magnético en la superficie de una sonda magnética conforme se acerca a la superficie del acero, siendo la magnitud de la densidad de flujo directamente proporcional a la distancia del sustrato de acero, determinando así el espesor del recubrimiento a partir de la densidad de flujo magnético.

En el caso de materiales base no ferrosos este tipo de dispositivos cuentan con sondas que evalúan el espesor del recubrimiento de acuerdo con la normativa ASTM D1400 [43] basadas en corrientes de Eddy. En estas sondas un devanado de fino alambre que conduce una corriente alternante de alta frecuencia mayor a 1MHz, se emplea para generar un campo magnético alternante en la superficie de la sonda del instrumento, en el cual las características del sustrato y el espesor del recubrimiento afectarán la magnitud de las corrientes de Eddy, creando así su propio campo magnético de oposición que puede ser detectado por el devanado de alambre principal de la sonda o por uno secundario adyacente que esté presente [44].



*Figura 2.5: Equipo para medición de espesores Elcometer 355.*

En cada una de las 40 muestras recubiertas, las mediciones de espesor se realizaron en 100 puntos distintos, con el fin de verificar que los recubrimientos cumplieran con la normativa de espesores para dichos recubrimientos [45]–[47].

Además de la medición de espesores con el equipo Elcometer 355, se realizaron mapeos de composición elemental química elemental y para evaluar la homogeneidad de los recubrimientos mediante MEB-EDS.

Las secciones transversales de las muestras de acero AISI-1075 recubiertas con Cu, Zn y fosfato de zinc, fueron pulidas para su observación por MEB mediante erosión de iones de argón [48], [49], con un pulidor de sección transversal JEOL CSP IB-09010CP (Figura 2.6). Los análisis de composición química en recubrimientos fueron finalmente obtenidos mediante espectrometría de energía dispersiva (EDS) en un microscopio electrónico de barrido JEOL-6610LV (Figura 2.7).



*Figura 2.6: Pulidor de sección transversal JEOL CSP IB-09010CP.*



*Figura 2.7: Microscopio electrónico de barrido JEOL-6610LV.*

### **2.3.2 Adherencia en sustratos intermedios**

La adherencia es una parte medular para el éxito de protección contra la corrosión en recubrimientos, la cual también se puede definir como la capacidad de anclaje que tiene un recubrimiento al sustrato o base. Este concepto hace referencia al concepto de aglutinación o el pegamento físico de diferentes materiales o elementos. El término adherencia es la resistencia tangencial que se produce en el área de contacto de dos cuerpos cuando se intenta que uno se deslice sobre otro. La adherencia física es una propiedad de la materia que, al juntarse dos superficies con sustancias o materiales iguales o distintos al entrar en contacto, se mantengan unidas por fuerzas intermoleculares [50].

Una vez medidas y analizadas las muestras con recubrimientos intermedios se realizaron pruebas de adherencia de acuerdo con la normativa para la evaluación cualitativa de adherencia en recubrimientos (ASTM B571) [51], adherencia por cinta (ASTM D3359) [52], y de evaluación de recubrimientos en resortes (ASTM A125) [53].

La evaluación de adherencia con cinta (ASTM D3359) puede realizarse por dos métodos: i) **método A**: corte en X en la superficie recubierta y ii) **método B**: cuadrículado del recubrimiento con separaciones de 1 mm para espesores de recubrimientos menores a 50  $\mu\text{m}$  y de 2 mm para recubrimientos mayores a 50  $\mu\text{m}$ . En ambos métodos es necesario posteriormente evaluar la cantidad del recubrimiento desprendido por unidad de área mediante el uso de cinta adhesiva.

Para la evaluación de la adherencia en sustratos intermedios se utilizó el método B, por ser el que implica una mayor superficie rayada sobre el recubrimiento por unidad de área (Tabla 2.1), siendo más representativo. Para estas pruebas se realizó un rayado en las láminas con cuadrícula de 1 mm x 1 mm, y se empleó cinta adhesiva de enmascarar (marca TUK modelo 110 [54]) con un intervalo de fuerza de desprendimiento de 6.3 a 7 N/cm<sup>2</sup>.

La selección de las muestras para las pruebas de rayado se realizó de forma aleatoria al igual que la zona de rayado, con el fin de obtener resultados confiables al no ser seleccionadas por el investigador.

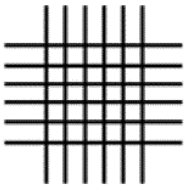
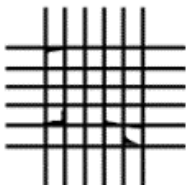
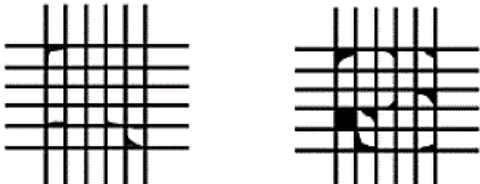
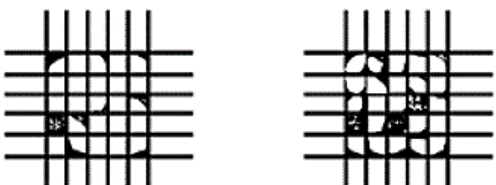
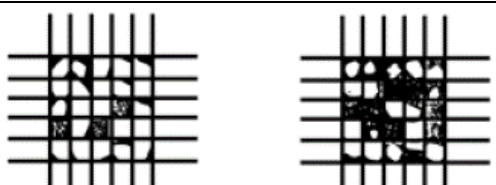
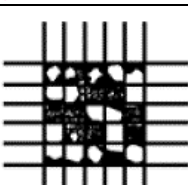
Los recubrimientos también fueron evaluados cualitativamente mediante pruebas de doblez de acuerdo con los procedimientos de la norma ASTM B571 [51], la cual establece un doblez del material sobre un mandril de diámetro igual a cuatro veces el espesor de la muestra. En este caso, se utilizó un diámetro de 5.2 mm ya que el espesor de las láminas empleadas es de 1.3 mm.

Los criterios de aceptación para la prueba de doblez dependen de la interpretación del evaluador, en este caso, es indeseable que haya desprendimiento en el recubrimiento. La presencia de fracturas en el recubrimiento es razón suficiente para rechazar la muestra bajo esta normativa [51].

Finalmente, la adherencia de los recubrimientos fue evaluada con base en los procedimientos de la norma ASTM A125 [53]. De acuerdo con esta norma, la evaluación de la resistencia de los recubrimientos en resortes debe hacerse en conjunto con las necesidades de trabajo. Por este motivo, se calculó el ángulo total de deflexión que debe soportar el material (esfuerzo torsional máximo que debe

soportar el recubrimiento), considerando las dimensiones del resorte actual utilizado para la inyección de NaClO-5%. El ángulo total de la deflexión fue de 14°.

*Tabla 2.1: Clasificación de los resultados de pruebas de adhesión para el método B ASTM D3359 [52].*

<i>Clasificación de resultados de prueba de adhesión</i>		
<i>Clasificación</i>	<i>Porcentaje de área removida</i>	<i>Superficie de área cortada de la cual ha ocurrido el hojuelamiento entre seis cortes paralelos y rango de adhesión en porcentaje</i>
5B	0% Nulo	
4B	Menor al 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	Mayor al 65%	

La evaluación de fracturas en recubrimientos de láminas que fueron sometidas a la prueba de doblez se realizó en un microscopio estereoscópico Olympus SZ-11 con una cámara digital Olympus SZ-PT (Figura 2.8).



*Figura 2.8: Microscopio estereoscópico Olympus SZ-11 con cámara digital Olympus SZ-PT.*

#### **2.4 Obtención y evaluación de calidad de depósito de plata sobre sustratos intermedios**

Los depósitos de plata se realizaron en un baño de tiosulfatos cuya composición se muestra en la Tabla 2.2. Se utilizaron celdas de acrílico con dimensiones de 6 cm de ancho x 10 cm de largo x 6 cm de alto, y electrodos de plata ley 0.999 en forma de láminas de 6 cm x 6 cm. Los experimentos se realizaron a pH entre 5.5 y 6.0.



Tabla 2.2: Composición del baño de tiosulfatos para depósitos de plata [30].

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración (g/L)</b>
<i>AgNO<sub>3</sub> (Nitrato de Plata)</i>	30
<i>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tiosulfato de Sodio)</i>	225
<i>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Metabisulfito de Potasio)</i>	40
<i>CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (Acetato de Amonio)</i>	25
<i>CH<sub>5</sub>N<sub>3</sub>S (Aminotiourea)</i>	0.8

El nitrato de plata es el principal proveedor de plata en estado iónico (Ag<sup>+</sup>) en la solución. El tiosulfato de sodio es el electrolito del baño, el cual facilita el transporte de los iones Ag<sup>+</sup> a la superficie a recubrir por efecto acomplejante. El metabisulfito de potasio es un agente oxidante [55], que promueve la disolución de la plata para su posterior transporte y deposición en el cátodo. El acetato de amonio sirve como solución reguladora (tampón o “buffer”), permitiendo que el pH de la solución se mantenga estable. Finalmente, la aminotiourea actúa como un estabilizador, previniendo la descomposición del baño de recubrimientos [56].

El tiempo requerido para obtener un recubrimiento de plata de 10 μm de espesor para un área de 10 cm<sup>2</sup>, fue calculado a partir de la ley de Faraday para procesos electroquímicos [57],[58]:

$$m = \frac{It}{F} \cdot \frac{M}{z} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde  $m$  es la masa en gramos producida en el electrodo,  $I$  es la intensidad de corriente eléctrica en A,  $t$  el tiempo transcurrido en s,  $F$  la constante de Faraday (96485 C/mol),  $M$  la masa molar en g/mol del elemento y  $z$  la valencia del ion en la solución.

El tiempo requerido para lograr un espesor de 10 μm sobre la superficie del electrodo fue de 10 min para una corriente de 100 mA, 30 min para una corriente de 30 mA y 62.5 min para una corriente de 10 mA. Estos tiempos de residencia fueron obtenidos considerando un área de 10 cm<sup>2</sup>, la cual fue calculada en función del volumen de solución preparado. Se prepararon 120 ml de solución para recubrir, mismos que ocupan un volumen de 0.12 dm<sup>3</sup>. Después de sumergir las láminas de

5 cm de ancho x 10 cm de largo en la solución, se observó que solo se abarcaría un área de 10 cm<sup>2</sup>.

Las pruebas de depósito de plata se realizaron con un galvanostato VersaSTAT 3F con la interfaz VersaStudio (Figura 2.9). Los experimentos se realizaron en el baño de tiosulfatos (Tabla 2.2) para los tres sustratos intermedios, y posterior al depósito de plata, se realizaron pruebas de adherencia con base en los procedimientos de la norma ASTM D3359 [52].

En los tres casos se realizó la limpieza previa de las piezas como se describe en las secciones 2.4.1 y 2.4.2.



*Figura 2.9: Galvanostato VersaSTAT 3F.*

#### **2.4.1 Activado de sustratos intermedios**

La preparación de las muestras para el depósito de plata consistió en un desengrase alcalino y un activado de la superficie [59], siendo la última distinta en cada situación. Las superficies fosfatadas, cincadas y cobrizadas fueron activadas con sosa caustica al 5%, ácido clorhídrico al 10% y ácido sulfúrico al 5% [60], respectivamente.

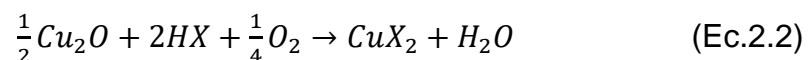
El proceso de depósito se realizó utilizando tres diferentes corrientes de operación con la finalidad de realizar el proceso a diferentes tiempos en la misma área de depósito (10 cm<sup>2</sup>). De acuerdo con la Ec. 2.1 [58], el tiempo de residencia en el baño es directamente proporcional a la corriente impuesta, por lo que el tiempo de residencia requerido para obtener un recubrimiento de plata de 10 μm de espesor, con corrientes de 100 mA, 30 mA y 10 mA, fue de 10 min, 30 min y 62 min, respectivamente.

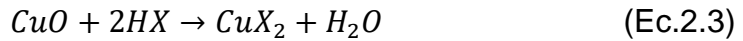
- *Experimento 1.1: t = 10 min, I = 100 mA.*
- *Experimento 1.2: t = 30 min, I = 30 mA.*
- *Experimento 1.3: t = 62 min, I = 10 mA.*

#### **2.4.2 Activado de muestras cobrizadas con HCl 10%**

Debido a la poca adherencia que se logró con el sustrato de cobre activado con ácido sulfúrico, y a la contaminación que se presentó en el baño con piezas cincadas y fosfatadas, las láminas con cobre fueron evaluadas nuevamente, pero en este caso, el activado se realizó con ácido clorhídrico al 10%. Lo anterior, con base en los procedimientos de la norma ASTM B281 (preparación de cobre y aleaciones de cobre para electro depósitos) [60].

El cobre puede presentar tres estados de oxidación al estar a la intemperie: uno metálico y dos reactivos. El Cu(0), Cu(I) y Cu(II), puede estar presente como cobre metálico, óxido cuproso (Cu<sub>2</sub>O) y óxido cúprico (CuO), respectivamente, siendo el más reactivo de ellos el Cu(0) debido a que puede aceptar con mayor facilidad metales a depositar, como la plata. Al estar el cobre expuesto al aire atmosférico, una película con una mezcla de óxidos cuproso y cúprico se forma en la superficie de las láminas de Cu puro [61]. No obstante, para la activación de dicha superficie y remoción de los óxidos, es necesario promover las siguientes reacciones en ácidos concentrados:





Donde la X representa algún halógeno (elementos del grupo VIIA de la tabla periódica), los cuales son los componentes principales de los ácidos de limpieza y decapado (Fluor, Cloro, Yodo, Bromo)

Para la activación de la superficie, las láminas cobrizadas se sumergieron por un intervalo de 5 a 8 segundos, con el fin de evitar el decapado total de las piezas, considerando la reactividad que tiene el ácido sobre el cobre. La diferencia entre activado y decapado es el nivel de ataque de la pieza, siendo el activado un ataque ligero para remover óxidos e impurezas de la superficie a recubrir, y el decapado, la remoción total de una capa de recubrimiento.

Se corrieron muestras nuevamente con los parámetros descritos a continuación:

- *Experimento 2.1:  $t = 10 \text{ min}$ ,  $I = 100 \text{ mA}$ .*
- *Experimento 2.2:  $t = 30 \text{ min}$ ,  $I = 30 \text{ mA}$ .*
- *Experimento 2.3:  $t = 62 \text{ min}$ ,  $I = 10 \text{ mA}$ .*

## 2.5 Optimización del recubrimiento de plata en sustrato de cobre.

Durante el apogeo de la fotografía impresa, las soluciones de tiosulfato con nitrato de plata fueron empleadas para revelado de fotografías afectando el nivel de acidez a la calidad del revelado [62]. Para pH inferior a 5 se obtenían revelados borrosos, en cambio cuando el pH era superior a 6 se presentaban manchas amarillas ocasionadas por tiosulfatos sobre la gelatina de revelado.

Por este motivo, es importante tener un control del pH en el baño durante la deposición de la plata. El nivel de acidez fue controlado con ácido acético [21] e hidróxido de sodio al 10% manteniéndolo en aproximadamente 5.7, esperando así obtener depósitos con coloración plateada.

Para establecer la mejor relación entre la densidad de corriente y la concentración de aditivos, que permitiera obtener la menor velocidad de corrosión con el menor número de experimentos posibles se utilizó el software MINITAB, tanto para el

diseño del experimento como para el análisis estadístico de los resultados obtenidos.

Se realizaron pruebas en celdas Hull [63], las cuales proveen información sobre la calidad de depósitos en distintos rangos de densidad de corriente en un solo experimento. Esto permitió determinar el rango de densidad de corriente requerido para obtener los depósitos de la plata en las láminas cobrizadas (activadas con HCl-10%).

Posteriormente, se realizaron pruebas para la deposición de plata en celdas rectangulares con distintas concentraciones de aditivo. Estas pruebas se hicieron con la finalidad de obtener depósitos de plata a lo largo de toda la lámina para una misma densidad de corriente.

### 2.5.1 Variables de estudio

La Tabla 2.3 muestra el diseño de experimento utilizado en el presente trabajo; se empleó un modelo en cuadrado grecolatino, donde las letras latinas representan la densidad de corriente, y las griegas la concentración en mili moles de ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA).

*Tabla 2.3: Diseño de experimentos utilizado en el presente trabajo.*

Renglones (EDTA [mM])	Columnas (densidad de corriente mA/cm <sup>2</sup> )		
	A	B	C
$\alpha$	A $\alpha$	B $\alpha$	C $\alpha$
$\beta$	A $\beta$	B $\beta$	C $\beta$
$\gamma$	A $\gamma$	B $\gamma$	C $\gamma$

Letras latinas	A=5	B=1	C=0.2
Letras griegas	$\alpha$ =0	$\beta$ =5	$\gamma$ =10

**Densidad de corriente:** el valor de esta variable es directamente proporcional a la velocidad con la cual se deposita la plata sobre el sustrato de cobre. Este parámetro tiene efectos importantes sobre la porosidad del recubrimiento. Un recubrimiento rápidamente depositado, y por ende más poroso, será más susceptible a la corrosión. Se utilizaron densidades de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> y 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, es decir, cinco veces mayor y cinco veces menor al valor determinado en la etapa anterior para obtener el depósito de plata en las láminas cobrizadas (1 mA/cm<sup>2</sup>), el cual fue corroborado mediante la evaluación de depósitos obtenidos con celdas Hull.

**Concentración de aditivo:** Se ha reportado que esta variable tiene efectos importantes sobre la nucleación y el crecimiento de los recubrimientos, evitando la aparición de regiones adelgazadas en los depósitos, y por consiguiente, permite la obtención de depósitos con espesores más homogéneos a lo largo de toda la superficie. Las concentraciones propuestas que se utilizaron fueron 0 mM, 5 mM y 10 mM, valores establecidos con base en el trabajo realizado por Oliveira [11] para depósitos de plata-cobre, donde se reportó que el uso de estos aditivos en baño de amonio puede inhibir el crecimiento dendrítico de los depósitos.

### **2.5.2 Ensayos con celda Hull**

La Figura 2.10 muestra las medidas de la celda Hull [63], la cual es empleada en el presente trabajo para determinar la calidad de depósitos a distintas densidades de corriente en un solo experimento. Los depósitos de plata sobre acero AISI-1075 cobrizado fueron obtenidos utilizando como electrolito un baño de tiosulfatos (Tabla 2.2).

Se utilizaron cátodos (láminas de acero AISI-1075 cobrizadas) con dimensiones de 10.32 cm de largo x 6.35 cm de ancho, y ánodos (láminas de plata ley 0.999) con dimensiones de 6.35 cm x 6.35 cm. Las láminas empleadas como ánodos fueron obtenidas mediante fusión y colada, y subsecuente laminación en frío.

Las concentraciones de EDTA utilizadas fueron de 0, 5 y 10 mM. Las pruebas se realizaron por triplicado, observándose valores de densidades de corriente desde menos de 0.1 mA/cm<sup>2</sup> hasta 25 mA/cm<sup>2</sup>.

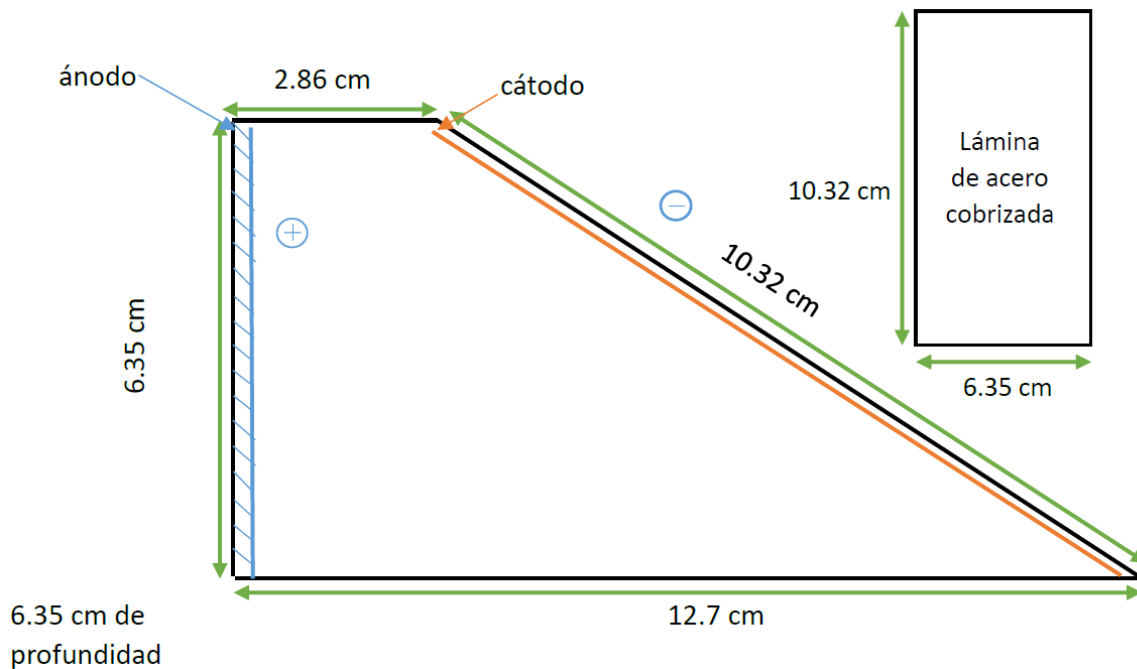


Figura 2.10: Dimensiones de celda Hull y de láminas utilizadas para el depósito de plata sobre acero AISI-1075 en un baño de tiosulfatos.

Con base en lo descrito por Pletcher [63], las celdas Hull deben de operar en corrientes de 2A hasta 5A. En este caso se corrieron pruebas de depósito a dichas corrientes, de acuerdo con la ecuación de la celda (Ec. 2.4):

$$i_x = 10I(5.1 - 5.24 \log_{10} x) \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde  $i_x$  es la densidad de corriente en mA/cm<sup>2</sup>,  $I$  es la corriente aplicada en amperios, y “ $x$ ” indica la zona de la lámina donde se obtienen los valores deseados de densidad de corriente.

La corriente aplicada fue de 500 mA para obtener valores de densidad de corriente desde 0.05 mA/cm<sup>2</sup> hasta 55 mA/cm<sup>2</sup> aproximadamente. De acuerdo con los cálculos obtenidos con la Ec. 2.4, las densidades de corriente tienen muy poca distancia entre ellas y los resultados no aportaron información relevante para el estudio. Por lo tanto, las zonas de interés para los valores de densidad de corriente

se evaluaron en la lámina de acuerdo con una regleta diseñada (Figura 2.11). Partiendo de la ecuación 2.4 resuelta para “ $x$ ”, proponiendo así las densidades de corriente de interés, la ecuación 2.4 quedará entonces:

$$x = 10^{\left[ \frac{\left( \frac{i_x}{10I} \right)^{-5.1}}{-5.24} \right]} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Donde  $x$  es la distancia en cm de izquierda a derecha,  $i_x$  la densidad de corriente en mA/cm<sup>2</sup>,  $I$  es la corriente aplicada en mA, y los valores de 5.1 y 5.24 son constantes para una celda Hull de 267 cm<sup>3</sup>.

Siendo entonces la regleta para las celdas Hull operada a corrientes de 500 mA como se muestra en la Figura 2.11.

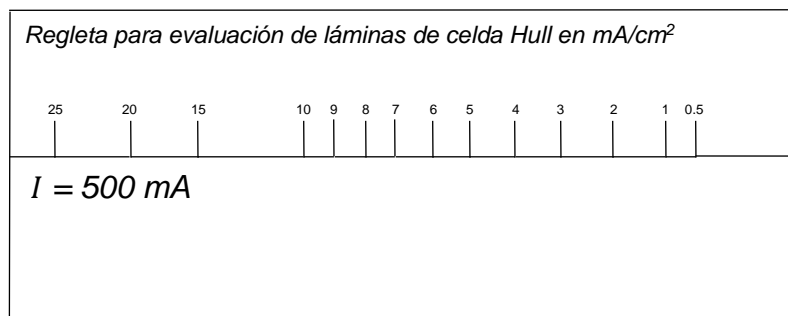


Figura 2.11: Regleta elaborada a partir de la ecuación 2.6, para evaluación de calidad de depósito a diferentes densidades de corriente en una celda Hull de 267 cm<sup>3</sup> operada a una corriente de 500 mA. Unidades en mA/cm<sup>2</sup>.

Ya que en una celda Hull se pueden obtener los valores de distintas densidades de corriente, se corrió cada celda por triplicado variando la concentración de EDTA. Considerando tres densidades de corriente (5 mA/cm<sup>2</sup>, 1 mA/cm<sup>2</sup> y 0.2 mA/cm<sup>2</sup>) y tres concentraciones de aditivos (0 mM, 5 mM y 10 mM), se obtienen 9 corridas que por triplicado dan un total de 27 resultados.

Las pruebas se realizaron en láminas de acero AISI-1075 de 10.32 cm x 6.35 cm recubiertas con cobre (con espesor promedio de 5 μm), utilizando la regleta de celda Hull para evaluación de densidades de corriente (Figura 2.11).



Para esta etapa del experimento, se consideró realizar los depósitos de plata sobre el acero cobrizado, y descartar los sustratos de zinc y fosfatado. Esta consideración fue establecida considerando los resultados de la etapa anterior de la investigación (determinación del mejor sustrato intermedio para el depósito de plata).

La preparación de las muestras se realizó de la siguiente manera:

1. *Pulido mecánico con lija No. 1000.*
2. *Limpieza superficial con alcohol.*
3. *Enjuague con agua destilada.*
4. *Desengrase en sosa al 10% (NaOH) a 50°C por 10 min.*
5. *Enjuague con agua destilada.*
6. *Activado en ácido clorhídrico al 10% por 10 s.*
7. *Enjuague con agua destilada.*
8. *Depósito electrolítico en celda Hull de 267 cm<sup>3</sup>.*
9. *Enjuague en agua destilada.*
10. *Secado.*

### **2.5.3 Reducción de porosidad en recubrimientos.**

Se montaron tubos transparentes de cuarzo de diámetro 3.3 cm en las láminas recubiertas para estudiar mediante técnicas electroquímicas la velocidad de corrosión del recubrimiento. No obstante, los recubrimientos obtenidos mediante celdas Hull, aun cuando son aptos para evaluar la calidad de depósito a distintas densidades de corriente, no aportaron información útil para la investigación puesto que se obtuvieron recubrimientos muy porosos.

Debido a la porosidad del recubrimiento se buscaron alternativas para reducir la porosidad, encontrando que un activado con HNO<sub>3</sub> empleado en procesos de joyería, provee una buena activación de la superficie, además de que al reducir la rugosidad de la superficie también se puede reducir la porosidad del recubrimiento [64].

Con el fin de evaluar la reducción en la porosidad y obtener así un recubrimiento capaz de trabajar en ambiente de NaClO-5%, se emplearon celdas rectangulares ya que la densidad de corriente es homogénea a lo largo de la superficie de la lámina. Las láminas empleadas fueron secciones rectangulares de 5 cm x 6 cm cobrizadas y pulidas con acabado espejo con sílice coloidal de 0.06  $\mu\text{m}$  y activadas con HCl y ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 7%.

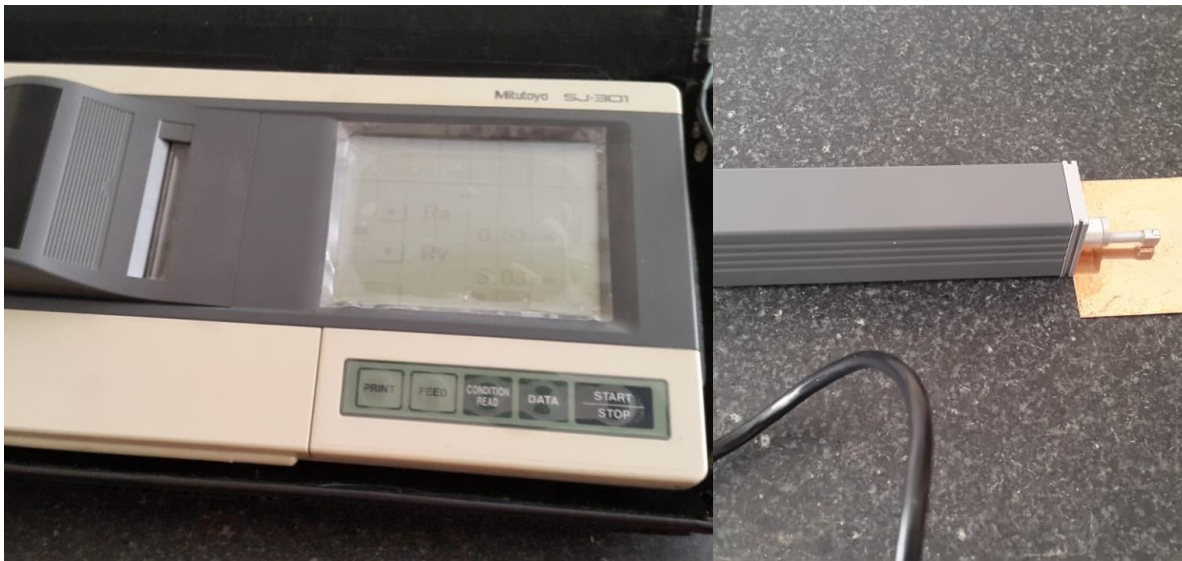
Las muestras para depósito en celdas rectangulares se prepararon con el siguiente procedimiento:

1. *Limpieza con alcohol de la superficie cobrizada.*
2. *Enjuague en agua destilada.*
3. *Pulido mecánico de probetas con sílice coloidal de 0.06  $\mu\text{m}$  hasta un acabado espejo.*
4. *Desengrase alcalino en NaOH-10% por 10 min.*
5. *Enjuague en agua destilada*
6. *Activado en HCl /  $\text{HNO}_3$ .*
7. *Enjuague en agua destilada*
8. *Deposición electrolítica en celdas rectangulares a densidad de corriente igual a 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .*
9. *Enjuague en agua destilada.*
10. *Secado.*

Las variables para el estudio fueron las mismas empleadas en las celdas Hull; densidad de corriente y concentración de aditivos con los mismos valores determinados para la anterior experimentación.

Se realizaron dos pruebas de potencial de circuito abierto, depositadas a densidades de corriente de 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , una activada con HCl y otra con  $\text{HNO}_3$ , para determinar la efectividad de los distintos ácidos al activar la superficie de cobre.

Para evaluar el efecto de la rugosidad, se midió este parámetro en las láminas antes de platear, con un rugosímetro marca Mitutoyo, modelo SJ-301 (Figura 2.12).



*Figura 2.12: Rugosímetro Mitutoyo modelo SJ-301.*

Posteriormente, se evaluó la adherencia del recubrimiento activado con  $\text{HNO}_3$  con base en la norma ASTM D3359 [52], utilizando cuadrículas de 1 mm x 1 mm, con el fin de conocer la adherencia entre el cobre y la plata en una superficie menos rugosa.

#### ***2.5.4 Evaluación de la velocidad de corrosión***

La velocidad de corrosión en láminas plateadas se evaluó mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización, variando densidad de corriente y concentración de EDTA.

Fontana [65], propone una tabla de valores para evaluaciones de velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa), dichos valores son dados para aleaciones ferrosas y base níquel (Tabla 2.4)

*Tabla 2.4: Comparación de penetración en milésimas de pulgada por año en aleaciones ferrosas y base níquel [65].*

Resistencia relativa a la corrosión	mpa
Excepcional	<1
Excelente	1-5
Buena	5-20
Regular	20-50
Pobre	50-200
Inaceptable	>200

No obstante, Fontana menciona en el mismo apartado que para aleaciones más caras obtener valores menores a 20 mpa es usualmente excesivo. Para el caso del NaClO, se tiene reportado el comportamiento de algunos materiales y aleaciones en concentraciones de 20% de NaClO [66], algunas de las cuales se presentan en la Tabla 2.5:

*Tabla 2.5: Comportamiento de metales y aleaciones en hipoclorito de sodio al 20% a 25°C [66].*

Metal	mpa
Aluminio	<20
Acero al carbono	>50
Cobre	<50
Acero alto silicio	<20
Níquel	>50
Acero inoxidable 304	>50
Acero inoxidable 316	>50
Titanio	<20
Zirconio	<2

Para esta investigación la Tabla 2.4 y Tabla 2.5 sirven como referencia, debido a que son valores con los cuales se pudo comparar el resultado obtenido en recubrimientos de plata. No obstante, fue necesario evaluar los valores de velocidad de corrosión de los tres metales que componen el sistema por separado, Fe, Cu y

Ag, ello para poder determinar si los resultados de velocidad de corrosión y valores de resistencia a la polarización son aceptables. Dichas evaluaciones se realizaron con tres probetas de material puro sumergidas en NaClO-5%.

El potencial de corrosión en probetas de acero con recubrimiento de Cu-Ag se determinó mediante el uso de un potencióstato/galvanostato/ZRA Gamry reference 3000 (Figura 2.13).



*Figura 2.13: Potencióstato/Galvanostato/ZRA Gamry reference 3000.*

Para ello, se montaron tubos transparentes de cuarzo sobre las láminas previamente recubiertas de acuerdo con las variables de la matriz de experimentos mostrada en la Tabla 2.3, como se ilustra en la Figura 2.14.

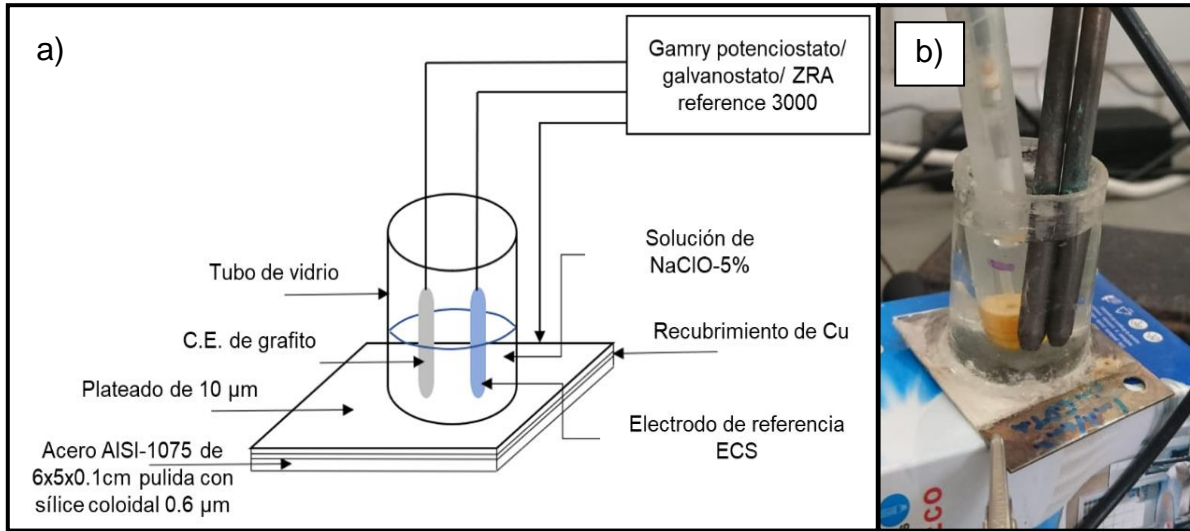


Figura 2.14: a) Diagrama esquemático de montaje de tubos para evaluación de resistencia a la polarización de láminas plateadas, b) tubo de cuarzo montado sobre lámina plateada para evaluación de resistencia a la polarización.

Una vez montados los tubos, se armó la celda utilizando la lámina recubierta como electrodo de trabajo, un electrodo de calomelanos saturado (ECS) como electrodo de referencia, y como contra electrodo barras de grafito, las cuales son inertes al medio.

La resistencia a la polarización es un método electroquímico empleado para determinar la velocidad de corrosión en materiales mediante un ensayo no destructivo, sus resultados se expresan en milésimas de pulgada por año. La técnica consiste en aplicar una diferencia de potencial al metal en estudio una vez estabilizado su potencial, midiendo los cambios que se produzcan en la corriente. Los puntos que se generan por las variaciones en potencial y corriente al ser graficados tenderán a formar una línea recta en un intervalo de 10 a 20 mV del potencial de corrosión.

La ecuación Stern-Geary, establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) con la resistencia a la polarización [67]:

$$i_{corr} = \beta/R_p \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Donde  $\beta$  está dada por:

$$\beta = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Siendo  $\beta$  la relación existente entre las pendientes de Tafel anódica y catódica ( $b_a$  y  $b_c$  respectivamente). El margen de variabilidad de las pendientes de Tafel no es muy amplio, ya que los valores de  $\beta$  están comprendidos entre 0.013 y 0.052 V [68], lo cual significa que al tomar un valor medio sin información sobre el sistema se puede determinar la velocidad de corrosión con un factor de error de 2.

Para el caso de esta investigación se consideraron los valores de  $b_a$  y  $b_c$  de 120 mV/década, ya que fueron los sugeridos en el software Echem Analyst con el que se realizaron las evaluaciones de resistencia a la polarización. El barrido se realizó a una velocidad de 1 mV/s a +/-10 mV con respecto a su  $E_{\text{corr}}$ , el cual corresponde al potencial en el cual la densidad de corriente de intercambio es 0 o muy cercana a 0.

Para el establecimiento del potencial de circuito abierto ( $E_{\text{CA}}$ ) se añadió electrolito a las piezas de área de 8.55 cm<sup>2</sup>, midiendo entonces el valor del  $E_{\text{CA}}$  con la celda descrita durante un intervalo de tiempo de estabilización de 50 min.

El procedimiento para la medición del  $E_{\text{CA}}$  sirvió también para poder determinar si el recubrimiento era o no poroso. Debido a que la normativa para evaluación de porosidad [69] indica el uso de vapores de dióxido de azufre, desafortunadamente, no se consiguió el equipo requerido para dichas pruebas. El comportamiento de los recubrimientos en contacto con NaClO-5% revela zonas donde hay presencia de productos de corrosión, siendo esto una primera aproximación al grado de porosidad que presentan los recubrimientos.

Una vez estabilizados los potenciales de circuito abierto en las diferentes piezas se realizaron pruebas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) con el equipo Gamry, realizando por triplicado cada una de las 9 combinaciones posibles del experimento (Tabla 2.3), siendo en total 27 evaluaciones de resistencia a la polarización.

Una vez realizadas las pruebas de resistencia a la polarización, las probetas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido en secciones superficiales y transversales. La finalidad de dicho análisis fue observar tanto el efecto de las variables de estudio sobre la morfología de los depósitos obtenidos, como el comportamiento del recubrimiento después de estar en contacto con el NaClO-5%.

## **2.6 Engrosamiento de recubrimiento de plata y promoción de AgCl**

R.M. Krishnan y col.[10], reportaron que una alternativa para disminuir la porosidad en depósitos de plata es aumentar el espesor del recubrimiento, no obstante en dicho trabajo no se evaluó su resistencia a la corrosión.

Con la finalidad de reducir la porosidad del recubrimiento, y de esta manera mejorar la resistencia a la corrosión, se realizaron depósitos con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  partiendo del mejor resultado de resistencia a la polarización. Asimismo, con base en la información del diagrama Eh-pH para la plata, se observó que el AgCl es un compuesto estable en contacto con el NaClO-5%. Por lo tanto, también se promovió la formación de AgCl en la superficie del recubrimiento con el fin de mejorar su desempeño.

La Figura 2.15 muestra la celda utilizada para promover la formación de AgCl en láminas plateadas. El área considerada fue 8.55  $\text{cm}^2$ , se utilizó un electrodo de acero inoxidable, HCl (0.1 M) y una fuente de poder externa.





*Figura 2.15: Celda para formación de AgCl en láminas plateadas.*

Para el aumento en el espesor se incrementó el tiempo de residencia de las láminas en el baño electrolítico de acuerdo con la Ec. 2.1. Para promover la formación de AgCl, se empleó un proceso electrolítico de reducción de cloruros por medio de polarización de la lámina en contacto con HCl (concentración 0.1M). Se empleó un voltaje de 9V y electrodos de acero inoxidable para la celda [70].

Finalmente se evaluó la porosidad mediante una variante de la norma ASTM B765-93 propuesta por Sobha Jayakrishnan y col. [71], usando papel filtro 40 empapado de solución de NaCl (50 g/l), polarizando con corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> durante 5 min. Se empleó ferricianuro de potasio en concentración de 10 g/L como solución de revelado de poros.

### **Capítulo 3. Resultados y discusión de los efectos de la densidad de corriente y la concentración de EDTA sobre la calidad de depósitos de plata en acero AISI-1075 y su resistencia anticorrosiva en NaClO-5%**

En este capítulo se presenta un estudio termodinámico del comportamiento de la plata en NaClO-5% basado en los diagramas de fracciones en equilibrio y de concentraciones calculados para dicho sistema. Se presentan y discuten los resultados de la caracterización de recubrimientos Cu, Zn,  $Zn_3(PO_4)_2$  depositados sobre el acero AISI-1075, y de recubrimientos con plata depositados sobre dichos sustratos. Se presentan y discuten los efectos de la densidad de corriente y del EDTA sobre la calidad de depósitos de Ag obtenidos sobre aceros AISI-1075 cobrizados. Los efectos de la rugosidad y la activación superficial en aceros cobrizados sobre la calidad del depósito de plata, también se discuten en este capítulo. Se presenta la evaluación anticorrosiva de dichos recubrimientos mediante pruebas electroquímicas de resistencia a la polarización, y se discuten las ventajas obtenidas sobre el desempeño de estos recubrimientos mediante incrementos en el espesor del plateado y la formación de AgCl. Finalmente, se establece la correlación entre los parámetros de estudio, la calidad de los depósitos, y la resistencia a la corrosión de aceros AISI-1075 cobrizados y recubiertos con Ag.

### 3.1 Comportamiento de la plata en NaClO

La Figura 3.1 muestra los valores de potencial vs t medidos en el sistema Ag-NaClO-5%. De acuerdo con esta figura, se observa un  $E_{CA} = -0.7$  mV vs electrodo de calomelanos saturado (ECS) después de 5 min de medición.

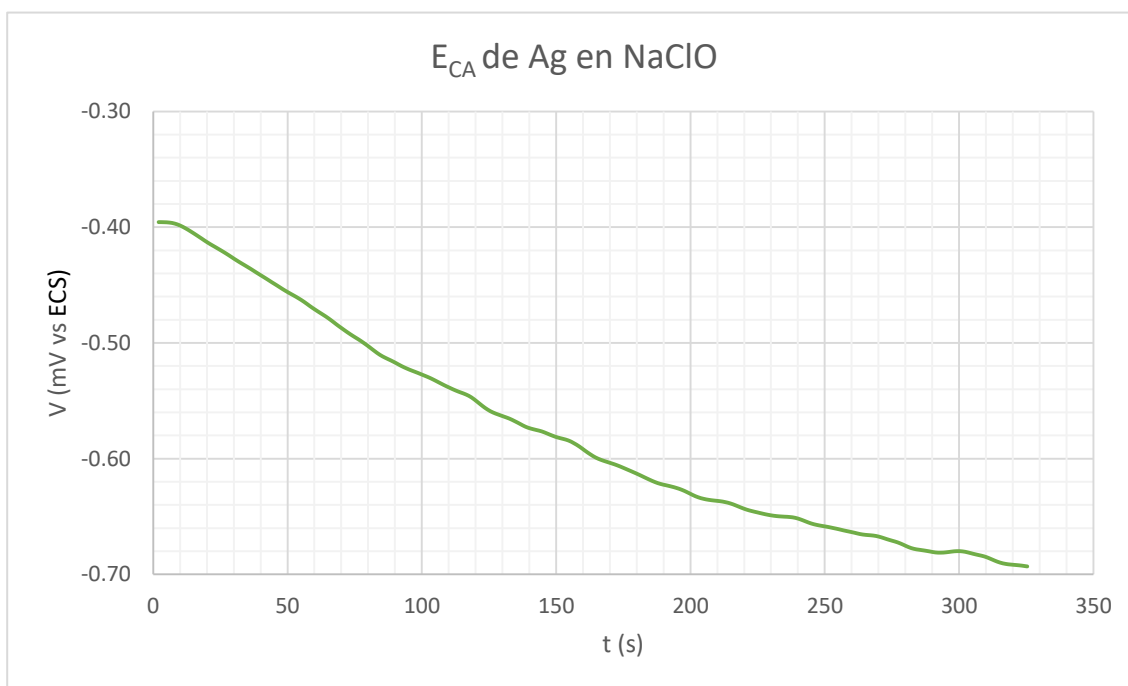


Figura 3.1: Gráfica de valores de potencial vs t medidos en el sistema Ag-NaClO-5%.

A partir de este valor y de acuerdo con el diagrama de Pourbaix, se puede esperar que para un pH de 12.8, la plata estará presente mayormente como cloruro de plata (AgCl). No obstante, esta información no es suficiente para poder predecir el comportamiento de la plata, ya que podría disolverse en el medio formando iones de plata ( $Ag^+$ ) o bien cloruros de plata (AgCl) en proporción igual o menor al contenido de plata presente en el sistema. Para esto, se obtuvieron los diagramas de fracciones en equilibrio y diagrama de concentraciones para la plata en NaClO al 5%, Figura 3.2 y Figura 3.3, respectivamente.

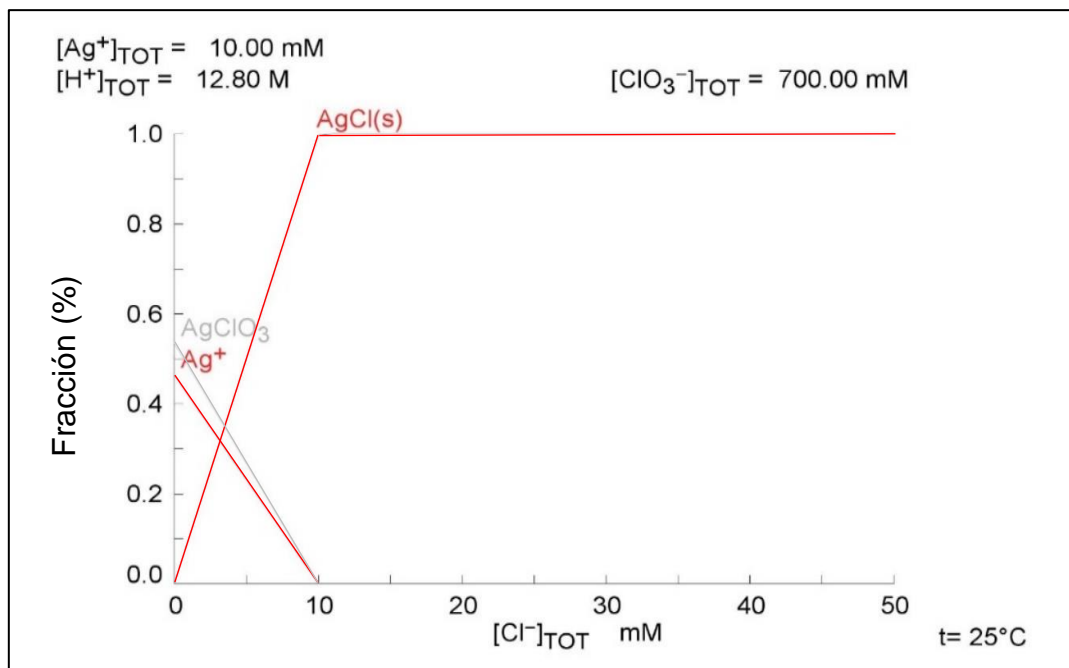


Figura 3.2: Diagrama de fracciones en equilibrio para la plata en NaClO-5%.

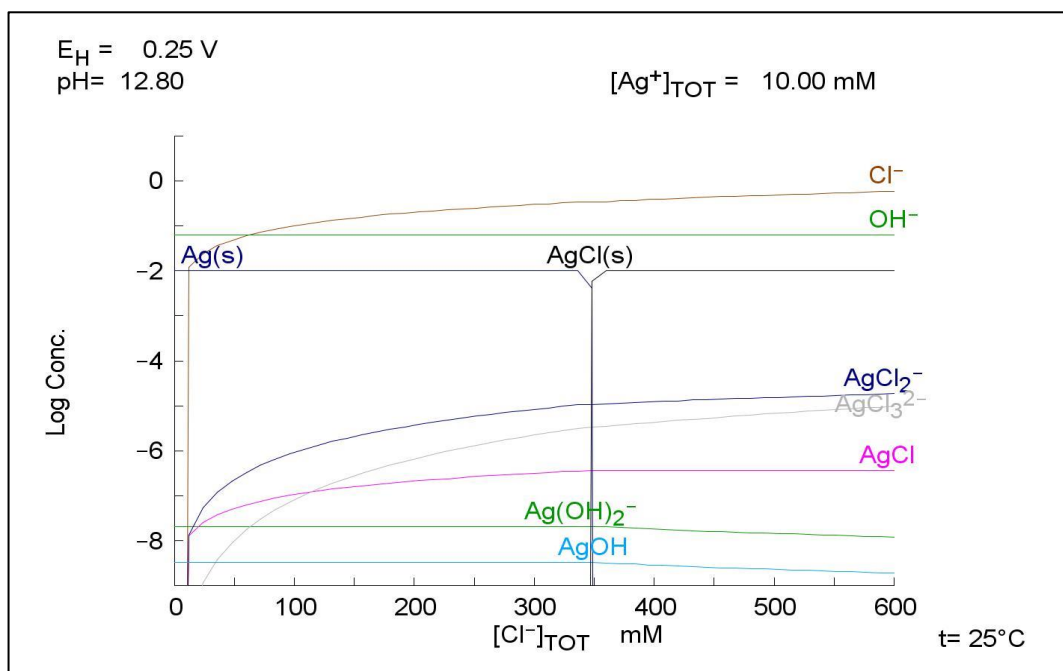


Figura 3.3: Diagrama de concentraciones para la plata en NaClO-5%.

En parte superior de la Figura 3.2 se indican las concentraciones de los principales iones presentes; de acuerdo a esta figura, los iones clorato ( $\text{ClO}_3^-$ ) estarán disueltos en el medio (de acuerdo con la línea gris), y la plata en presencia de NaClO-5% tenderá a formar AgCl. Este último precipitará en la superficie de la plata, considerando las bajas concentraciones de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) libres presentes en el hipoclorito [72].

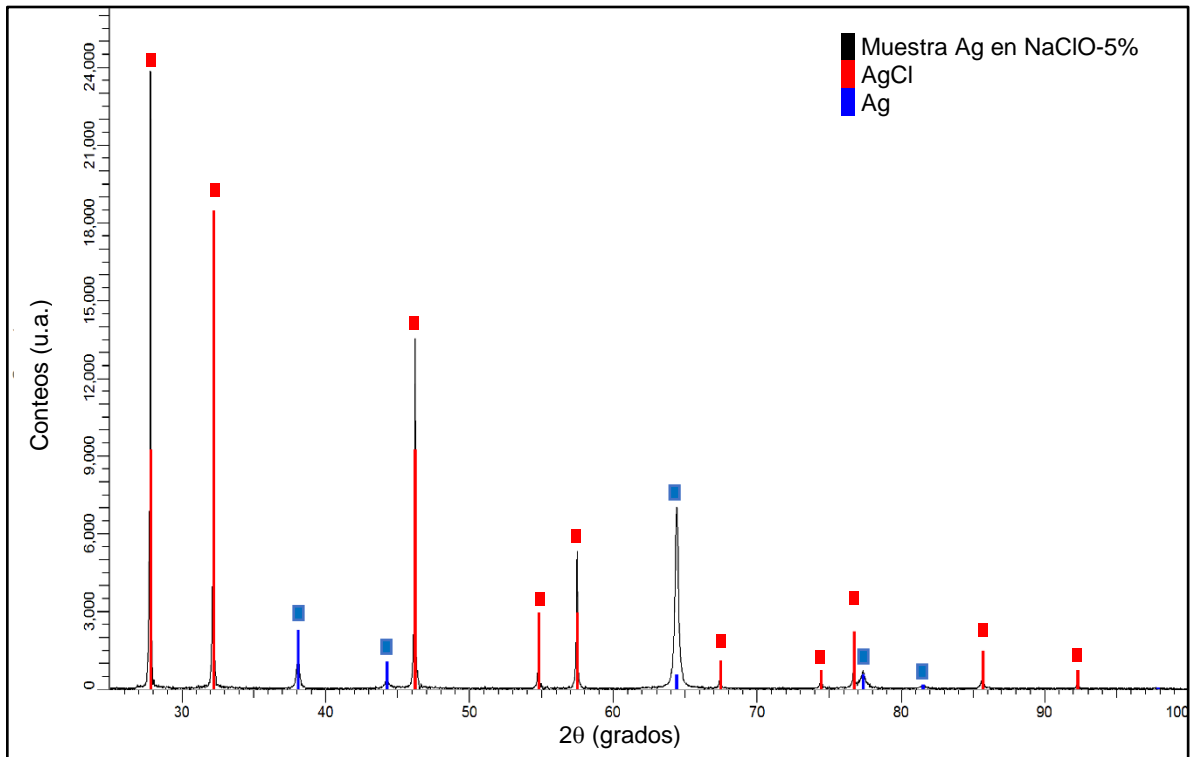
Con base en el diagrama de la Figura 3.3, el AgCl será inerte en el medio ya que éste no formará otro compuesto. Tampoco se solubilizará en el medio considerando el valor del producto de solubilidad del cloruro de plata ( $K_{ps}=1.8 \times 10^{-10}$ ) [14]. En este diagrama se observa que, aun cuando los radicales oxidrilos ( $\text{OH}^-$ ) libres pueden reaccionar formando hidróxidos de plata ( $\text{AgOH}$  y  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$ ), la tendencia principal será la formación de AgCl debido a la electronegatividad de los cloruros libres. La concentración de AgCl será aproximadamente igual a la cantidad de plata presente como iones, y solo una milésima o menos se formará a los compuestos iónicos  $\text{AgCl}_2^-$  y  $\text{AgCl}_3^{2-}$ . Lo anterior, considerando que el equivalente de concentración es igual al logaritmo inverso de su valor observado en la Figura 3.3, teniendo así las concentraciones de los compuestos a partir de la fórmula:

$$[C] = 10^{\text{Log}[c]} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Donde  $[C]$  representa la concentración en escala molar, y el superíndice  $[c]$  representa los valores de la concentración graficados en la Figura 3.3.

Siendo entonces los valores de las concentraciones de la Figura 3.3;  $[\text{AgCl}_{(s)}]=10 \text{ mM}$ ,  $[\text{AgCl}_2^-]=0.01 \text{ mM}$ ,  $[\text{AgCl}_3^{2-}]=0.0063 \text{ mM}$  y  $[\text{AgCl}_{(\text{disuelto})}]=1 \times 10^{-7} \text{ mM}$ .

La Figura 3.4 muestra un patrón de difracción de Rayos-X correspondiente a los productos de reacción en la superficie de la plata, la cual fue pulida e inmersa en NaClO-5%.



*Figura 3.4: Patrón de difracción de Rayos-X obtenido en la superficie de la pieza de plata sumergida en NaClO al 5%.*

Como se puede observar, el AgCl es la fase mayoritaria obtenida de la inmersión de la plata en NaClO-5% (pH=12.8), lo cual es consistente con la fase esperada de acuerdo con el diagrama Eh-pH con el  $E_{CA}$  correspondiente, y con el diagrama de concentraciones mostrado en la Figura 3.3.

Con base en la información presentada se tiene evidencia suficiente para comprobar la hipótesis acerca de la estabilidad de la plata en contacto con una solución de NaClO-5%.

### **3.2 Espesores y adherencia de recubrimientos obtenidos sobre acero AISI-1075**

Para mejorar la resistencia a la corrosión del material base es necesario lograr buena adherencia tanto de los sustratos intermedios con el acero base, como de la plata con los sustratos intermedios; además, se requiere que el depósito de plata tenga la menor porosidad. Si la adherencia es baja, es muy posible que el

recubrimiento presente el problema de delaminación cuando la pieza sea sometida a esfuerzos de fatiga. Debido a esto es importante hacer una correcta evaluación de la adherencia en los sistemas mencionados. Adicionalmente, es importante lograr un recubrimiento de espesor uniforme para optimizar su desempeño.

### 3.2.1 Espesor y composición de sustratos de Cu, Zn y Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sobre acero AISI-1075

Los espesores de los sustratos intermedios sobre acero AISI-1075 se muestran en la Tabla 3.1, valores promedio obtenidos a partir de 100 mediciones.

*Tabla 3.1: Espesores de sustratos intermedios obtenidos con el medidor de revestimientos por ultrasonido Elcometer 355.*

	Cu (μm)	Zn (μm)	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (μm)
Media	7.7	10.0	18.7
Mínimo	4.6	5.4	8.6
Máximo	12.1	15.2	27.2
Rango	7.5	9.8	18.6
σ	1.3	1.8	3.6

De acuerdo con los resultados obtenidos y la normativa de espesores para los recubrimientos, se tiene que los tres se encuentran dentro de sus valores deseados (Cu > 5μm [45], Zn > 10μm [46], Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entre 10 μm y 20 μm [47]). Sin embargo, el recubrimiento que presenta una menor desviación estándar es el de cobre, lo cual sugiere una mayor homogeneidad en la capa de recubrimiento.

La Figura 3.5 muestra la sección transversal de acero AISI-1075 recubierto con Cu. Como se puede observar, el recubrimiento es homogéneo a lo largo de la superficie. La Figura 3.6 muestra un mapeo de composición elemental obtenido en el acero cobrizado. Se observa una capa uniforme de Cu en la superficie del acero, además es evidente que el acero AISI-1075 empleado como material base, presenta poros en y cerca de la superficie (Figura 3.5 y Figura 3.6).

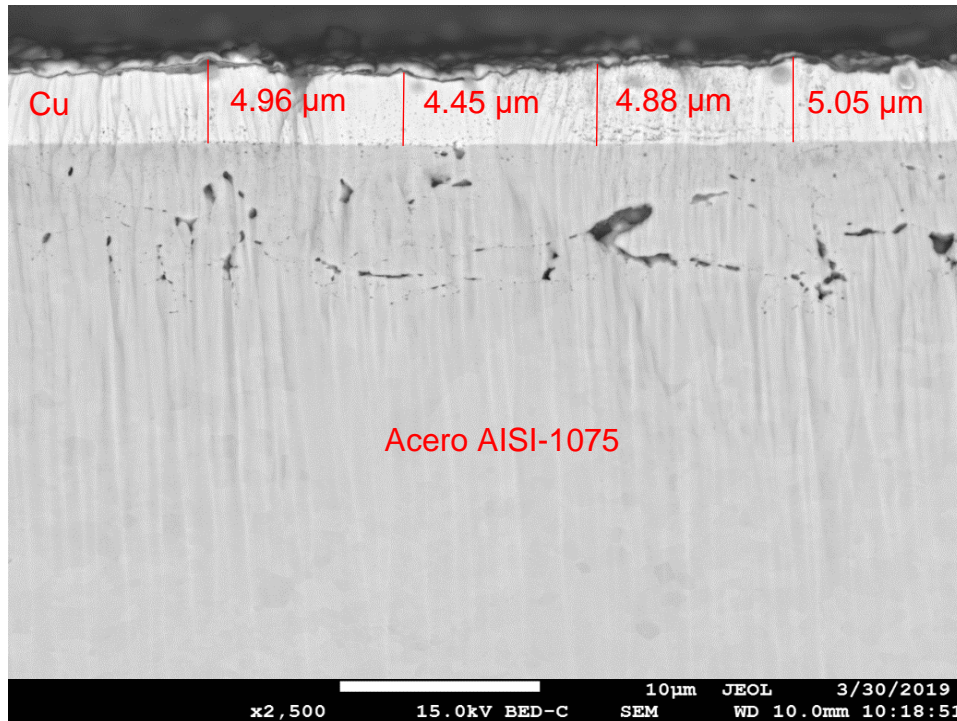


Figura 3.5: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra un corte transversal del acero AISI-1075 recubierto con Cu.

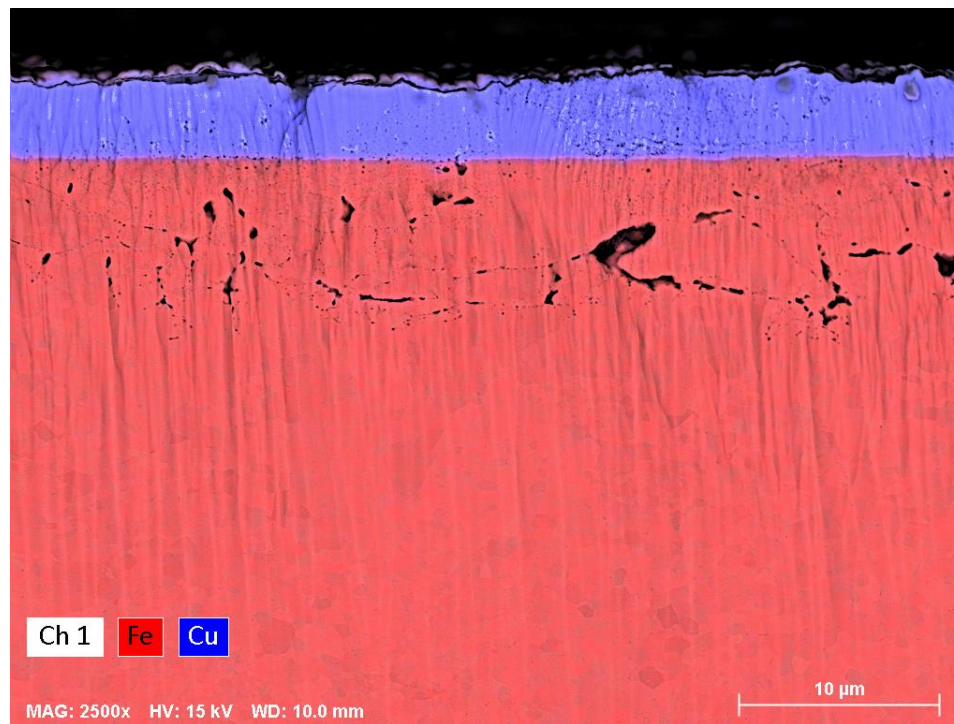
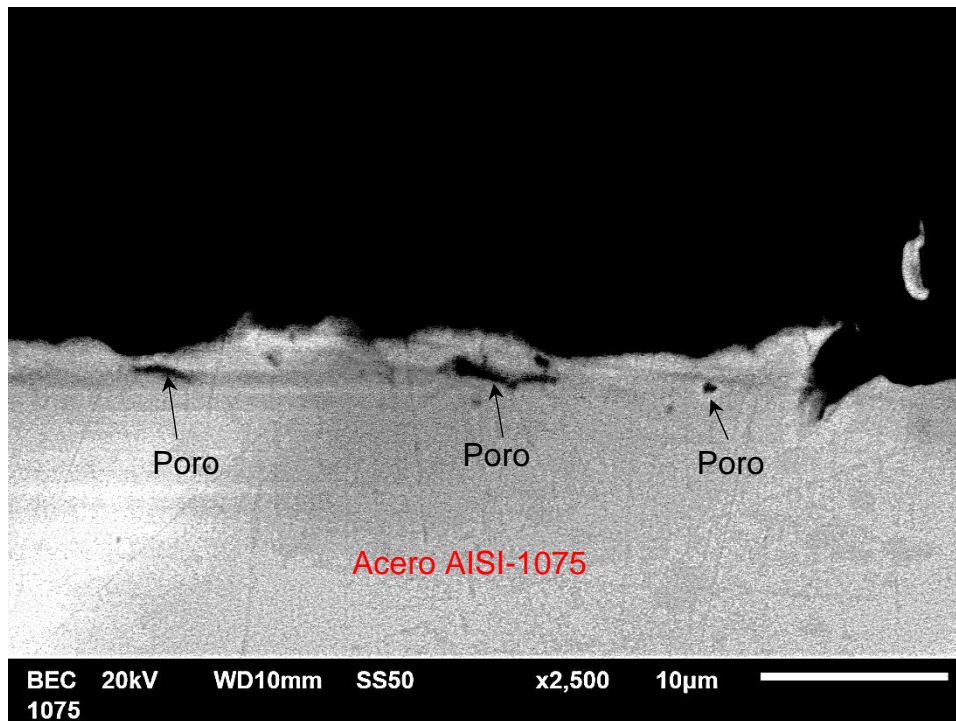


Figura 3.6: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con Cu.



Los poros están presentes antes de que el acero se recubra, como se muestra en la Figura 3.7, la lámina en condición de llegada exhibe la presencia de poros debajo de la superficie. La presencia de estos poros en el acero puede estar relacionada con la presencia de inclusiones, las cuales durante la preparación de la muestra pueden ser arrancadas dejando dichos huecos [73].

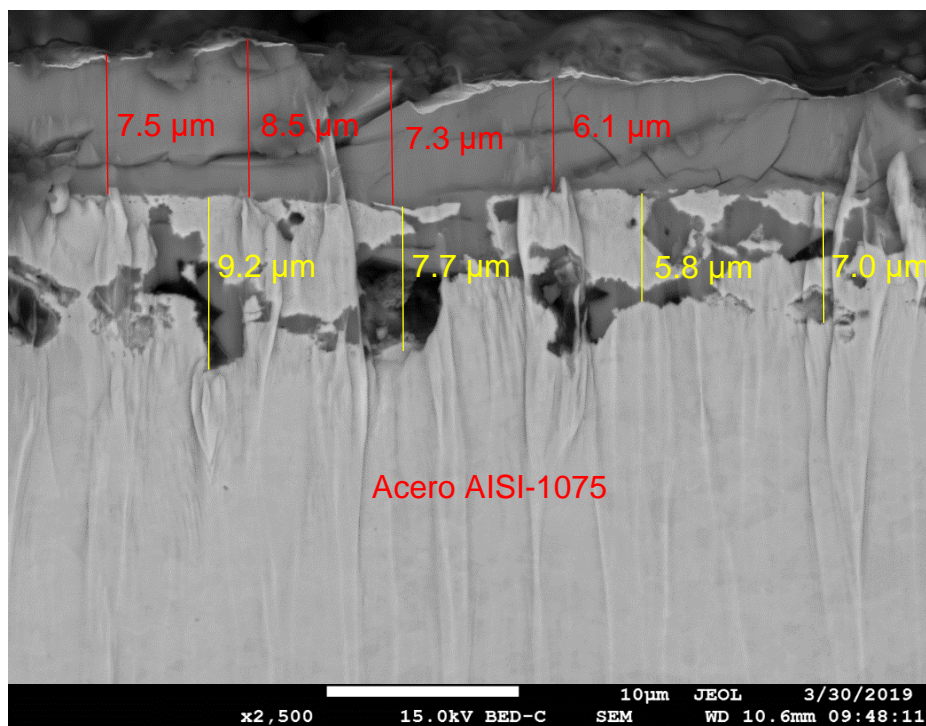


*Figura 3.7: Sección transversal de lámina de acero AISI-1075 con presencia de poros.*

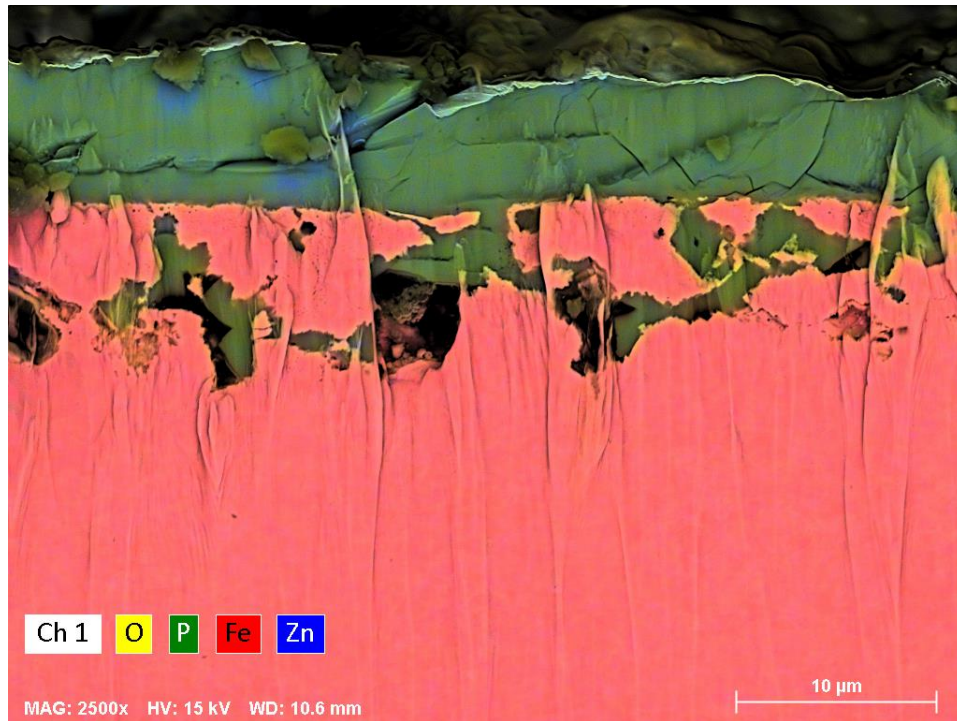
Con base en la norma de recubrimientos de fosfato [47], el espesor de dicho recubrimiento puede evaluarse por pérdida de peso o bien mediante la medición del espesor en un corte transversal en la pieza recubierta, por ello las imágenes de MEB mostradas a continuación sirven para cotejar los datos medidos con el equipo Elcometer 355 empleado en primera instancia.

El espesor de la capa del fosfatado fue de alrededor de  $7.35\ \mu\text{m}$  (líneas rojas en la Figura 3.8), asimismo el espesor de la región porosa medido desde la superficie del acero y hacia el interior del mismo, fue de aproximadamente  $7.42\ \mu\text{m}$  (líneas amarillas en la Figura 3.8), siendo el espesor total de ambas zonas de alrededor de  $14.77\ \mu\text{m}$ . El espesor medido por inducción magnética fué de  $18.7\ \mu\text{m}$  (Tabla 3.1), lo cual representa una buena aproximación.

La Figura 3.9 muestra el mapeo elemental obtenido en el acero AISI-1075 fosfatado, se observa una capa que contiene P, O y Zn en la superficie del acero, lo cual se relaciona con la formación del fosfato de zinc. Es claro que los cristales de fosfatado también se forman en las cavidades presentes cerca de la superficie del acero.



*Figura 3.8: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra la sección transversal del acero AISI-1075 con recubrimiento de fosfato de zinc.*



*Figura 3.9: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con fosfato de zinc.*

3.10), la cual aún y cuando es más baja que la media obtenida con el medidor de espesores Elcometer (10  $\mu\text{m}$ ), solo corresponde a la sección de una lámina y no a la muestra de 100 zonas medidas, por lo que puede considerarse que el espécimen analizado fue una muestra que tuvo un bajo espesor en dicha zona.

Como se observa en la Tabla 3.1 el valor mínimo de las 100 mediciones fue de 5.4  $\mu\text{m}$ , por lo que el valor de 6.25  $\mu\text{m}$  está dentro de los valores medidos con el equipo Elcometer 355 (5.4  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ ). Los resultados del mapeo elemental corroboran la presencia de zinc en la superficie de la lámina de acero (Figura 3.11).



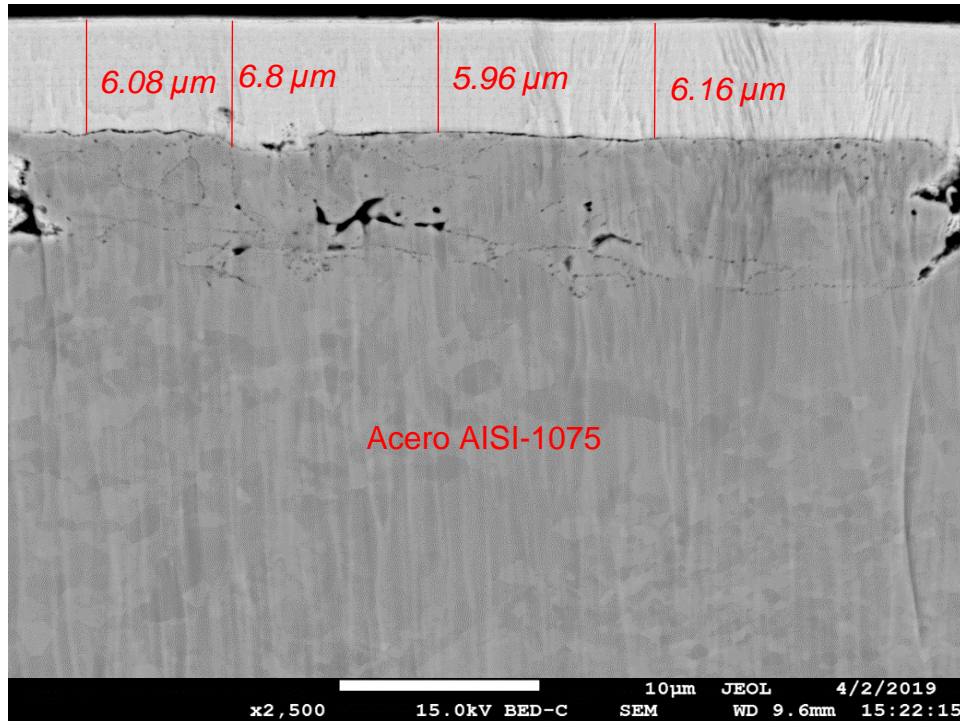


Figura 3.10: Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de barrido que muestra la sección transversal del acero AISI-1075 con recubrimiento de Zn.



Figura 3.11: Mapeo de composición elemental obtenido mediante MEB-EDS en el acero AISI-1075 recubierto con zinc.

### 3.2.2 Adherencia en sustratos intermedios

Los resultados de la evaluación de adherencia con cinta obtenidos en los sustratos intermedios se muestran en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resultados de la prueba de adherencia por rayado [52].

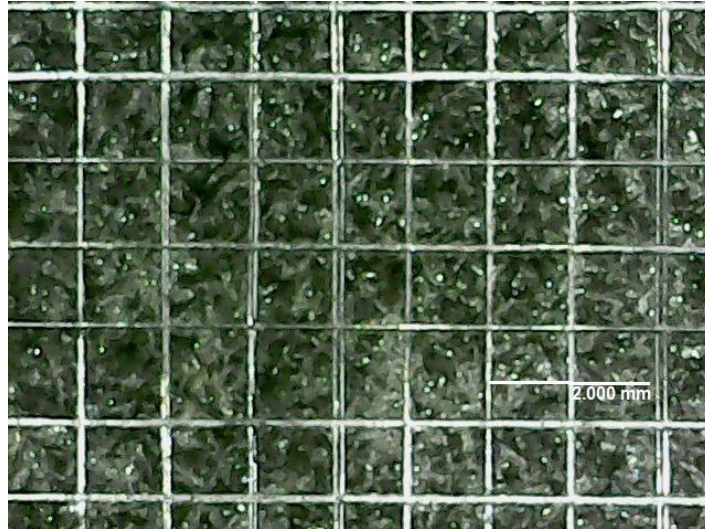
Prueba de adherencia por rayado											
Tratamiento	Muestra	1			2			3			Promedio
	Zona	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	
Cobrizado		5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Fosfatado al zinc		5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B
Cincado		5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B	5B

Estos resultados muestran que los tres sustratos presentan buena adherencia (óptima). Los recubrimientos presentados en Figura 3.12, Figura 3.13 y Figura 3.14 se caracterizan por la ausencia de desprendimiento después de la prueba de rayado, encontrándose los 3 en clasificación 5B de la norma ASTM D3359 [52].



Figura 3.12: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con cobre. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm.





*Figura 3.13: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con fosfato de zinc. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm.*



*Figura 3.14: Prueba de adherencia por rayado en láminas de acero AISI-1075 recubiertas con zinc. Cuadrículas de 1 mm x 1 mm.*

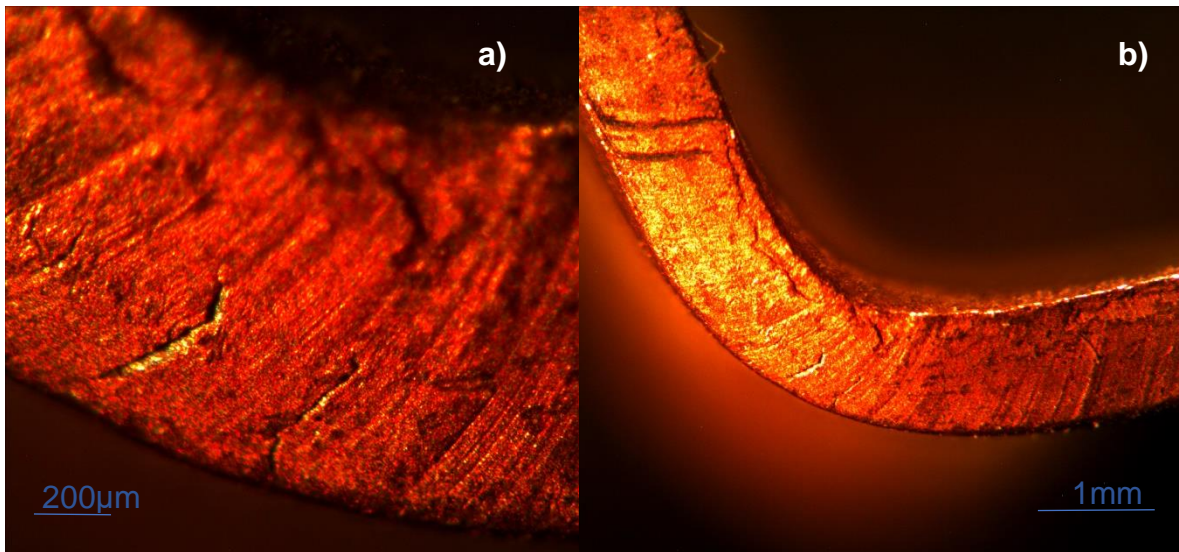
Al no presentar desprendimiento ninguno de los sustratos, se realizó la evaluación cualitativa de adherencia por medio de doblez con base en la norma ASTM B571 [51]. Se estableció que, en caso de que el recubrimiento presentara fractura en alguna zona el resultado sería negativo en esta evaluación.

Los resultados de la Tabla 3.3, muestran que los tres sustratos intermedios presentan fractura al ser evaluados a 90°. Como se observa en las Figura 3.15, Figura 3.16 y Figura 3.17, incluso el material base presentó fracturas durante la prueba de doblez a 90°, lo cual no es aceptable de acuerdo a lo establecido en la norma mencionada.

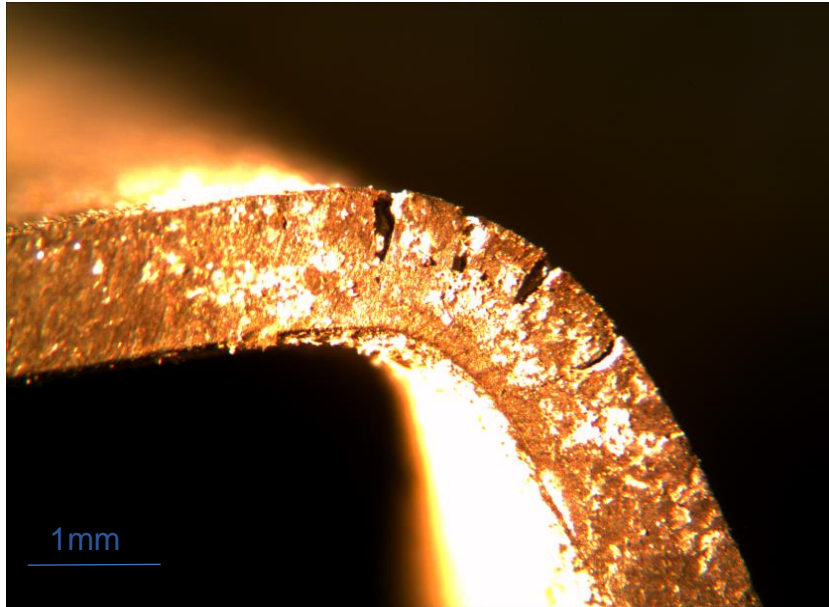
*Tabla 3.3: Resultados de prueba de adherencia por doblez a 90°.*

Prueba de adherencia por doblez a 90°										
Tratamiento	Muestra	1				2				Promedio
	Zona	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	
Cobrizado		NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
Fosfatado		NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG
Cincado		NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG

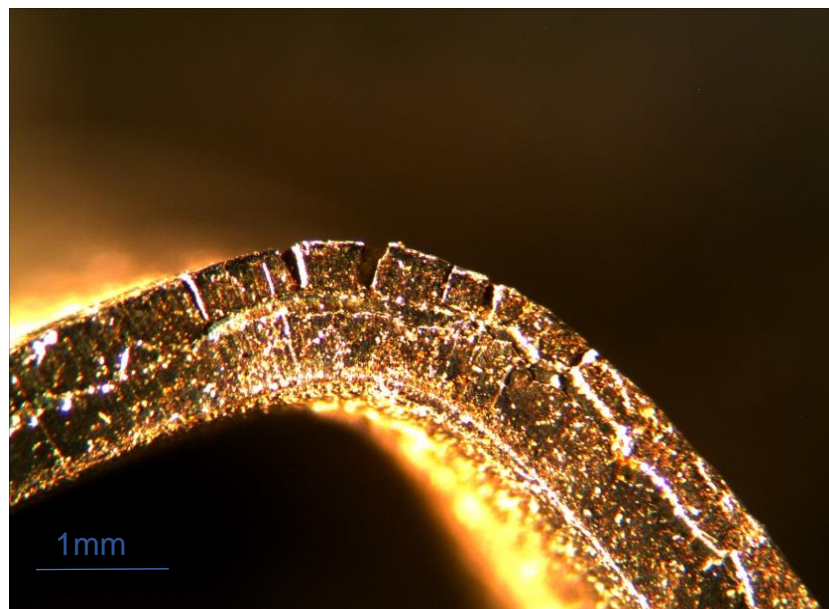
OK=aceptado NG=fracturado



*Figura 3.15: Imágenes obtenidas en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Cu doblada a 90°. Imagen adquirida con objetivo de: a) 50x y b) 15x.*



*Figura 3.16: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con  $Zn_3(PO_4)_2$  doblada a  $90^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x.*



*Figura 3.17: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Zn doblada a  $90^\circ$ . Imagen adquirida con objetivo de 15x.*



Debido a que los resultados no son aceptables en ninguno de los casos para la prueba de doblez y todos fueron aceptables en la prueba de rayado, se optó por evaluar el recubrimiento según lo estipulado en la normativa de los resortes [53], la cual especifica que la evaluación de la resistencia de los recubrimientos debe realizarse considerando las condiciones de operación. En este caso se realizó el cálculo del ángulo total de deflexión que debe soportar el material durante la operación (ver anexo Ec. A.2). El cálculo del ángulo total de deflexión se realizó con una muestra de 10 resortes, los resultados de dicha prueba se muestran en la Tabla 3.4.

*Tabla 3.4: Mediciones de longitudes y apertura entre espiras de resorte recubierto con pintura epóxica de dos capas.*

<i>Resorte</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>media</i>
<b><i>Longitud libre</i></b>	66.55	65.19	65.25	65.29	65.28	65.34	65.29	65.17	64.93	64.28	<b>65.27</b>
<b><i>Luz 1</i></b>	17.12	14.12	14.04	13.24	16.68	13.94	16.30	13.32	15.06	14.35	<b>14.24</b>
<b><i>Luz 2</i></b>	19.24	19.50	21.42	20.03	20.84	20.68	20.23	21.42	19.73	20.43	<b>20.33</b>
<b><i>Luz 3</i></b>	14.15	16.30	14.59	16.78	12.01	12.38	12.95	14.75	14.51	14.58	<b>14.55</b>
<b><i>Media</i></b>	16.84	16.64	16.68	16.68	16.51	15.67	16.49	16.50	16.43	16.45	<b>16.49</b>
<b><i>Long. prueba</i></b>	36.55	35.19	35.25	35.29	35.28	35.34	35.29	35.17	34.93	34.28	<b>35.27</b>
<b><i>Carga (kg)</i></b>	8.90	9.50	9.40	9.30	9.95	9.50	10.00	9.40	10.07	9.50	<b>9.50</b>
<b><i>Luz 1 prueba</i></b>	5.83	5.37	4.80	4.10	6.68	4.84	6.38	6.24	4.00	4.48	<b>5.11</b>
<b><i>Luz 2 prueba</i></b>	9.96	10.83	12.80	10.98	11.72	12.67	11.11	11.00	12.29	11.04	<b>11.08</b>
<b><i>Luz 3 prueba</i></b>	6.99	6.10	5.54	7.24	4.15	5.73	4.74	4.70	5.66	5.08	<b>5.60</b>
<b><i>Media</i></b>	7.59	7.43	7.71	7.44	7.52	7.75	7.41	7.31	7.32	6.87	<b>7.44</b>

El término “Luz” representa el espacio entre espiras, la longitud libre es la longitud total de la pieza sin ser trabajada y la longitud de prueba es la longitud del resorte con una carga de 9.5kg. Con los datos de la Tabla 3.4 y con la Ec. A.2 se tiene que:

$$\theta_{deflexión} = 2\alpha_{con\ carga} - 2\alpha_{sin\ carga} = 30.26^\circ - 16.24^\circ \approx 14^\circ$$

Siendo entonces la diferencia en el ángulo  $14^\circ$ . Las mediciones de la Tabla 3.4 también fueron útiles para el cálculo de la fuerza neta realizada por cada pieza,

teniendo entonces un área de contacto de 154.19 mm<sup>2</sup> (obtenidos por la diferencia de áreas de diámetro exterior y menor y una carga media de 93.587kg).

Partiendo de la fórmula general del esfuerzo, el esfuerzo máximo en servicio será:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{93.587kg_f}{154.19mm^2} = 0.607 kg_f/mm^2 = 5.95MPa \quad (\text{Ec. 3.2})$$

El valor del esfuerzo máximo obtenido sugiere que el esfuerzo que experimentará la pieza recubierta producirá una deformación elástica tanto en un AISI-302 como un AISI-1075 (ver anexo).

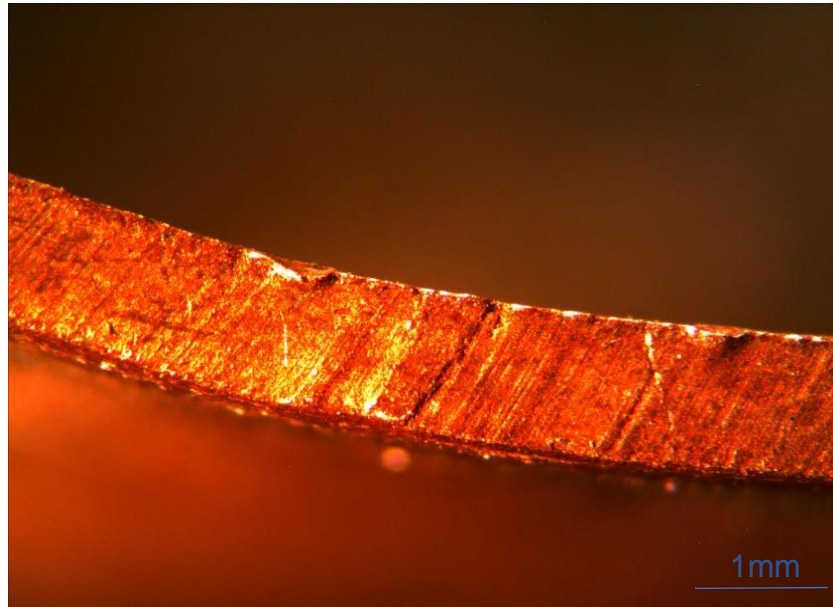
La Tabla 3.5 muestra los resultados de la prueba de adherencia obtenidos mediante la prueba de doblez a 14°. Los resultados de esta tabla indican que ninguno de los tres sustratos presenta fractura, tal como se muestra en la Figura 3.18, Figura 3.19 y Figura 3.20.

*Tabla 3.5: Resultados de prueba de adherencia por doblez a 14°.*

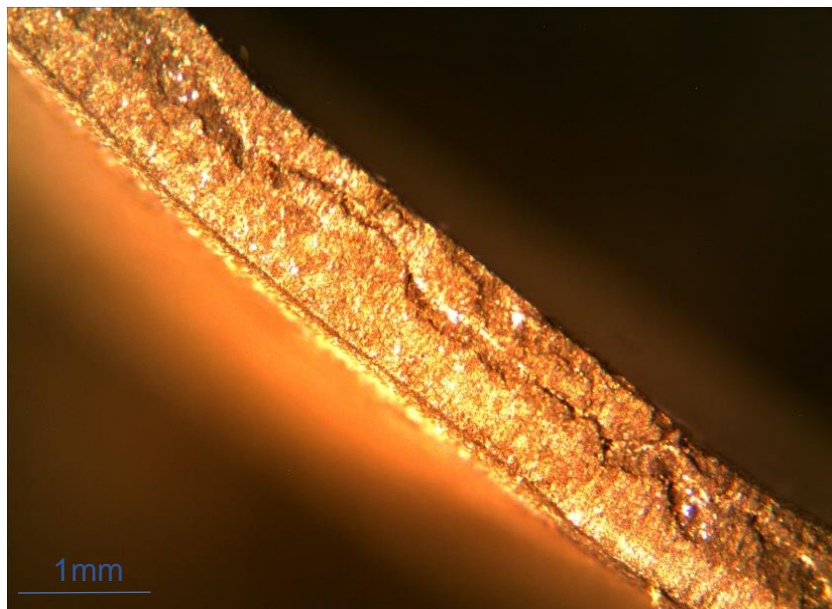
Prueba de adherencia por doblez a 14°										
Tratamiento	Muestra	1				2				Promedio
	Zona	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	2.4	
Cobrizado		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Fosfatado al zinc		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Cincado		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

OK=aceptado NG=fracturado

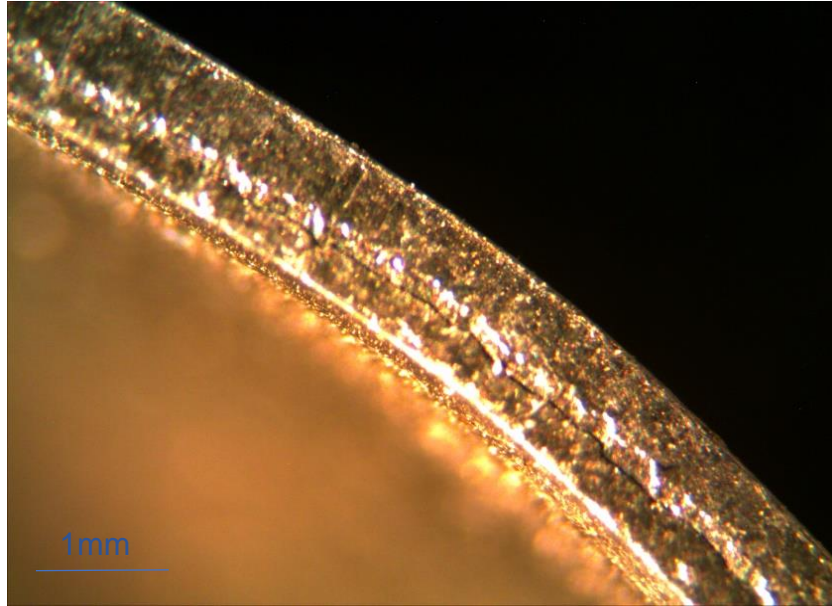
De acuerdo con los resultados de la Tabla 3.2, la Tabla 3.5, y de la observación del recubrimiento en las pruebas de rayado y de doblez a 14°, se puede concluir que todos los recubrimientos fueron óptimos en cuanto a su adherencia con el material base. Por lo tanto, para seleccionar el recubrimiento óptimo para el depósito de plata se considerará la calidad del depósito en un baño de tiosulfatos



*Figura 3.18: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Cu doblada a 14°. Imagen adquirida con objetivo de 15x.*



*Figura 3.19: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con  $Zn_3(PO_4)_2$  doblada a 14°. Imagen adquirida con objetivo de 15x.*



*Figura 3.20: Imagen obtenida en microscopio estereoscópico en lámina de acero AISI-1075 recubierta con Zn doblada a 14°. Imagen adquirida con objetivo de 15x.*

### **3.3 Calidad de depósito de plata sobre sustratos intermedios**

#### ***3.3.1 Adherencia de depósitos de plata sobre sustratos intermedios y caracterización de precipitados formados en el baño (experimento 1).***

En los tres casos del experimento 1.1 (ver sección 2.3.1), con corriente de 100 mA durante 10min, se obtienen recubrimientos de color opaco. La Figura 3.21, Figura 3.22 y Figura 3.23, muestran imágenes obtenidas en el microscopio estereoscópico en muestras en las que se realizaron las pruebas de adherencia.

En las tres evaluaciones se tiene un recubrimiento pobre en las superficies, siendo del tipo 1B para el cobre (Figura 3.21) y el zinc (Figura 3.22), y 0B (adherencia casi nula) (Figura 3.23), para el caso de muestras con fosfato de acuerdo al método B de la norma ASTM 3359 [52].



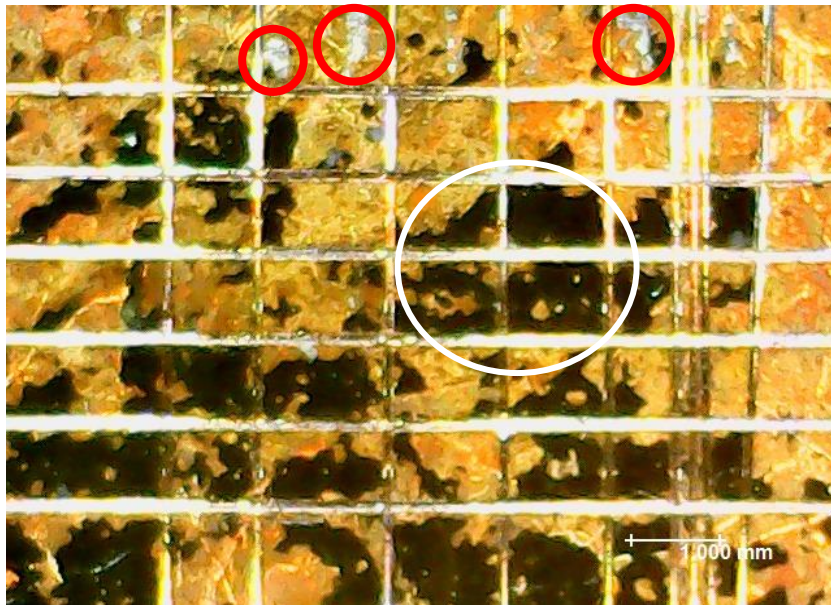


Figura 3.21: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-5% (experimento 1.1).



Figura 3.22: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cincado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 1.1).



*Figura 3.23: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 fosfatado y con recubrimiento de Ag, activada con NaOH-5% (experimento 1.1).*

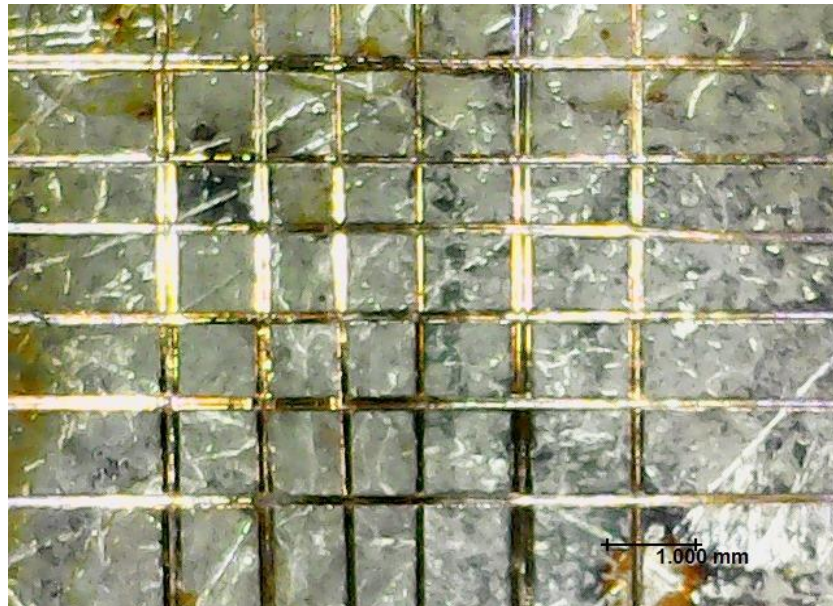
La mayor parte del depósito de plata obtenido sobre láminas de acero cobrizadas y cincadas es de color negro opaco (círculos blancos en Figura 3.21 y Figura 3.22), depósito no esperado ya que el color característico de la plata es un plateado brillante o blanquecino. Sin embargo, es importante mencionar que en algunas regiones se observa plata depositada con dicha coloración (círculos rojos en Figura 3.21).

Es importante mencionar que durante las pruebas de deposición de plata sobre zinc y fosfato, se formaron precipitados oscuros. Este comportamiento no se presentó al recubrir con plata las láminas de cobre; en dicho caso, la solución en el baño se mantuvo en su coloración normal. La formación de precipitados en procesos industriales requiere un balanceo constante del baño, lo cual representa un inconveniente desde el punto de vista económico y productivo.

Durante la primera experimentación, se observó también que sólo el cobre presenta un depósito de plata al ser sumergido en la solución sin agregar polarización en la celda. Para evaluar su adherencia mediante este método de deposición se sumergió la lámina durante 1 min en el baño de tiosulfatos.



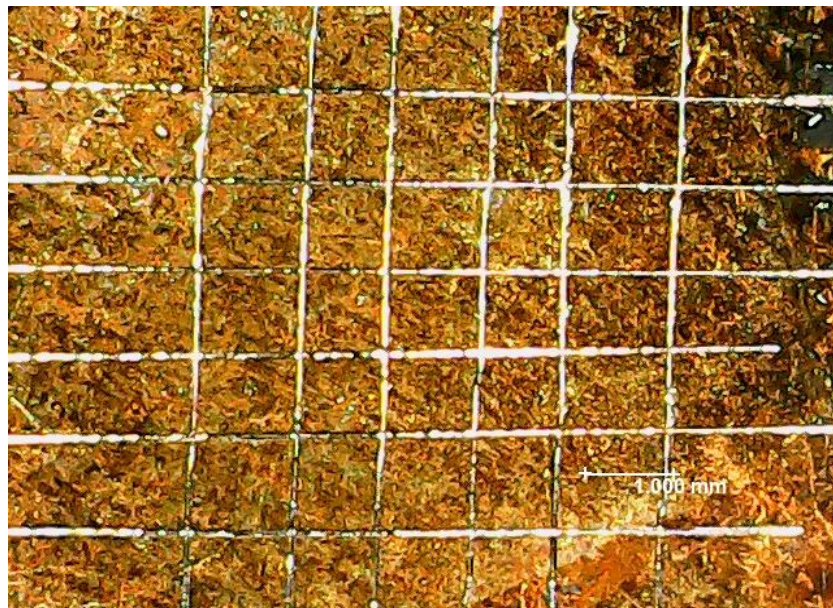
La adherencia es mejor que en las demás pruebas como se muestra en la Figura 3.24, pero al no llevarse a cabo la electrólisis, este tipo de depósito descompensará el baño (respecto a la concentración de iones de plata), ya que la polarización de la celda hace que el ánodo de plata se disuelva en la solución y su concentración se mantenga estable a lo largo de su tiempo de funcionamiento. Los resultados obtenidos dieron la pauta para realizar el experimento 1.2, ya que el color negro del recubrimiento está relacionado con una deposición rápida. Además, el recubrimiento logrado auto catalíticamente permite inferir que el cobre es un buen sustrato por su afinidad electrónica [74].



*Figura 3.24: Prueba de adherencia en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata auto catalítico, activada con  $H_2SO_4$ -5%.*

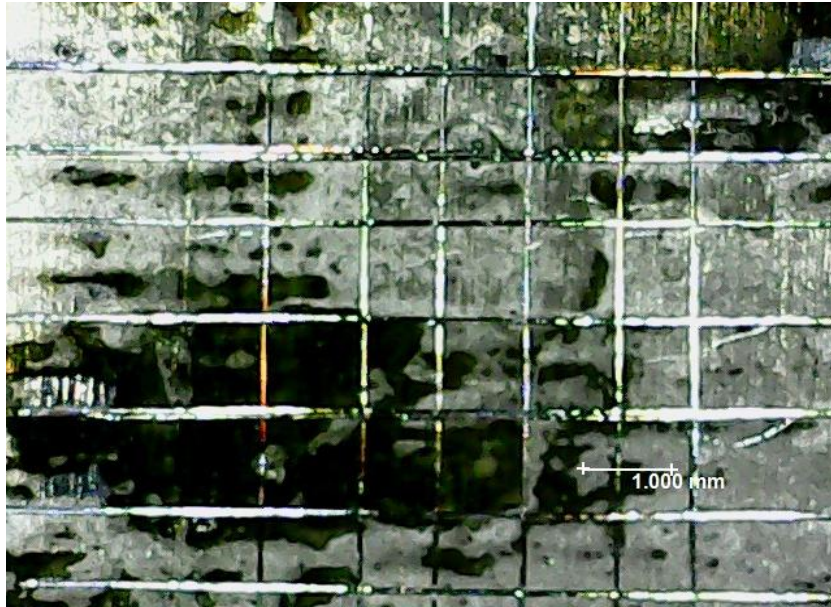
En el experimento 1.2 (ver sección 2.4.1), con corriente aplicada de 30 mA durante 30 min, la coloración del depósito también fue oscura en los tres sustratos. Durante las pruebas de deposición de plata sobre zinc también se formaron precipitados de color negro obscuro, contaminando el baño, a tiempos de deposición posteriores a 20 min.

La adherencia de la plata en el recubrimiento fosfatado también fue muy pobre, y de igual manera se formaron precipitados en el baño. Los resultados de las pruebas de adherencia realizadas en el experimento 1.2 se muestran en la Figura 3.25, Figura 3.26 y Figura 3.27. El depósito de plata en la lámina con cobre es nulo, solo hay un cambio en la coloración del cobre, pero no hay evidencia de plata depositada (Figura 3.25). En la lámina con zinc se observa una ligera adherencia de plata siendo considerada como de tipo 1B (Figura 3.26). El depósito de plata en muestras de acero fosfatadas también fue nulo por lo que se no se realizaron pruebas a menor corriente (Figura 3.27).

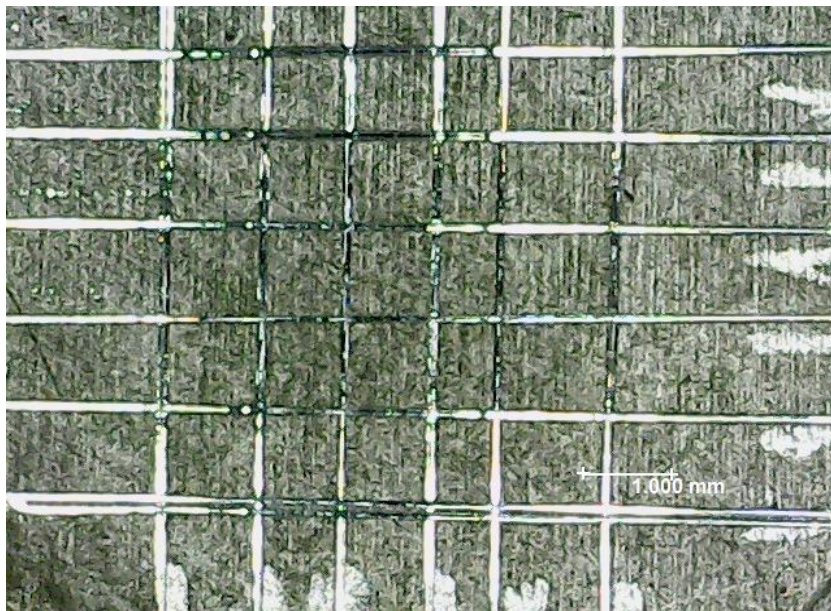


*Figura 3.25: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con  $H_2SO_4$ -5% (experimento 1.2).*





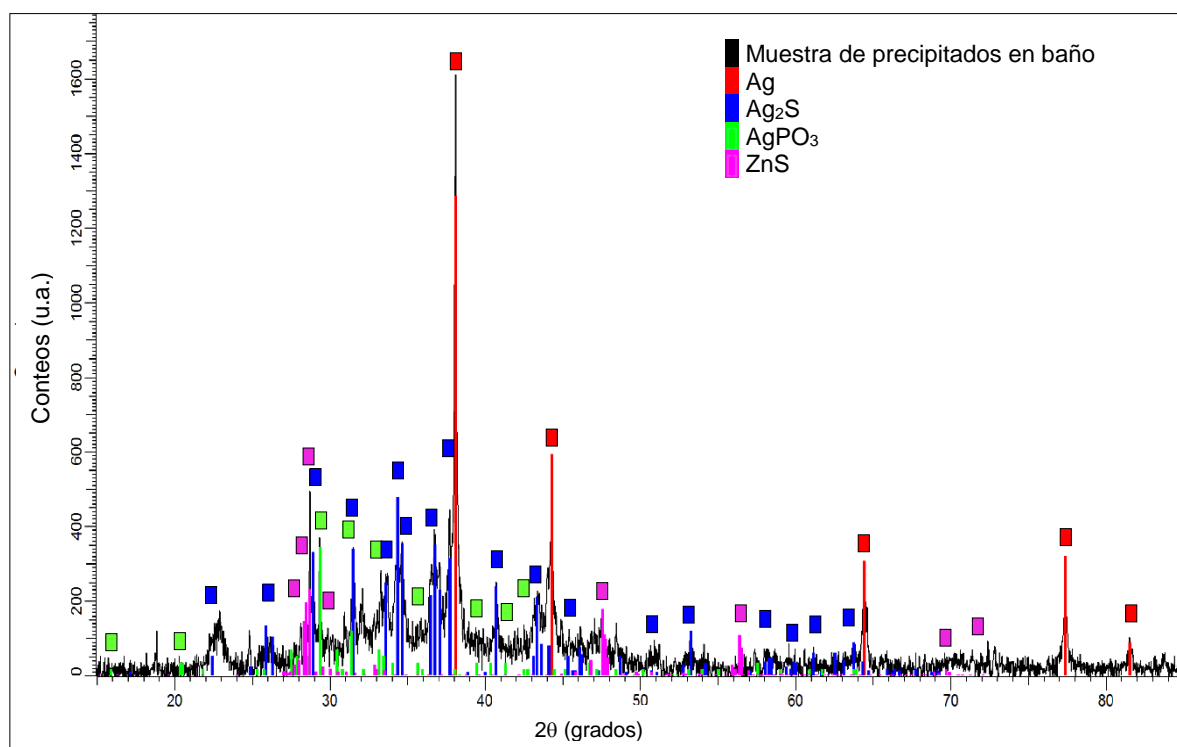
*Figura 3.26: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cincado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 1.2).*



*Figura 3.27: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 fosfatado y con recubrimiento de Ag, activada con NaOH-5% (experimento 1.2).*

En los experimentos uno y dos todas las pruebas fueron rechazadas, pero al tener resultados de buena adherencia auto catalítica en la lámina de cobre, se decidió descartar los sustratos de fosfato y zinc por las siguientes razones: *i) el depósito fue mínimo o casi nulo y ii) los dos sustratos forman precipitados en la solución al comenzar la electrólisis.*

Los precipitados presentes en el baño del experimento 1.1 en muestras fosfatadas y cincadas, fueron filtrados de la solución con papel filtro 5 y analizados mediante DRX, utilizando 1.1 g de muestra para el análisis. La Figura 3.28 muestra el patrón de difracción de rayos-X correspondiente a dichos precipitados. Como se puede observar, los precipitados del baño identificados por dicha técnica son: sulfuro de plata ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), fosfato de plata ( $\text{AgPO}_3$ ), sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ) y plata precipitada ( $\text{Ag}$ ). Estos resultados sugieren que la plata reacciona con el baño de tiosulfatos y con los sustratos de Zn y  $\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_3$ , promoviendo la formación de dichos precipitados.



*Figura 3.28: Patrón de difracción de rayos-X correspondiente a los precipitados formados en el baño de tiosulfatos.*

La Figura 3.29 muestra los resultados de las pruebas de adherencia de depósitos de plata sobre láminas de acero AISI-1075 cobrizadas, obtenidos a 10 mA durante 62 min (experimento 1.3, ver sección 2.4.1). Se observan depósitos oscuros y zonas de depósito negro. Aunque estos depósitos exhiben buena adherencia, es claro que en algunas regiones se observa el cobre expuesto.



*Figura 3.29: Prueba de rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-5% (experimento 1.3).*

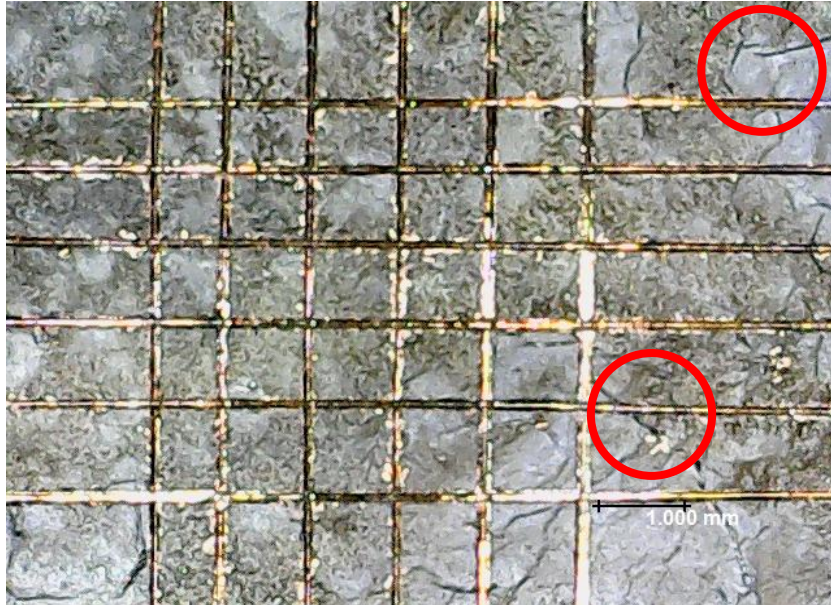
### **3.3.2 Adherencia de depósitos de plata sobre Cu (experimento 2)**

La Figura 3.30 y la Figura 3.31, muestran los resultados de las pruebas de adherencia de los depósitos de plata sobre láminas de acero AISI-1075 cobrizadas, activadas con HCl-10% (experimentos 2.1 y 2.2, ver sección 2.4.2).

Con el uso de una corriente de 100 mA, se observa el desprendimiento del recubrimiento en las zonas inmediatas al rayado (Figura 3.30), lo cual sugiere la obtención de un recubrimiento quebradizo. A pesar de que la clasificación del recubrimiento puede interpretarse como 5B, se muestran zonas de depósito no uniformes así como fracturas en la capa de la plata (círculos rojos de la Figura 3.30).



Este resultado sugiere que el uso de una alta densidad de corriente promueve la obtención de depósitos de color negrozco con un crecimiento no homogéneo sobre la superficie activada [30].



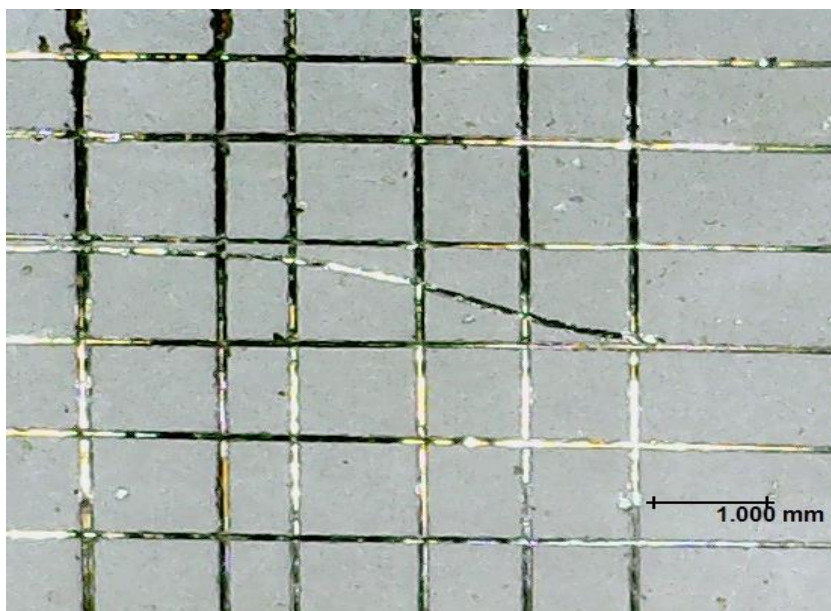
*Figura 3.30: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 2.1).*



*Figura 3.31: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activada con HCl-10% (experimento 2.2).*

Cuando se utiliza una corriente de 30 mA, se aprecia la ausencia de fracturas en el recubrimiento, pero de baja homogeneidad, ya que se aprecia el cobre en algunas zonas de la lámina (Figura 3.31).

La mejor adherencia con el sustrato se obtiene con una corriente de 10 mA y activación con HCl-10%. Los resultados de la prueba de adherencia de depósitos de plata sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenidos a  $I = 10$  mA y activado con HCl-10% (experimento 2.3, ver sección 2.3.2), se presentan en la Figura 3.32.

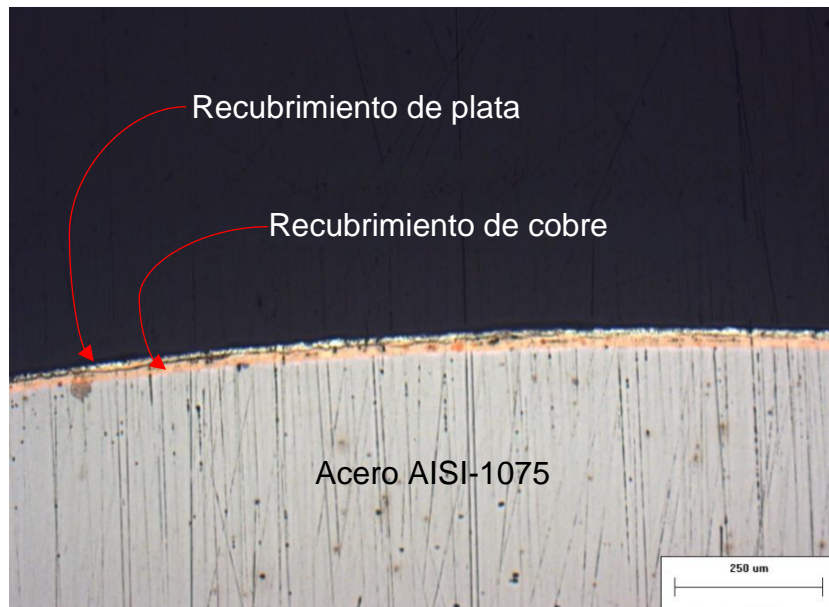


*Figura 3.32: Prueba de adherencia por rayado en lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de Ag, activado con HCl-10% (experimento 2.3).*

De acuerdo con la clasificación de la prueba de adhesión, la calidad de los depósitos de plata sobre el acero cobrizado obtenidos mediante el experimento 2.3, es del tipo 5B, considerando que el desprendimiento del recubrimiento es nulo.

La buena adherencia y el hecho de que no se forman precipitados en el baño durante las pruebas de deposición de plata sobre cobre, permiten concluir que el cobrizado es el sustrato intermedio óptimo para el depósito de plata.

La Figura 3.33 muestra la lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata (obtenido mediante la realización del experimento 2.3), después de la prueba de doblez a 14°. Se observa que no hay deterioro en el recubrimiento después de dicha prueba, siendo evidencia suficiente para emplear el cobre como sustrato intermedio entre el acero AISI-1075 y la plata.



*Figura 3.33: Imagen obtenida mediante microscopía óptica en zona de doblez de lámina de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata.*

Al finalizar la etapa de selección del sustrato en sistemas AISI-1075 con Cu, Zn y fosfatado, se observó que el recubrimiento de cobre presentó la mejor opción para depósito de plata. Esto debido a que se obtuvo un depósito de buena adherencia y resistente al doblez de 14° (condiciones de trabajo de los resortes empleados en válvulas de llenado de NaClO al 5%). Con esta evidencia se decidió descartar los sustratos intermedios de zinc y de fosfato, ya que el cobre tuvo una mejor adherencia y calidad de depósito en corrientes del orden de los 10 mA. Además, no se formaron precipitados en el baño durante y después del depósito. Por lo tanto, a partir de este punto de la investigación, todos los recubrimientos de plata fueron depositados sobre láminas con cobrizado.



### 3.4 Efecto de las variables de estudio sobre la calidad del depósito

#### 3.4.1 Análisis de depósitos con celda Hull:

De acuerdo con la literatura para estudios de celdas Hull [63], las probetas para los estudios de depósitos deben de realizarse en un intervalo de 2 A a 5 A con agitación. Los resultados obtenidos en dichas celdas muestran un depósito negro en zonas de alta densidad de corriente, mayor a 50 mA/cm<sup>2</sup> (Figura 3.34). Este comportamiento se observó en ambos casos de acuerdo con la regla para evaluación de calidades de depósito (Figura 3.35).

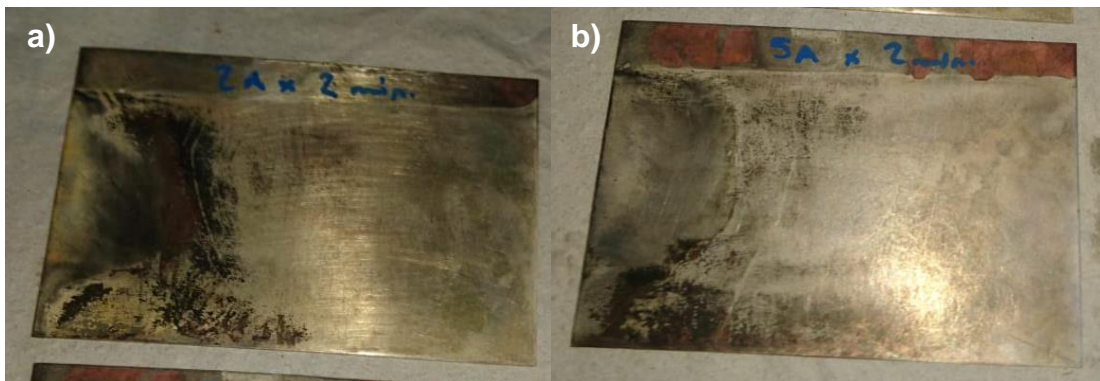


Figura 3.34: Probetas con depósito de plata obtenidas en celda Hull después de 2 min con corrientes de: a) 2 A y b) 5 A.

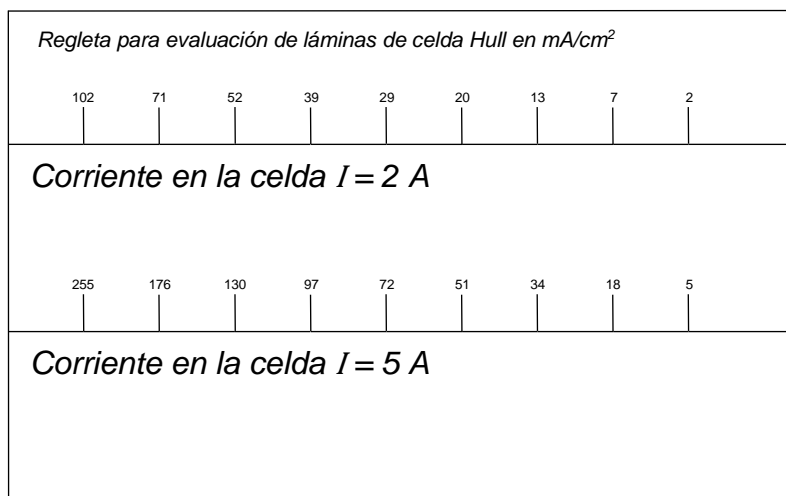


Figura 3.35: Regleta elaboradas a partir de la ecuación 2.5, para evaluación de calidad de depósito a diferentes densidades de corriente en celdas Hull de 267 cm<sup>3</sup> operadas a corrientes de 2 A y 5 A. Unidades en mA/cm<sup>2</sup>.

En ninguna de las dos pruebas se tiene una zona de análisis ideal para densidades de corriente de operación de la celda, por lo que se redujo la densidad de corriente a 500 mA, y se aumentó el tiempo de residencia a 8 min. De esta manera, se obtienen zonas de estudio de las densidades de corriente de interés para el depósito de la plata, con una cantidad equivalente de material depositado con base en la ley de Faraday para depósitos.

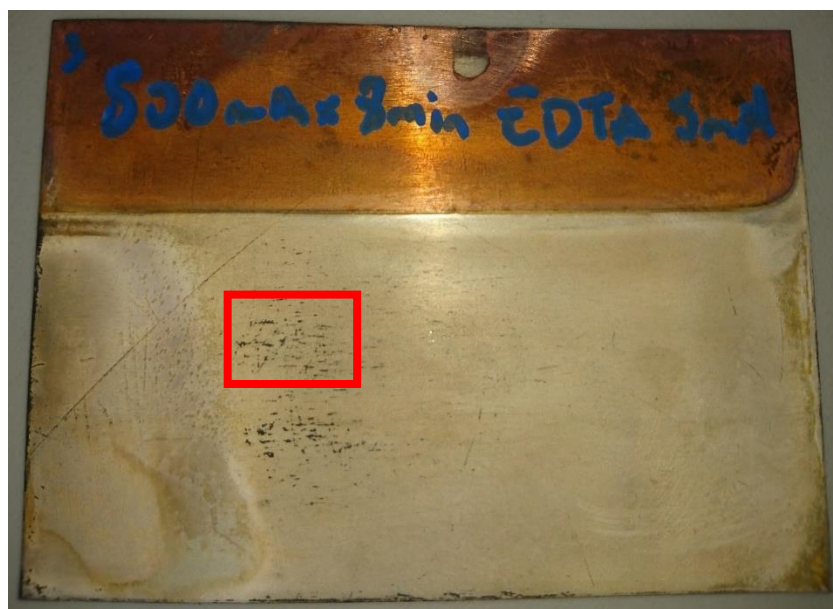
Los resultados de los depósitos con las concentraciones de aditivos 0 mM, 5 mM y 10 mM se muestran en la Figura 3.36, Figura 3.37 y Figura 3.38. Como se observa en la Figura 3.36, el depósito sin EDTA es homogéneo a lo largo de toda la lámina desde densidades de corriente de 25 mA/cm<sup>2</sup> hasta densidades de corriente menores a 0.5 mA/cm<sup>2</sup>. Esta observación es hecha con base en la regleta mostrada en la Figura 3.35. La coloración amarilla es atribuida a la presencia de remanentes del baño de tiosulfatos.



*Figura 3.36: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull sin EDTA después de 8 min a 500 mA.*

En depósitos obtenidos con EDTA 5 mM, se observa que a densidades de corriente mayores a 10 mA/cm<sup>2</sup> se forman depósitos de color negro (rectángulo rojo, Figura 3.37). Además, se observó un depósito de color blanco en el rango de densidades de corriente de 10 mA/cm<sup>2</sup> hasta 0.5 mA/cm<sup>2</sup> (Figura 3.37).





*Figura 3.37: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull con EDTA 5 mM después de 8 min a 500 mA.*

Para una concentración de EDTA de 10 mM se observa que los depósitos son más irregulares a valores menores de densidades de corriente (rectángulo rojo en la Figura 3.38). Se presentan cambios en la coloración del depósito para densidades de corriente iguales o mayores a  $6 \text{ mA/cm}^2$ . En este caso, los precipitados de plata de color negro se observan a valores de densidad de corriente bajos mayores o iguales a  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ .

La Figura 3.39 muestra el patrón de difracción de rayos-X obtenido en la zona indicada en la Figura 3.38 (rectángulo rojo). Como se puede observar, el análisis obtenido mediante DRX en la zona marcada revela únicamente la presencia de plata. Es posible que dichas zonas correspondan a la formación de sulfuro de plata (acantita), una sal negra e insoluble [75], sin embargo, la fracción en volumen de ésta debió haber sido muy pequeña comparado con el recubrimiento de plata, para no haber sido identificada por dicha técnica.

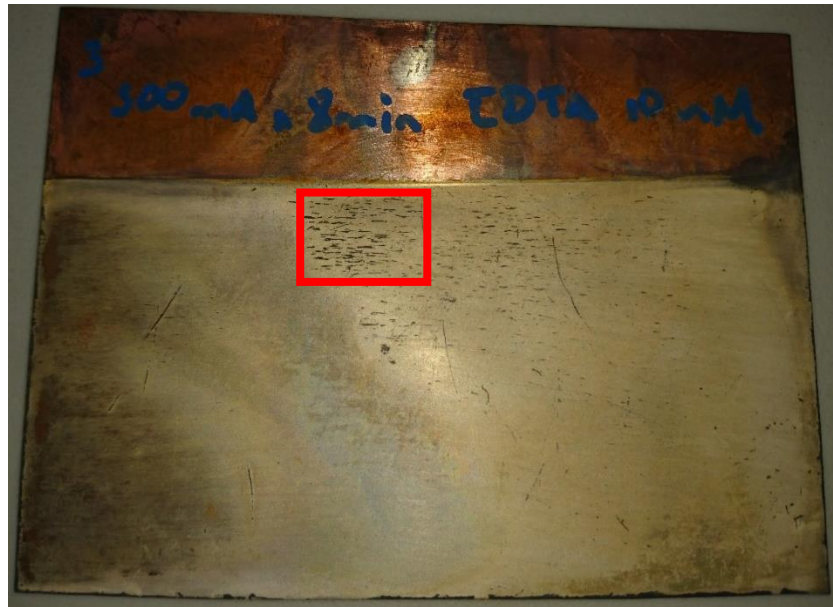


Figura 3.38: Probeta con recubrimiento de Ag sobre acero AISI-1075 cobrizado, obtenida en celda Hull con EDTA 10 mM después de 8 min a 500 mA.

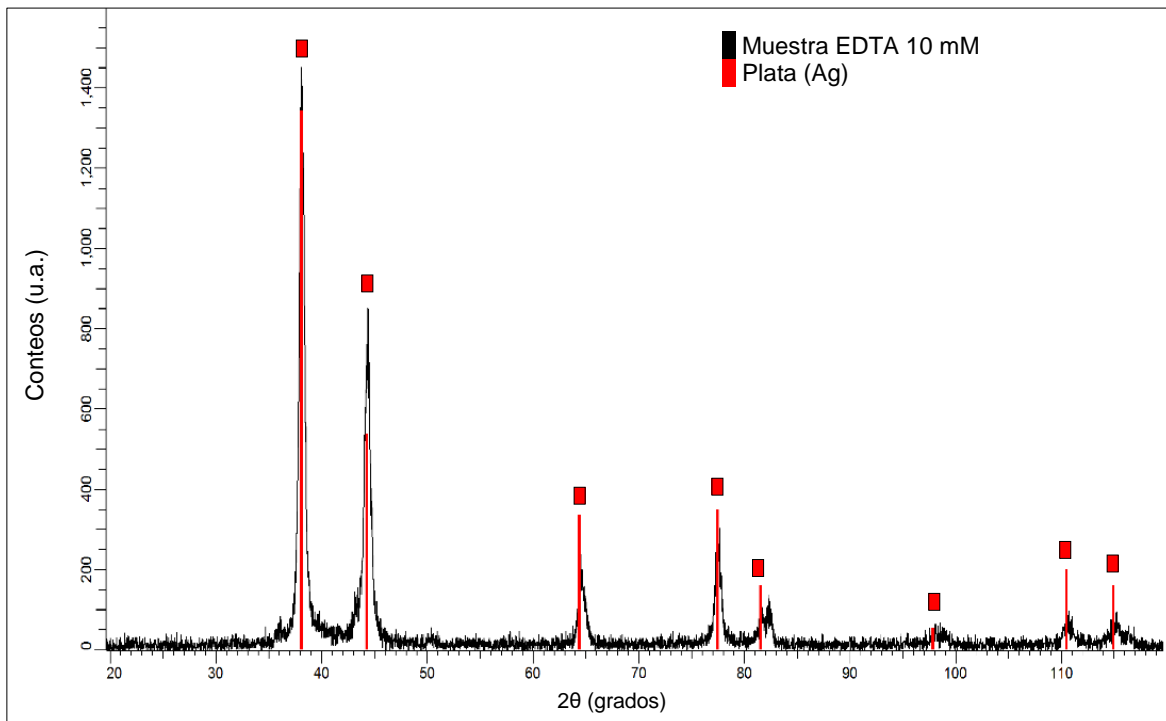


Figura 3.39: Patrón de difracción de rayos-X obtenido en el recubrimiento de plata que se indica en la Figura 3.38.

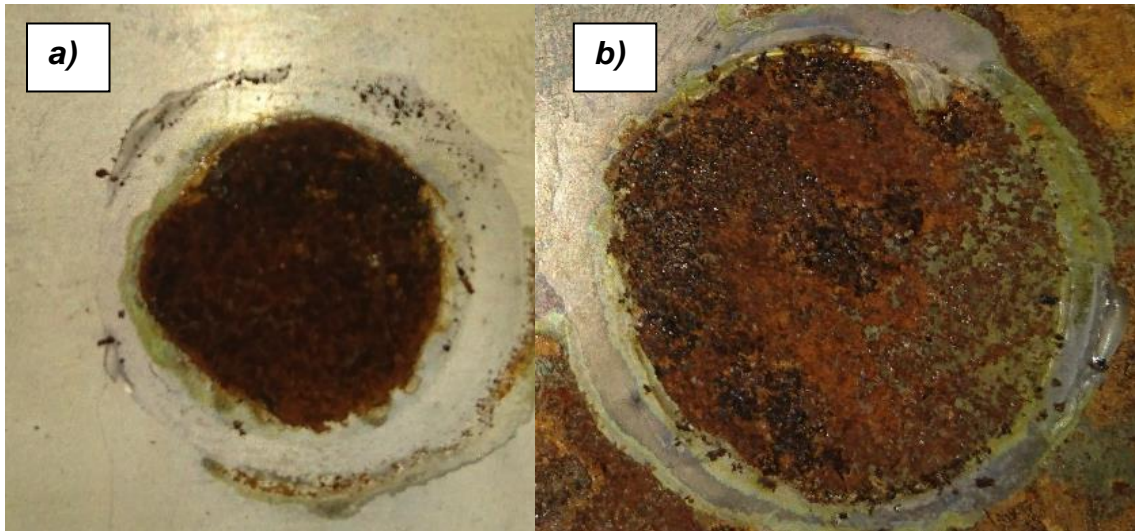
Los resultados obtenidos de las celdas Hull corroboran los resultados obtenidos de la evaluación de recubrimientos de plata en el sustrato de cobre, los depósitos se logran de forma homogénea a bajas densidades de corriente. Considerando que los depósitos de plata obtenidos a una densidad de corriente aproximada a 1 mA/cm<sup>2</sup> son de color blanco claro y adherentes sobre la superficie de acero AISI-1075 cobrizada, se propusieron como densidades de corriente de evaluación 0.2, 1 y 5 mA/cm<sup>2</sup>. Esto es, cinco veces mayor y cinco veces menor del valor de densidad de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup>.

### ***3.4.2 Efecto de la porosidad en recubrimientos de plata en contacto con NaClO-5%.***

Mediante el equipo Gamry reference 3000 se realizaron pruebas para evaluar el potencial en circuito abierto de las láminas con recubrimiento de plata obtenidas mediante el depósito electrolítico en el baño de tiosulfatos con una celda Hull, para posteriormente evaluar mediante resistencia a la polarización su velocidad de corrosión.

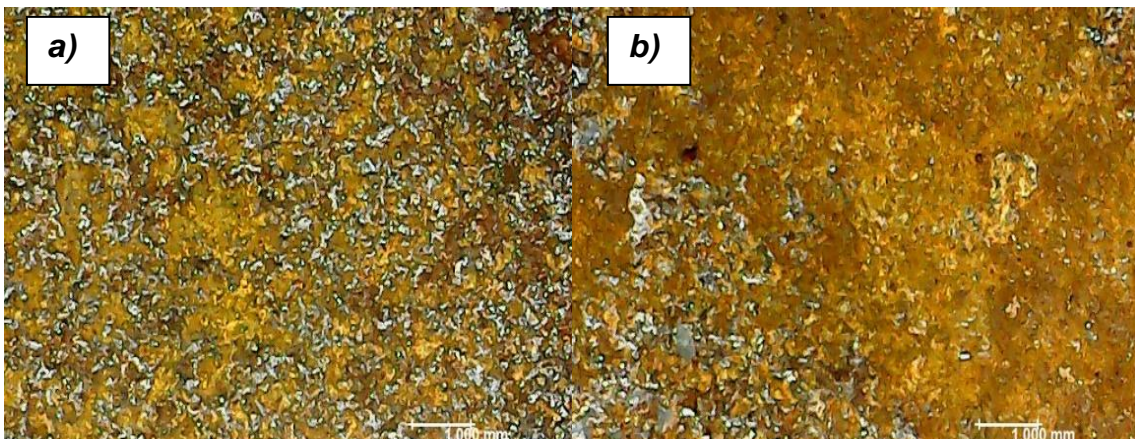
Para poder realizar el análisis de potencial de circuito abierto, se adhirieron tubos de cuarzo transparentes de área de 8.55 cm<sup>2</sup> sobre la superficie a analizar. Se montó un sistema de tres electrodos empleando como electrodo de referencia un electrodo de calomelanos saturado (E<sub>cs</sub>), la lámina plateada como electrodo de trabajo, y dos barras de grafito como contraelectrodo (por ser inertes en el medio). Una vez montado el sistema se monitoreó su potencial por 50 min en espera de la estabilización del potencial.

Como se muestra en la Figura 3.40, el recubrimiento logrado con activación de HCl presenta productos de corrosión del hierro, debido a una alta degradación, la cual se infiere que es resultado de porosidad en los recubrimientos y se forma un par galvánico entre el cobre y la plata resultando en una acelerada degradación de los recubrimientos, tanto cobre como plata, y posteriormente del acero.



*Figura 3.40: Probetas obtenidas de la evaluación de potencial de circuito abierto para láminas plateadas: a) activada con HCl depositada con 500 mA por 8 min con EDTA 5 mM y b) activada con HCl depositada con 2 A por 2 min sin EDTA.*

Los potenciales de circuito abierto de las probetas no mostraron estabilización después de 50 min, ello debido a la constante corrosión que se presentó en las probetas, después de retirar los óxidos de cobre y de hierro presentados se obtuvieron las siguientes imágenes (Figura 3.41)



*Figura 3.41: Probetas obtenidas de la evaluación de potencial de circuito abierto para láminas plateadas: a) activada con HCl depositada con 500 mA por 8 min con EDTA 5 mM y b) activada con HCl depositada con 2 A por 2 min sin EDTA.*



En las láminas que se presentan en la Figura 3.41, se observan vestigios del recubrimiento de plata, así como la presencia de óxidos, lo cual permite concluir que el recubrimiento es poroso. Por este motivo, se buscaron alternativas para reducir la porosidad del recubrimiento.

Para reducir la porosidad del recubrimiento, la cual está directamente relacionada con su rugosidad [64], se realizaron preparaciones de láminas pulidas con sílice coloidal de 0.06  $\mu\text{m}$  hasta un acabado espejo. Además de la reducción de la rugosidad, se buscaron alternativas de activado superficial, ya que los ácidos sugeridos por normativa para la activación y depósito en cobre (sulfúrico y clorhídrico), promovieron recubrimientos porosos en los cuales no fue posible medir su potencial de circuito abierto.

Debido a que en procesos cianurados para deposición de plata el ácido nítrico es empleado como activador de la superficie, se prepararon muestras pulidas con acabado espejo y activadas con dos ácidos distintos: HCl-10% y HNO<sub>3</sub>-7%. Posteriormente, se evaluó la resistencia de las muestras al NaClO-5%. Se utilizaron tiempos de activado en intervalos de 8 s a 10 s, posteriores al proceso de desengrase alcalino de las probetas con acabado espejo de las probetas.

La reacción del HNO<sub>3</sub> con la lámina de cobre es vigorosa e involucra la evolución de óxidos nitrosos [76] y, debido a que el espesor del cobre en las láminas de acero es de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  en promedio, debe de diluirse para que el activado sea superficial y no disuelva la capa de cobre por completo, por lo que el HNO<sub>3</sub> se diluyó al 7%.

El depósito de las muestras se realizó en celdas rectangulares, ello para asegurar que la densidad de corriente fuese la misma a lo largo de la superficie de toda la lámina durante el tiempo de depósito.

El resultado de la probeta activada con ácido clorhídrico, aún y cuando mostró una disminución en la porosidad, en su evaluación de potencial de circuito abierto, no presento estabilización, disminuyendo el E<sub>CA</sub> de 14 mV hasta -1 mV en los primeros 300 s, manteniéndose ligeramente estable en el intervalo de 300 a 1000 s

y finalmente, teniendo una pendiente negativa para  $t > 1000$  s. Los resultados de su  $E_{CA}$  se muestran en la Figura 3.42, se observa que no hubo una estabilización de potencial, ya que el potencial muestra un decremento a lo largo del tiempo de estabilización. Además, se observaron en la lámina productos de corrosión en la zona de contacto con el NaClO-5%.

Para los resultados de la probeta activada con  $HNO_3$  se observó una mejoría, hubo una coloración grisácea oscura característica de los electrodos de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), además de una estabilización del potencial. Los parámetros de preparación y deposición fueron los mismos, salvo la activación que se llevó a cabo con  $HNO_3$ . Los resultados del  $E_{CA}$  se muestran en la Figura 3.43, se observa que el depósito tiene un comportamiento estable, presentando variaciones menores a 1 mV en los últimos 20 min.

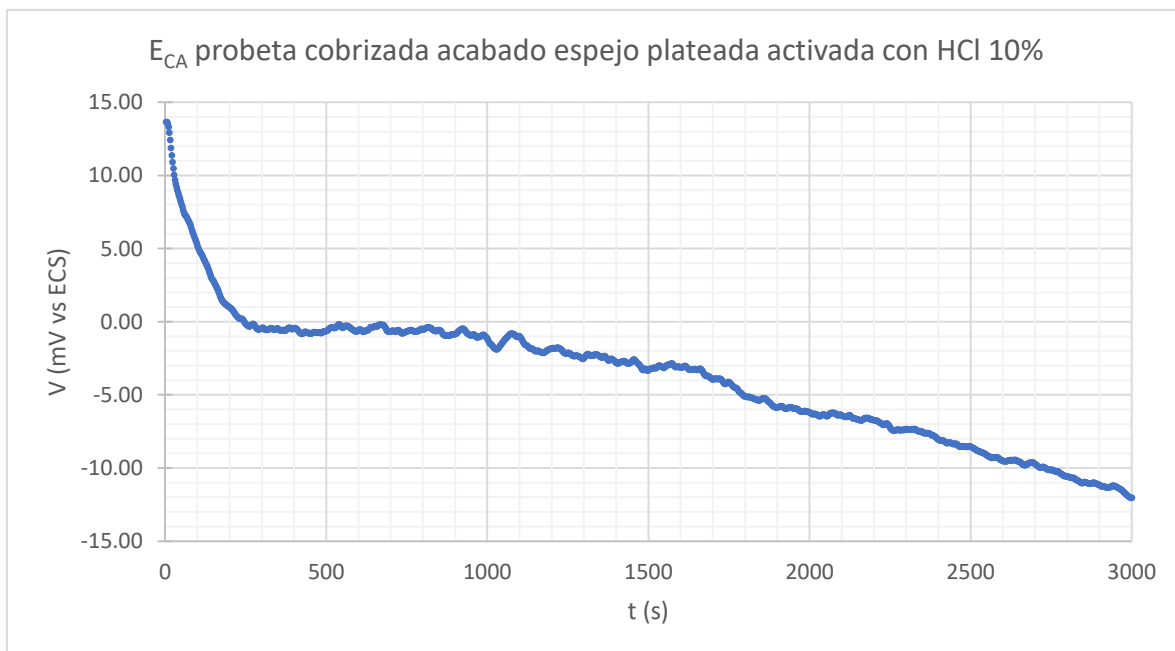


Figura 3.42: Gráfica de  $E_{CA}$  de probeta de acero cobrizado pulido con sílice coloidal de  $0.6 \mu m$  para lograr un acabado espejo, activada con HCl-10%, con depósito de plata durante  $t = 120$  min a densidad de corriente de  $1 mA/cm^2$  en contacto con NaClO-5% durante 50 min.

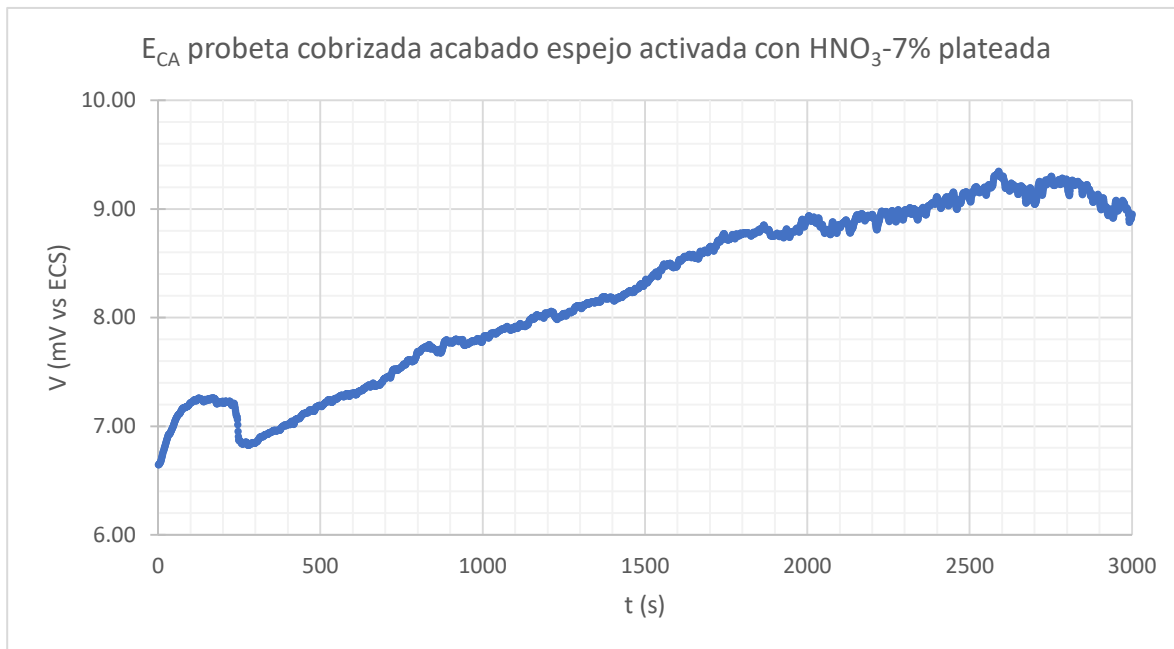


Figura 3.43: Gráfica de  $E_{CA}$  de probeta de acero cobrizado pulido a espejo con sílice coloidal de  $0.6 \mu m$ , activada con  $HNO_3$ -7%, con depósito de plata durante  $t = 120$  min a densidad de corriente de  $1 mA/cm^2$  en contacto con  $NaClO$ -5% durante 50 min.

En el caso de la muestra con activado con  $HNO_3$ , el recubrimiento muestra una coloración gris oscura similar a la de los electrodos  $Ag/AgCl$  como se muestra en la Figura 3.44 posterior al contacto con el  $NaClO$ -5%. Este comportamiento es similar al observado durante la inmersión de plata en  $NaClO$ -5% (sección 3.1).

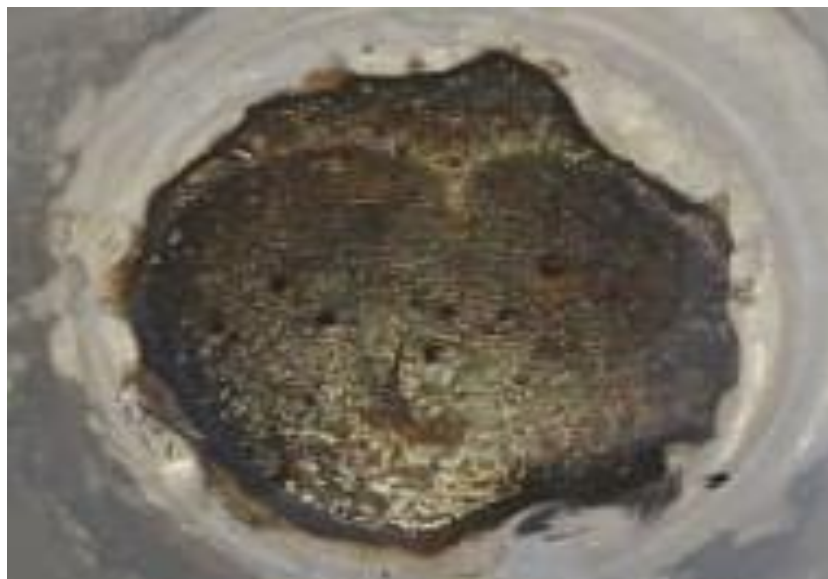


Figura 3.44: Lámina cobrizada con plateado, acabado espejo y activada con  $HNO_3$ , inmersa en  $NaClO$ -5% durante 50 min.



La Figura 3.45 muestra el patrón de difracción de rayos-X realizado en la lámina cobrizada con plateado que se muestra en la Figura 3.44. Se observa que los productos presentes en la superficie del depósito de plata, corresponden a plata y un compuesto cloruro de plata y sodio.

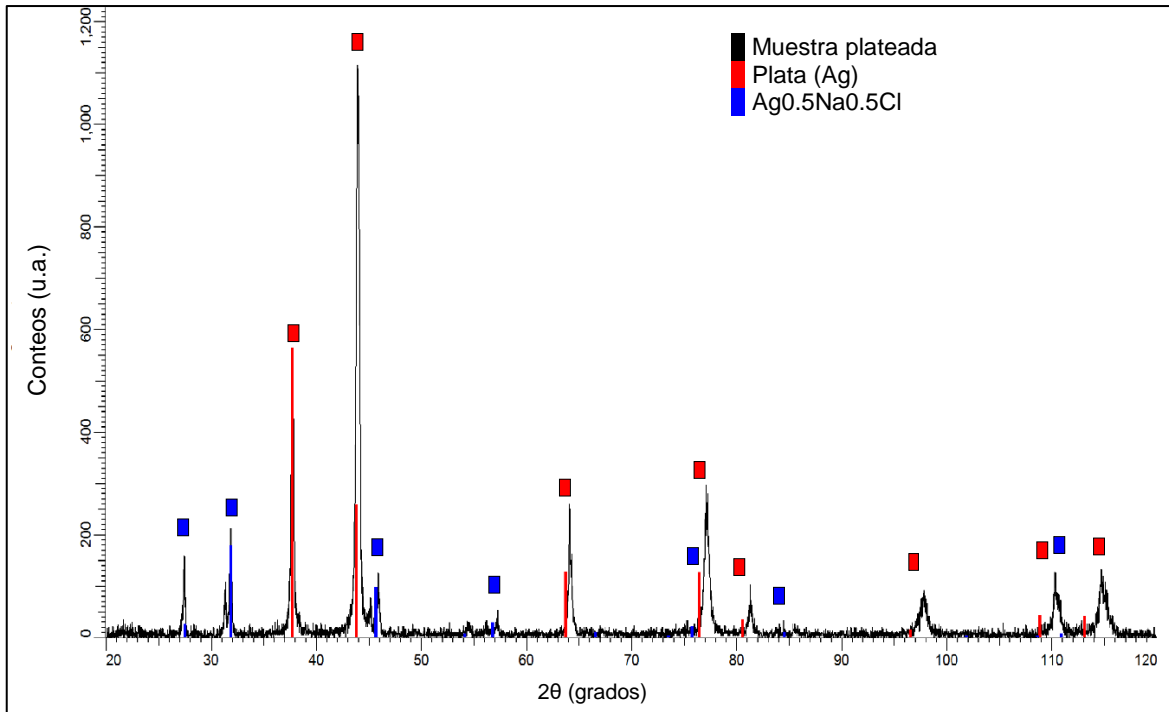


Figura 3.45: Patrón de difracción de rayos-X de muestra activada con  $\text{HNO}_3$ , acabado espejo y depositada a una densidad de corriente de  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ .

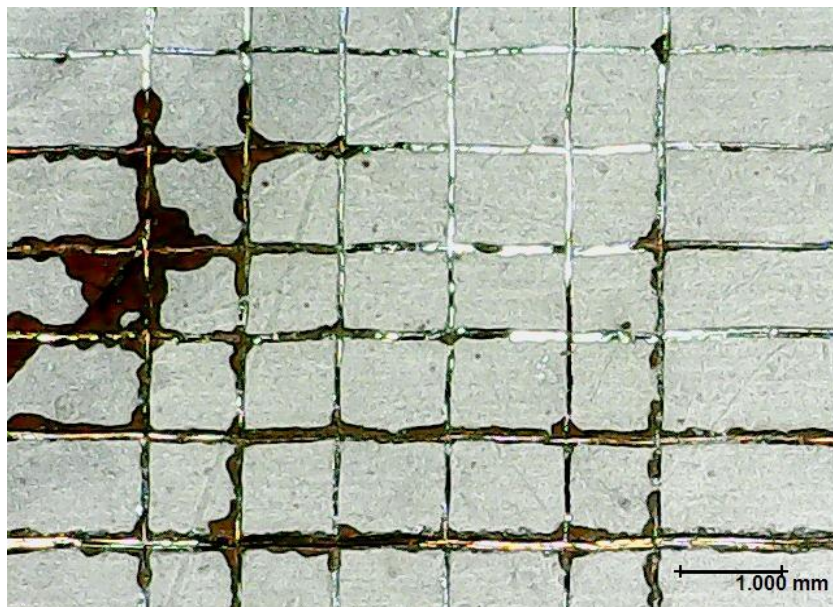
Los resultados obtenidos hasta este momento muestran que la rugosidad del material base, y el proceso de activado juegan un papel importante para lograr depósitos de menor porosidad. Los resultados de los valores de rugosidad de las láminas cobrizadas son resumidos en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6: Valores de rugosidad de láminas antes y después de pulido.

	Ra ( $\mu\text{m}$ )
Sin pulir	2.09
Pulido	1.66
% reducción	26%

Se observó que la porosidad se reduce notablemente al pulir la pieza, debido a una reducción en la rugosidad de la superficie antes del plateado, teniendo además el activado con  $\text{HNO}_3$  un efecto similar adicional en cuanto a la reducción de la porosidad. La diferencia en los potenciales de estabilización de las láminas plateadas pulidas y activadas con distintos ácidos de la Figura 3.42 y Figura 3.43 son muestra de ello. El potencial de estabilización de circuito abierto de la lámina activada con ácido clorhídrico mostró una pendiente negativa en tiempo posterior a 1000 s, teniendo al final un potencial de -12 mV sin haberse estabilizado (Figura 3.42), mientras que la lámina activada con ácido nítrico tiene un valor cercano a los 9 mV positivos (Figura 3.43).

Además de los resultados del potencial de circuito abierto, los resultados de la adherencia por rayado con cuadrículas de 1 mm x1 mm (ASTM D3359 [52]) del recubrimiento de plata a la superficie cobrizada pulida y activada con ácido nítrico, los cuales lo sitúan en la clasificación 3B con desprendimiento entre el 5 y 15%(Figura 3.46), basado en la Tabla 2.1 para resultados de adherencia por rayado de la norma ASTM D3359 [52].



*Figura 3.46: Resultados de prueba de adherencia de recubrimientos de plata sobre láminas cobrizadas, pulidas previamente con sílice coloidal y activadas con  $\text{HNO}_3$ -7%.*

### 3.4.3 Evaluación de la velocidad de corrosión en láminas de acero AISI-1075 cobrizadas, recubiertas con plata en celdas electrolíticas rectangulares.

Los resultados de la evaluación de la resistencia a la polarización en los tres elementos que componen el sistema, acero AISI-1075, cobre y plata se muestran en la Tabla 3.7, dichos resultados fueron obtenidos para los metales en contacto con el NaClO-5%.

Tabla 3.7: Resultados de evaluación de resistencia a la polarización en NaClO-5% de lámina de cobre, lámina de plata y lámina de acero AISI-1075.

	Cu			Ag			AISI-1075		
I <sub>corr</sub> (mA)	0.646	0.681	0.687	3.460	1.532	1.583	3.016	2.593	1.818
Media	<b>0.671</b>			<b>2.191</b>			<b>2.475</b>		
E <sub>corr</sub> (mV vs ECS)	594	599	594	4	5	4	-391	-410	-423
Media	595			4			-408		
R <sub>p</sub> (Ω/cm <sup>2</sup> )	39	40	4	19	17	1	10	14	1
Media	28			12			8		
mpa	32	32	31	203	230	521	148	104	160
Media	<b>32</b>			<b>318</b>			<b>138</b>		

Estos resultados aportan información para poder evaluar el comportamiento del recubrimiento por medio de una comparación directa. Es importante notar que los valores de resistencia a la polarización son muy bajos en comparación con los del sistema de pinturas epóxico (Figura 1.14), no obstante, los resultados finales se espera que sean lo más cercanos a las 318 mpa que tiene la plata. A continuación, se anexan las gráficas de R<sub>p</sub> de los metales puros de la Tabla 3.7 para Cu (Figura 3.47), Ag (Figura 3.48) y AISI-1075 (Figura 3.49), donde las líneas con punto (21 puntos por línea), representan el barrido realizado para la gráfica siendo el punto central el valor de E<sub>corr</sub> y los demás puntos +/- 10 mV, a partir de las cuales se determinaron los valores de I<sub>corr</sub>, la línea punteada representa la linealización realizada por el Software Echem Analyst para obtener valores de R<sub>p</sub> y mpa.

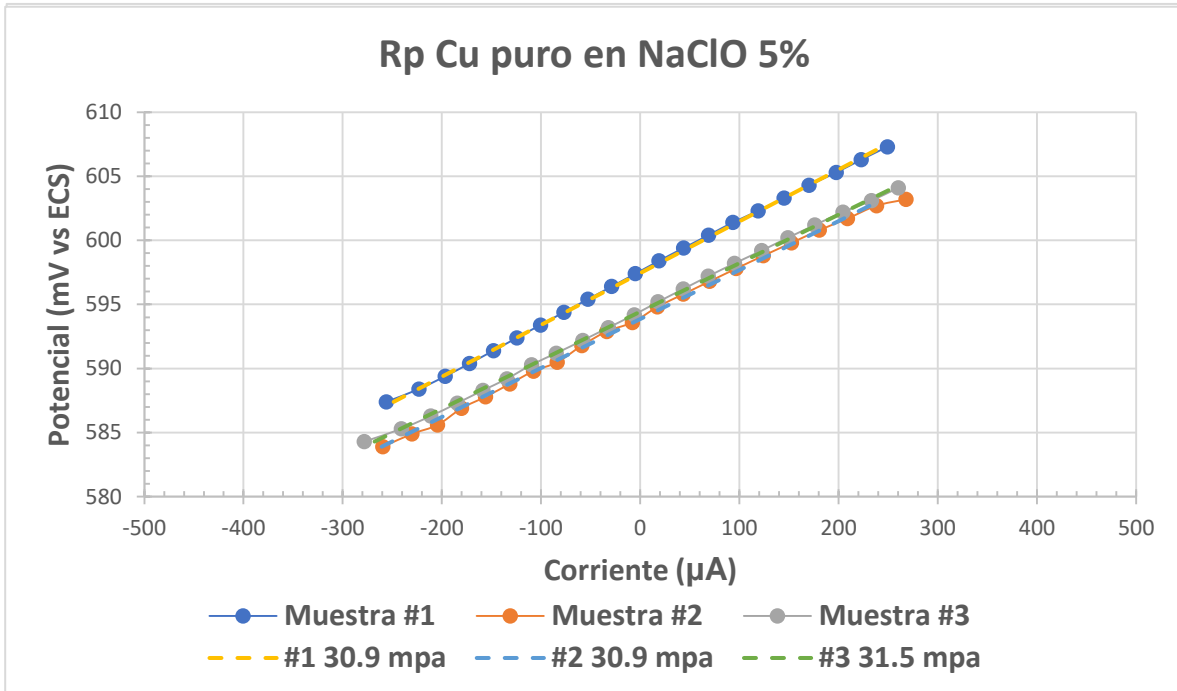


Figura 3.47: Gráficas  $E$  vs corriente obtenidas por  $R_p$  para lámina de cobre de área =  $8.92 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 8.92 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $31.75 \text{ g/E.Q.}$

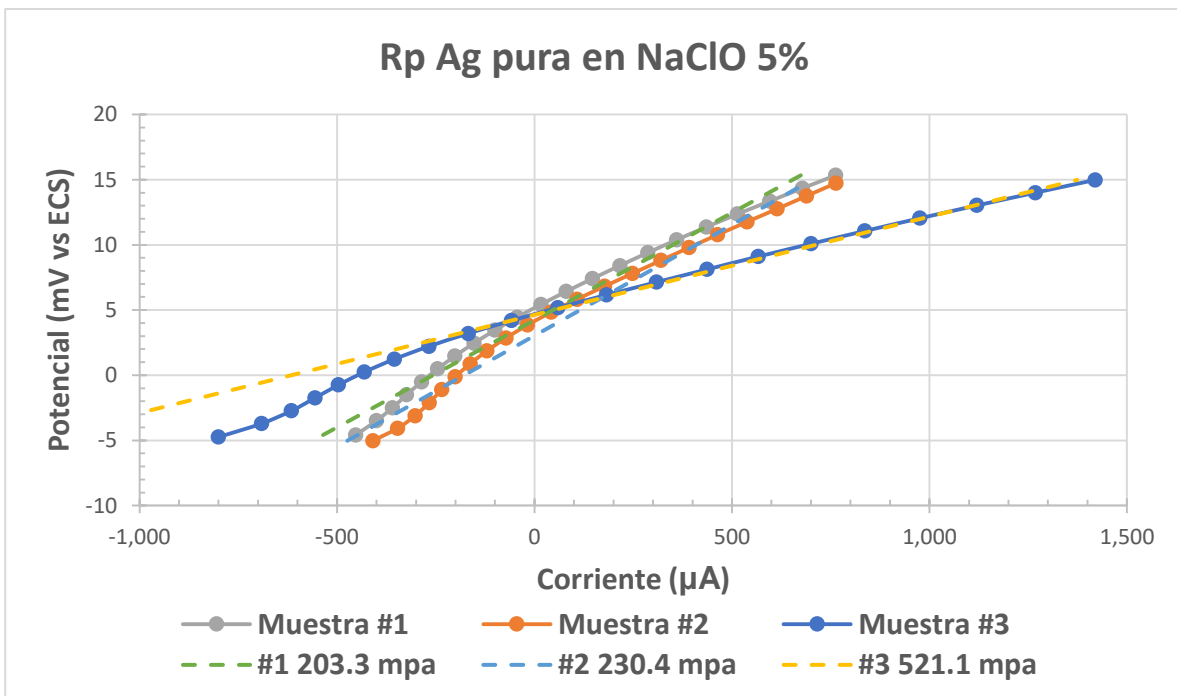


Figura 3.48: Gráficas  $E$  vs corriente obtenidas por  $R_p$  para lámina de plata de área =  $8.8 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

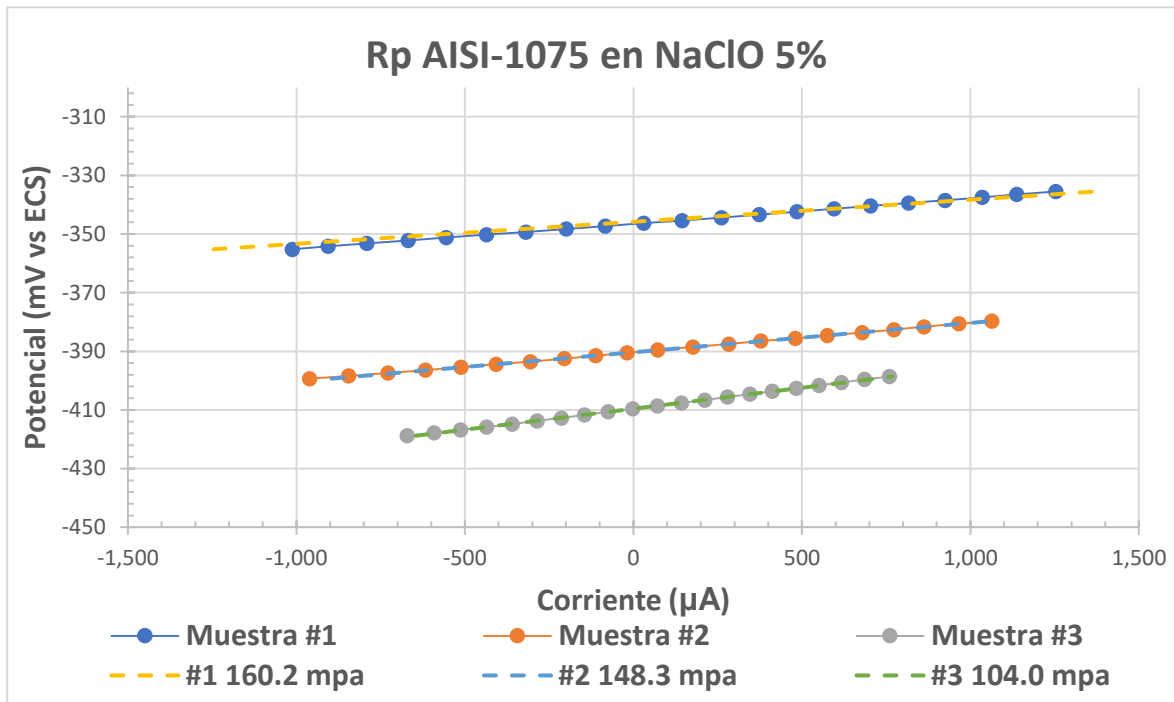
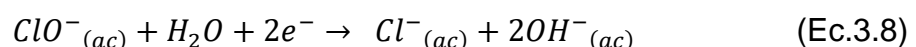
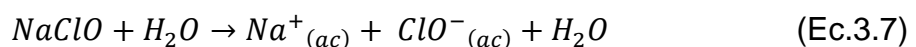
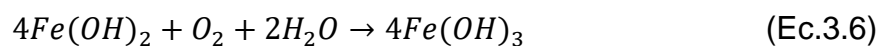
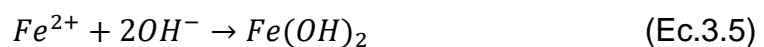
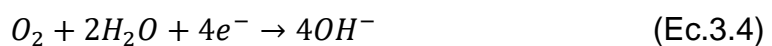
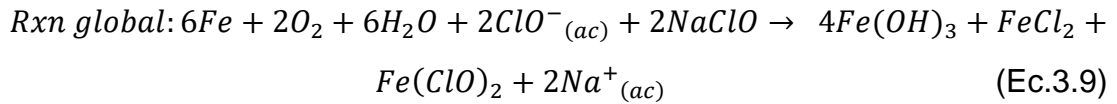


Figura 3.49: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina de acero AISI-1075 de área = 8.0 cm<sup>2</sup>, ρ = 7.87 g/cm<sup>3</sup> y peso equivalente = 27.9 g/E.Q.

En el caso del cobre, aún y cuando presenta un valor muy bajo de mpa, la fase estable en NaClO-5% será cloruro cúprico (CuCl<sub>2</sub>), dicho compuesto es altamente soluble en medios acuosos (70.6g/100ml H<sub>2</sub>O [77]), esto de acuerdo con el diagrama de Eh-pH obtenido para el sistema Cu-NaClO-5% (Figura 3.50).

El acero a pesar de tener menor valor de mpa en comparación con la plata, tenderá a formar hidróxidos férricos y productos clorados, siendo susceptible a este medio por presencia del hipoclorito, cloruros libres, radicales OH<sup>-</sup> y oxígeno disuelto presentes en el medio, de acuerdo con las siguientes reacciones [37], [78]:





Los resultados del ensayo de resistencia a la polarización de los 27 cupones plateados se muestran en la Tabla 3.8, donde además se reporta la rugosidad de los recubrimientos de plata obtenida con cada combinación de aditivo y densidad de corriente. Esto con el fin de establecer una correlación entre los valores de rugosidad y la velocidad de corrosión del recubrimiento en NaClO-5%.

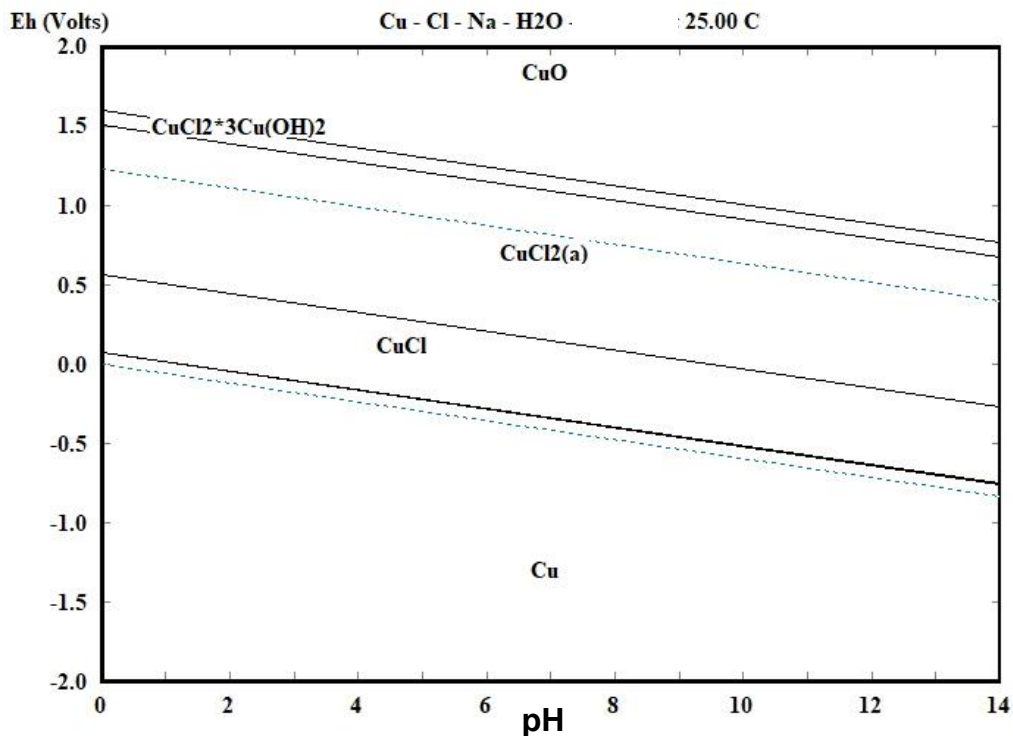


Figura 3.50: Diagrama Eh-pH para cobre en NaClO-5% calculado a 25°C con el programa HSC Chemistry 5.1.

Tabla 3.8: Resultados de ensayo de resistencia a la polarización, velocidad de corrosión en milésimas de pulgada por año (mpa), potencial de corrosión (Ecorr), corriente de corrosión (Icorr) y rugosidad (Ra) de recubrimientos.

		<i>i</i> = 0.2 mA/cm <sup>2</sup>			<i>i</i> = 1 mA/cm <sup>2</sup>			<i>i</i> = 5 mA/cm <sup>2</sup>		
		#1	#2	#3	#1	#2	#3	#1	#2	#3
EDTA 0mM	mpa	296	350	249	71	150	258	175	242	181
	Media	<b>298</b>			<b>160</b>			<b>199</b>		
	Ecorr (mV)	8.44	6.72	10.12	6.15	22.50	23.08	7.34	17.45	16.30
	Media	<b>8.426</b>			<b>17.244</b>			<b>13.696</b>		
	Icorr (mA)	1.91	2.26	1.61	0.46	0.97	1.67	1.13	1.56	1.17
	Media	<b>1.928</b>			<b>1.032</b>			<b>1.289</b>		
	Ra (µm)	<b>2.470</b>			<b>3.950</b>			<b>4.060</b>		
	Resistencia (Ohm/cm <sup>2</sup> )	1.6	1.3	1.9	6.6	3.1	1.8	2.7	1.9	2.6
Media	<b>1.611</b>			<b>3.870</b>			<b>2.414</b>			
EDTA 5mM	mpa	192	195	142	122	255	426	164	91	370
	Media	<b>177</b>			<b>268</b>			<b>208</b>		
	Ecorr (mV)	576.90	9.06	577.30	7.78	11.44	6.91	4.99	6.49	7.58
	Media	<b>387.752</b>			<b>8.708</b>			<b>6.352</b>		
	Icorr (mA)	1.24	1.26	0.92	1.04	1.65	2.76	1.06	0.59	2.39
	Media	<b>1.141</b>			<b>1.815</b>			<b>1.347</b>		
	Ra (µm)	<b>3.200</b>			<b>3.230</b>			<b>2.350</b>		
	Resistencia (Ohm/cm <sup>2</sup> )	2.5	2.4	3.3	2.9	1.8	1.1	2.9	5.2	1.3
Media	<b>2.727</b>			<b>1.961</b>			<b>3.110</b>			
EDTA 10mM	mpa	170	228	178	123	279	102	251	164	107
	Media	<b>192</b>			<b>168</b>			<b>174</b>		
	Ecorr (mV)	574.30	579.90	602.30	3.36	13.54	7.94	0.64	11.93	13.38
	Media	<b>585.500</b>			<b>8.279</b>			<b>8.652</b>		
	Icorr (mA)	1.10	1.47	1.15	0.79	1.80	0.66	1.63	1.06	0.69
	Media	<b>1.241</b>			<b>1.086</b>			<b>1.126</b>		
	Ra (µm)	<b>1.450</b>			<b>2.740</b>			<b>6.230</b>		
	Resistencia (Ohm/cm <sup>2</sup> )	2.8	2.1	2.6	3.8	1.7	4.6	1.9	2.9	4.4
Media	<b>2.497</b>			<b>3.381</b>			<b>3.052</b>			



Con un análisis estadístico se espera un P-Value > 0.05 para poder asegurar que el factor analizado en cuestión tiene un efecto relevante [79]. Sin embargo, con la información alimentada al software Minitab 16, al correlacionar los datos de densidad de corriente y concentración de EDTA, los datos con los que se hizo el análisis estadístico no arrojaron información suficiente para determinar mediante estadística la mejor combinación posible, por ello el análisis posterior se hizo por comparación directa con el valor esperado, 318 mpa que tiene la plata (Tabla 3.7). A continuación, se muestran las gráficas de Rp correspondientes para la

Tabla 3.8. (Figuras 3.51-3.59), de igual forma, las líneas con punto representan el barrido realizado para la gráfica siendo el punto central el valor de  $E_{corr}$  y los demás puntos  $\pm 10$  mV, a partir de las cuales se determinaron los valores de  $I_{corr}$ , la línea punteada representa la linealización realizada por el Software Echem Analyst para obtener valores de Rp y mpa.

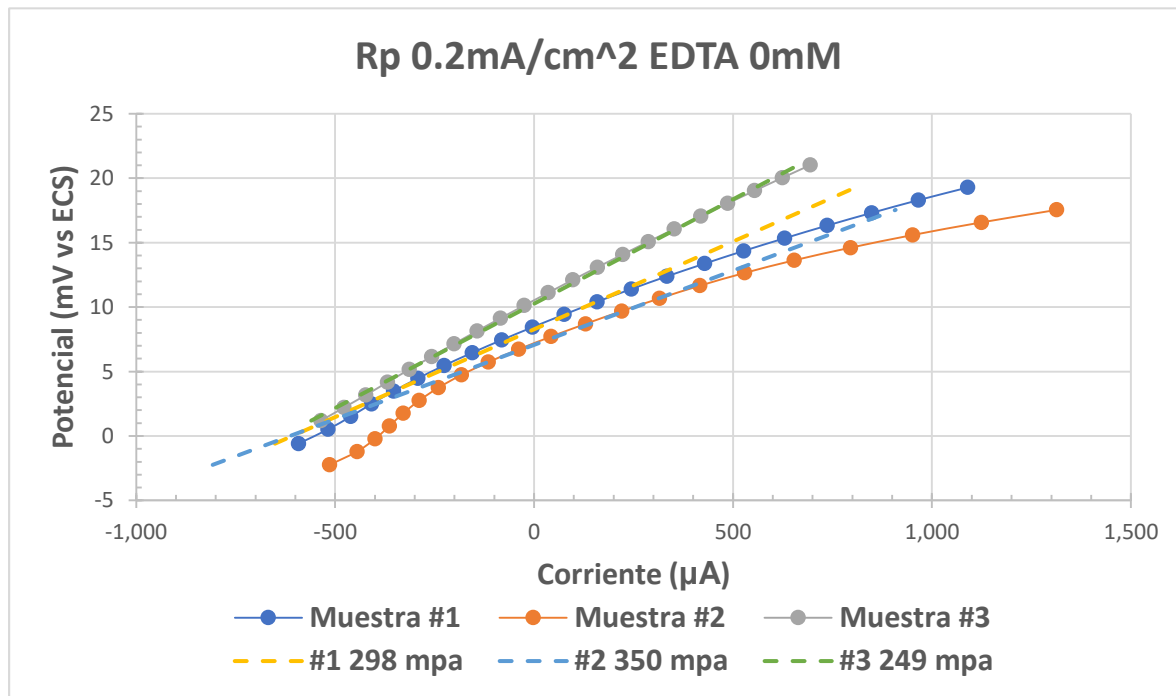


Figura 3.51: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q}$

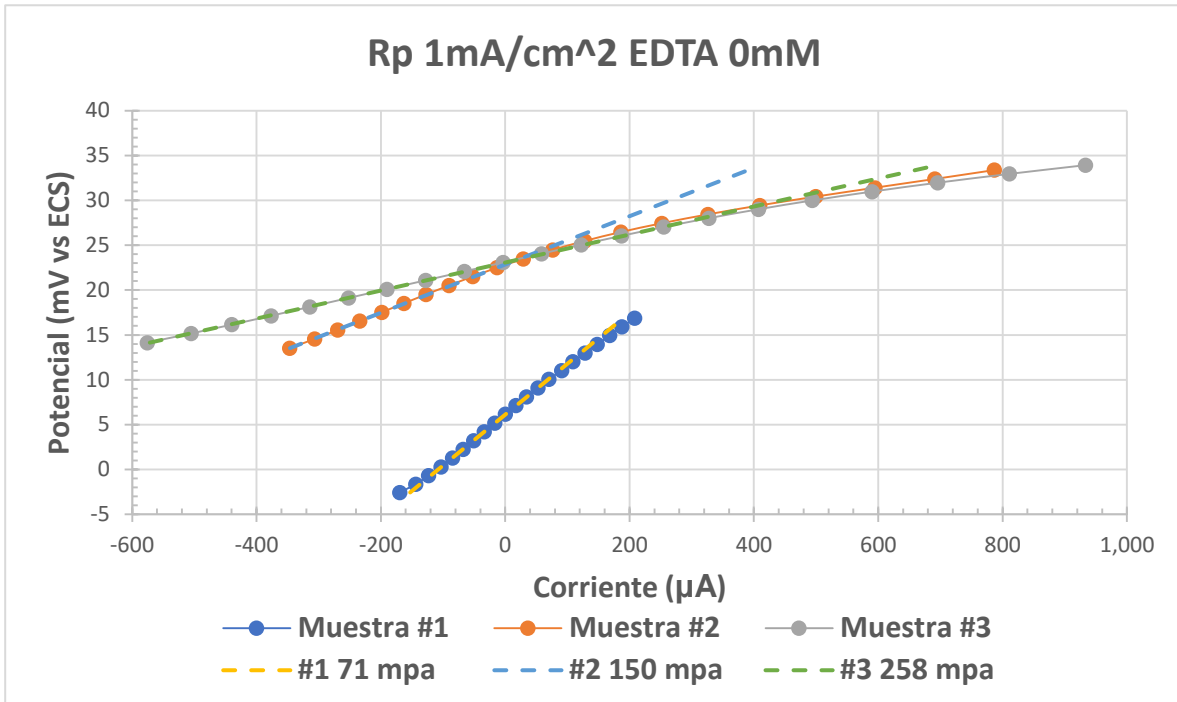


Figura 3.52: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso

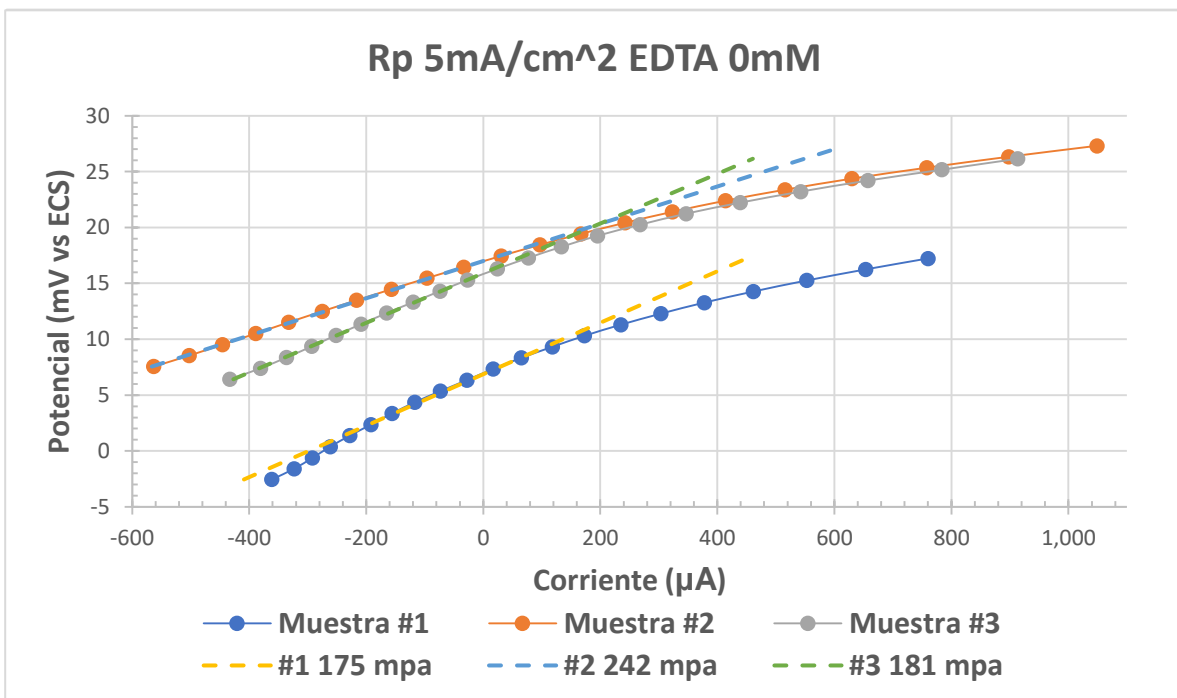


Figura 3.53: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

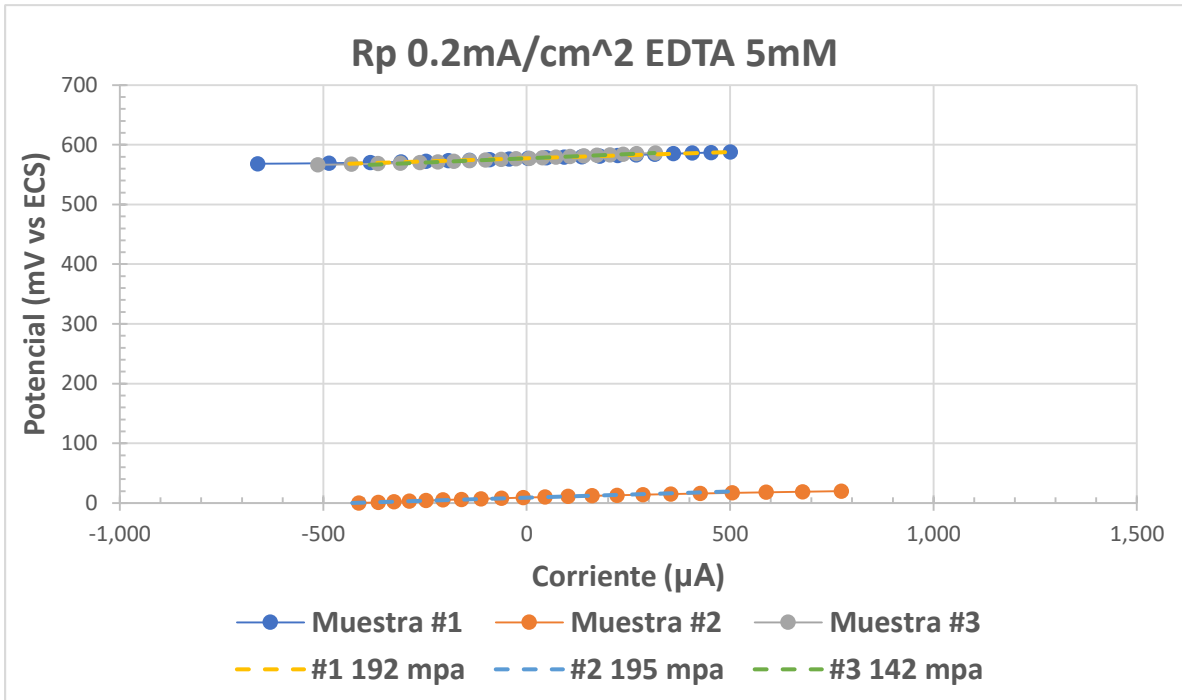


Figura 3.54: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA  $5 \text{ mM}$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

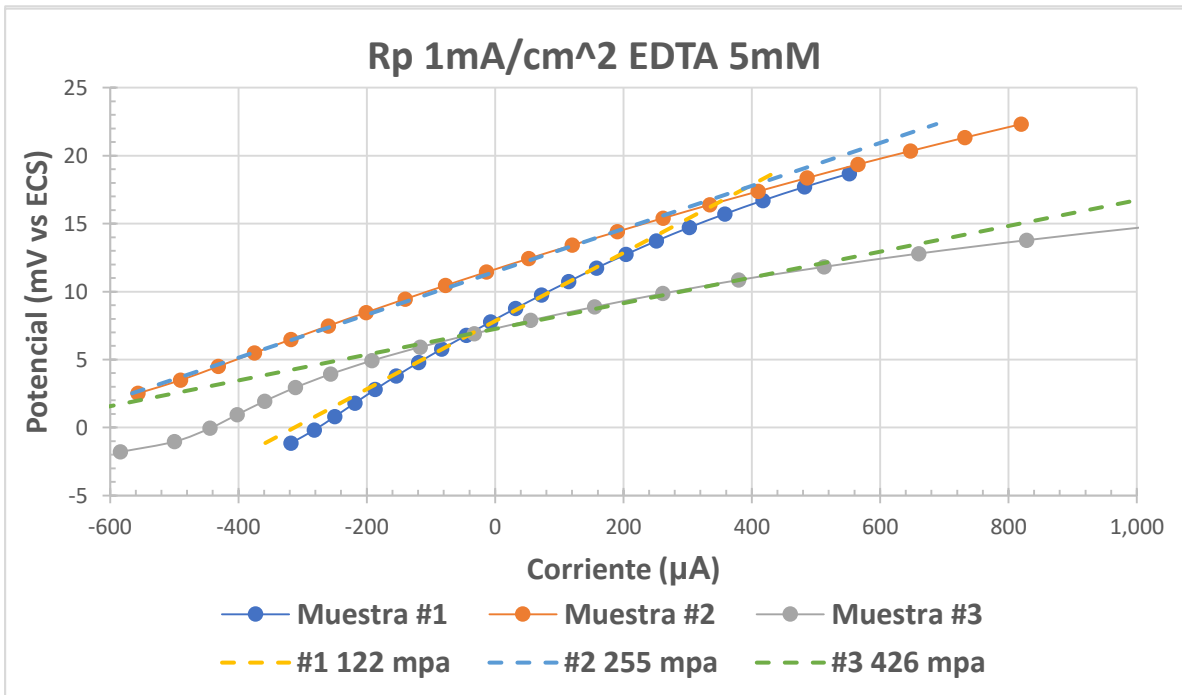


Figura 3.55: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA  $5 \text{ mM}$ , de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

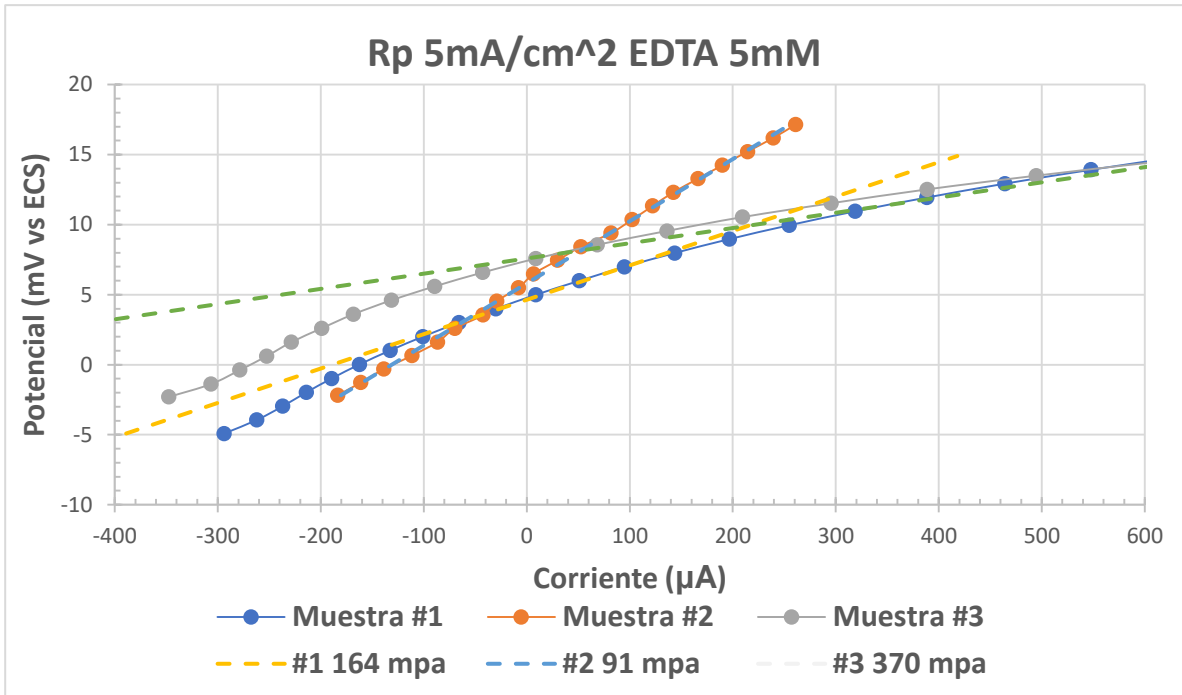


Figura 3.56: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 5 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

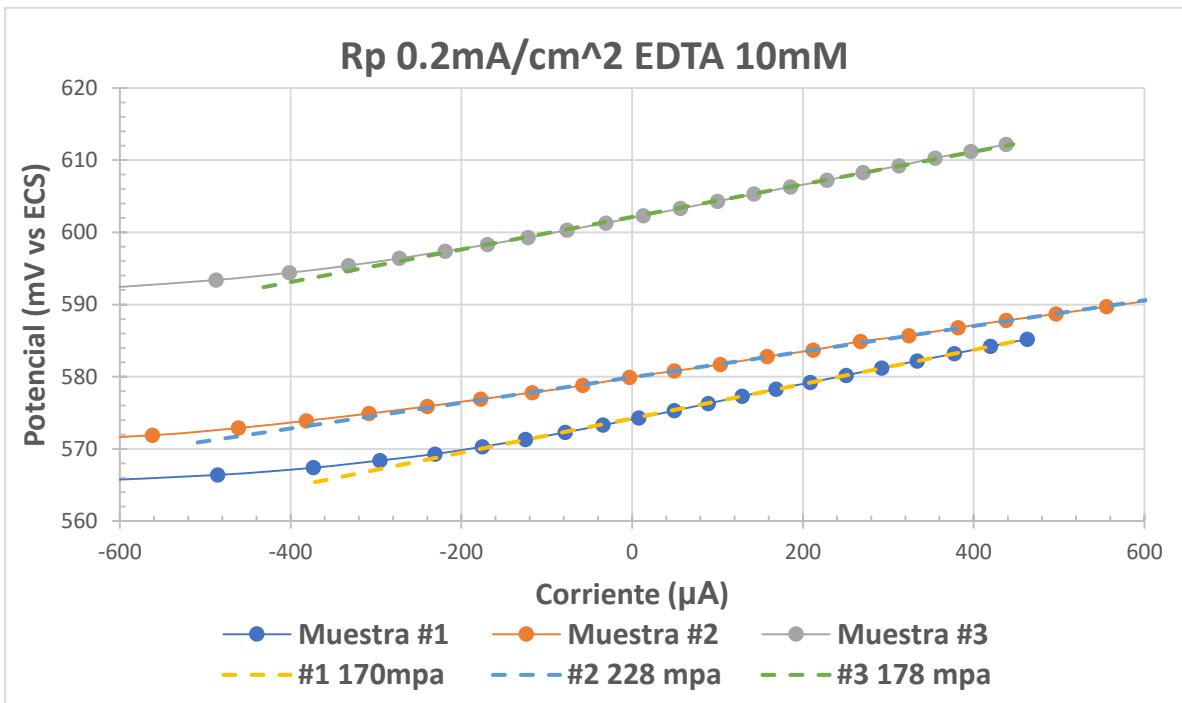


Figura 3.57: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 0.2 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

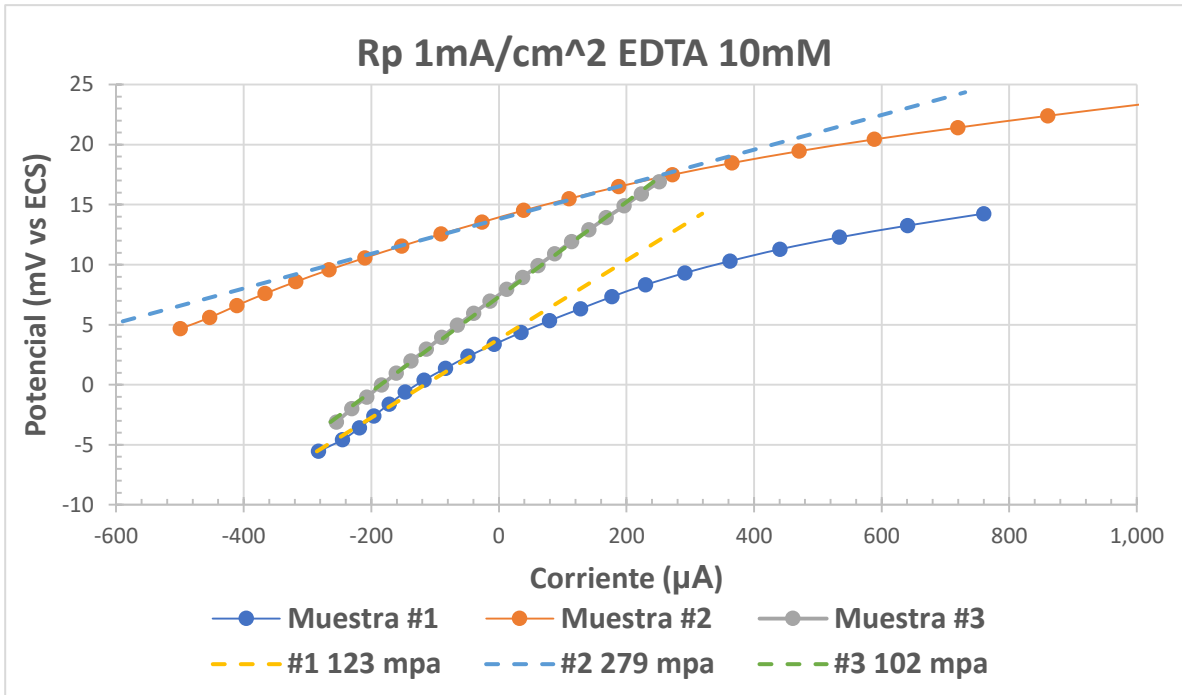


Figura 3.58: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

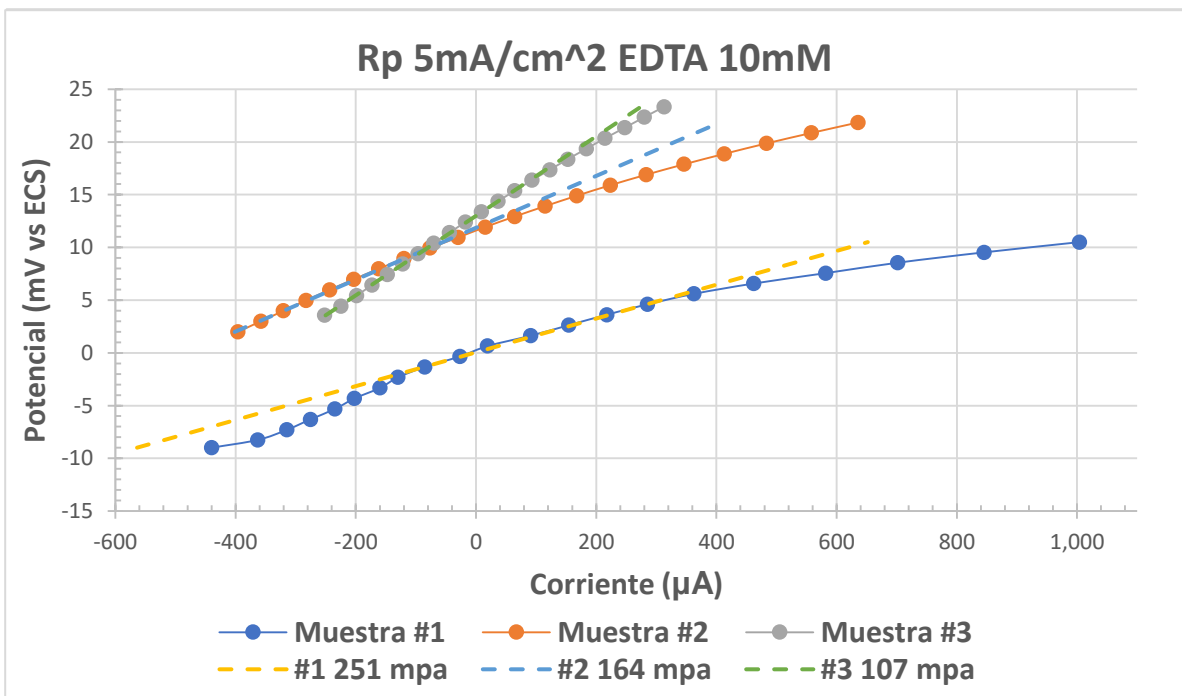


Figura 3.59: Gráficas E vs corriente obtenidas por Rp para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 5 \text{ mA/cm}^2$  y EDTA 10 mM, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

En la Figura 3.60 se muestra una gráfica de los valores medios obtenidos para la velocidad de corrosión del recubrimiento de plata.

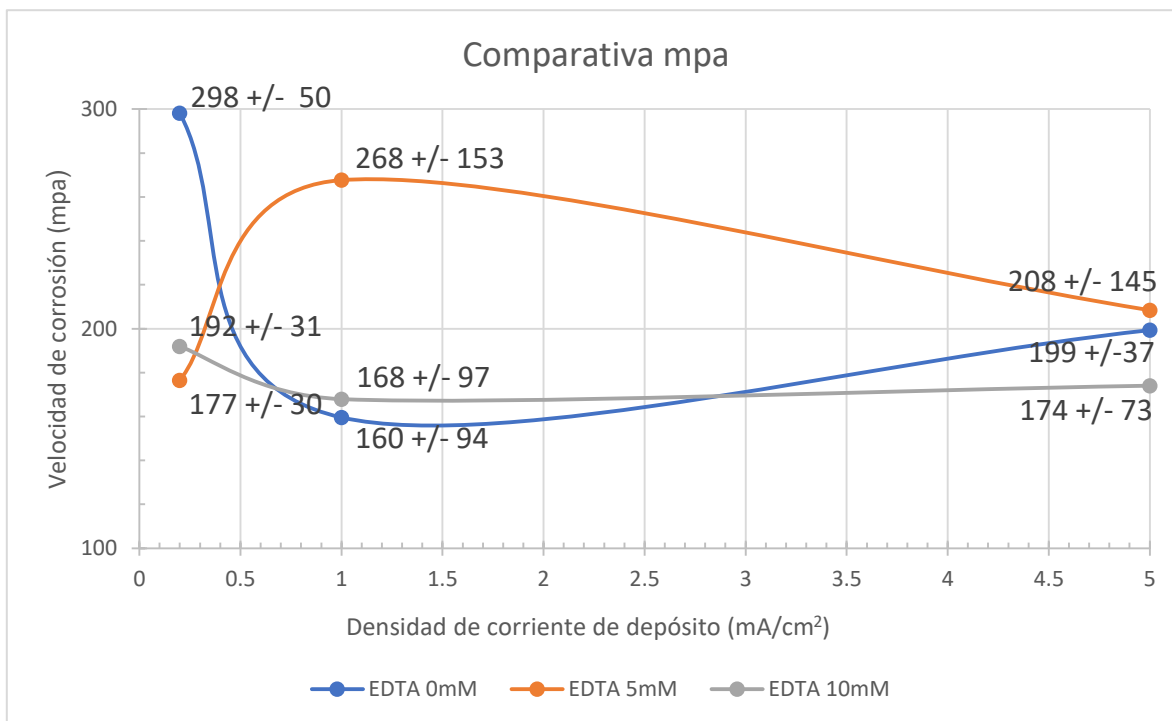


Figura 3.60: Gráfico de comparación de valores medios en mpa para recubrimientos plateados, obtenidos mediante ensayos de Rp.

Se puede observar mediante la gráfica que la mejor combinación es la de EDTA 0 mM y una densidad de corriente de depósito de 1 mA/cm<sup>2</sup>, por lo cual el engrosamiento y la promoción de AgCl, se realizó posteriormente en láminas depositadas con dicha combinación. No obstante, la combinación de EDTA 10 mM con densidades de corriente de 1 mA/cm<sup>2</sup> y 5 mA/cm<sup>2</sup> muestra que el comportamiento a la corrosión es ligeramente por debajo a la combinación EDTA 0 mM y 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Por otra parte, los resultados de la evaluación de la rugosidad de los recubrimientos obtenidos (Figura 3.61), no arrojan información suficiente para establecer una correlación directa entre la rugosidad de un recubrimiento y la velocidad de corrosión o resistencia a la polarización que presenta el mismo.

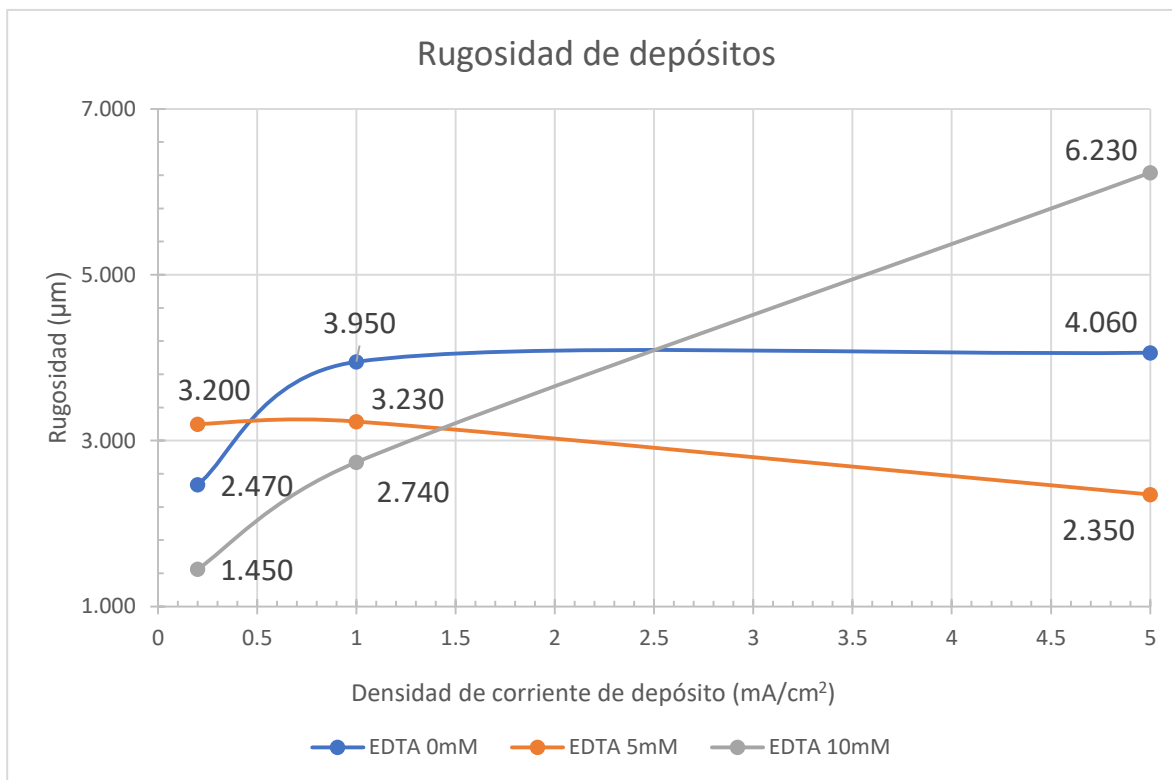


Figura 3.61: Rugosidad y densidades de corriente de depósito en láminas plateadas.

### 3.4.4 Efecto de las variables de estudio y presencia de NaClO-5% en la morfología del depósito de plata electrolítica

A continuación, se muestran las imágenes obtenidas mediante MEB para las nueve combinaciones del estudio. Se presenta la evolución de los recubrimientos de plata después del contacto con el NaClO-5%.

#### 3.4.4.1 EDTA 0 mM

En la Figura 3.62 se observa una comparación directa de la evolución de los cristales de plata depositados sobre cobre, en una primera observación se aprecia que al estar libres de contacto con el NaClO-5%, el depósito de plata tiende a formar cristales de mayor tamaño a valores de densidad de corriente de 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, reduciéndose gradualmente conforme incrementa la corriente (Figura 3.62a, Figura 3.62c y Figura 3.62e). Esto se relaciona con la velocidad de depósito y la competencia entre nucleación y crecimiento de cristales, donde a bajas densidades de corriente se ve favorecido el crecimiento de granos, y conforme se incrementa la



velocidad de deposición se favorecen los sitios de nucleación. No obstante, en las tres imágenes sin contacto con NaClO-5%, se observan poros en las superficies (círculos rojos en Figura 3.62 a, Figura 3.62c y Figura 3.62e).

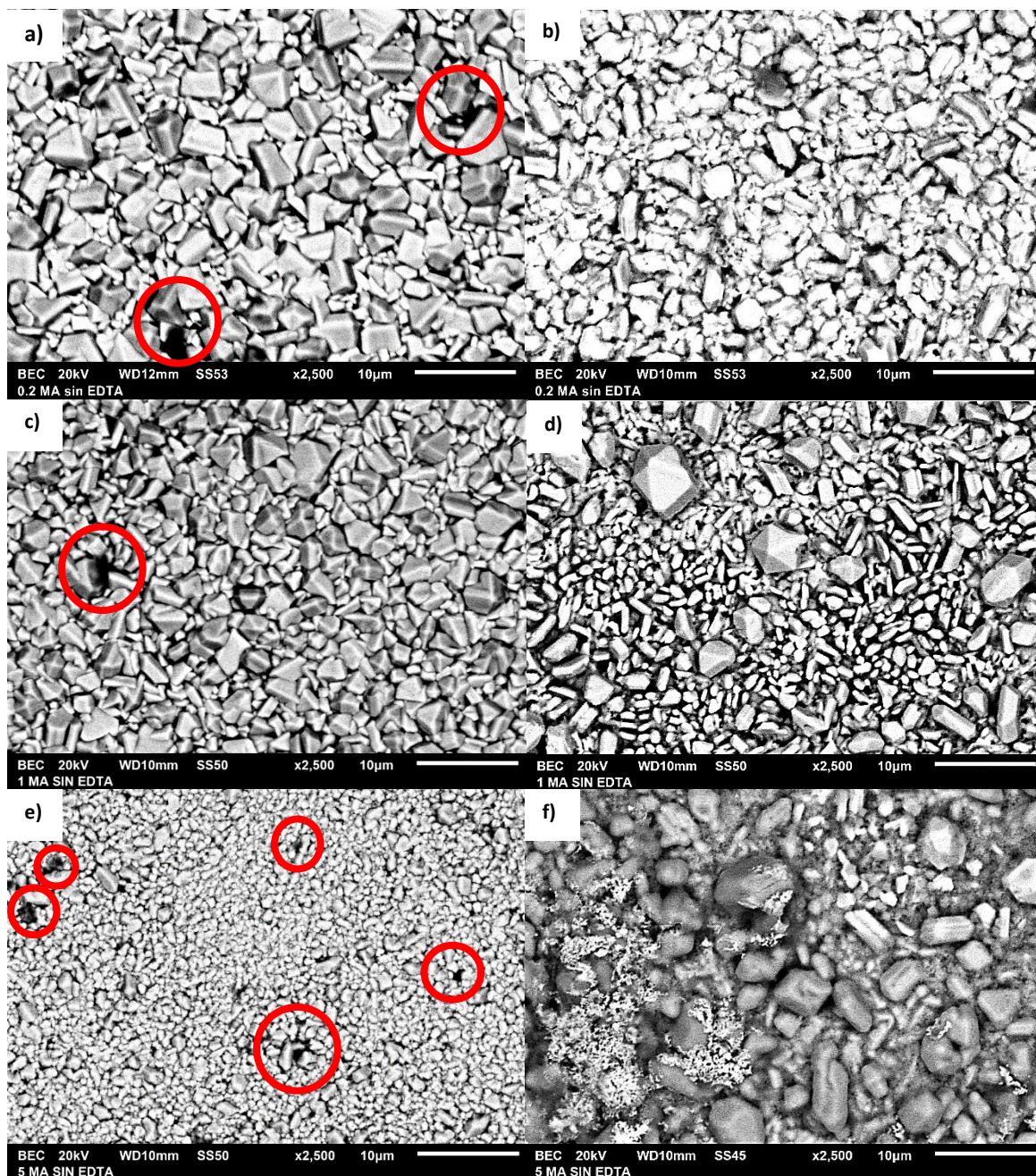
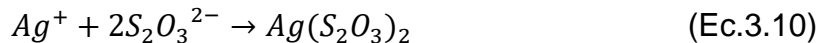


Figura 3.62: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata sin EDTA a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, c, d) 1 mA/cm<sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm<sup>2</sup>. a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.

Al entrar en contacto con NaClO-5%, los granos son atacados químicamente, principalmente los de menor tamaño, revelando así la morfología interna del recubrimiento (Figura 3.62 b, Figura 3.62d y Figura 3.62f). La apariencia general se conserva para depósitos obtenidos a densidad de corriente de 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que para densidades de 1 y 5 mA/cm<sup>2</sup>, la morfología es más irregular. Este resultado confirma que, a bajas densidades de corriente, el crecimiento del grano se ve favorecido produciendo un recubrimiento homogéneo, mientras que con incrementos en la densidad de corriente de depósito se obtienen recubrimientos más irregulares.

En muestras previas al contacto con NaClO-5% (Figura 3.63a, Figura 3.63c y Figura 3.63e), se observan superficies con espesores cercanos a los 7 μm, para los distintos valores de corriente, además se tuvo presencia de azufre en la interfaz Cu-Ag (zonas negras), el cual se infiere se encuentra presente como remanente de los depósitos de plata en el baño de tiosulfatos al actuar como acomplejante de la electrodeposición, de acuerdo a la siguiente reacción:



Para las muestras en contacto con el NaClO-5% (Figura 3.63b, Figura 3.63d y Figura 3.63f), es posible que el azufre presente en las capas intermedias del recubrimiento (interfaz Cu-Ag), promueva la formación del SCl<sub>2</sub> al estar en contacto con el hipoclorito de sodio, debido a la presencia de iones cloro libres [80]. Dicho compuesto es soluble, pero puede facilitar el desprendimiento de la interfaz Cu-Ag. La formación del SCl<sub>2</sub> ocurre de acuerdo con las siguientes reacciones [80]:



Las imágenes obtenidas mediante MEB con electrones retro dispersados en muestras plateadas posteriores al contacto con el NaClO-5%, presentan diferencias en el contraste en las partes externa e interna del recubrimiento debido a la presencia del cloro, el cual después de permear puede formar AgCl con la plata.

Lo anterior en combinación con las imágenes de la Figura 3.62, permite inferir que: para muestras depositadas sin EDTA, el NaClO-5% permea a través del recubrimiento, disolviendo los granos finos de Ag, llegando hasta el límite de solubilidad y precipitando como AgCl en diferentes zonas de la superficie.

Además, se encontraron zonas donde el NaClO-5% permea hasta el acero base (AISI-1075), promoviendo la formación de productos de la corrosión, los cuales aparentemente producen esfuerzos en el interior del recubrimiento. Como resultado de la formación de dichos productos de corrosión, se forman ampollas de distintas medidas, las cuales finalmente resultan en la fractura del recubrimiento de Ag, dejando expuesto al acero base y/o al cobre.



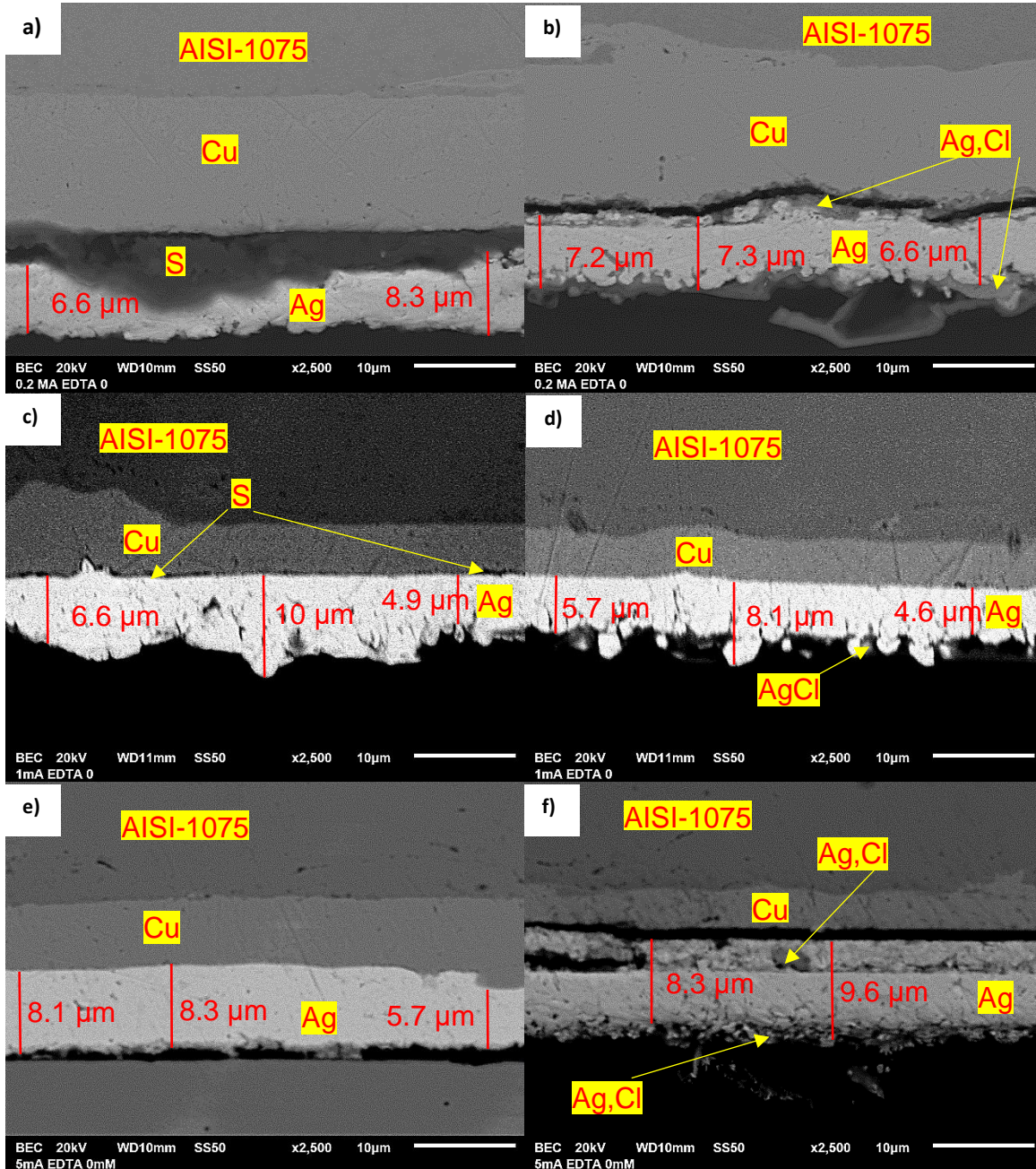


Figura 3.63: Imagen obtenida mediante MEB que muestra la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata sin EDTA a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, c, d) 1 mA/cm<sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm<sup>2</sup>. a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.

En el caso de la muestra depositada a densidad de corriente de  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ , el desprendimiento puede ser atribuido a la presencia de la capa de azufre en la interfaz (Figura 3.63b). Al ser el recubrimiento de plata poroso permite el paso del electrolito hasta la superficie del cobre donde comienza la disolución del azufre y del cobre, teniendo así todo el azufre disuelto en el medio como  $\text{SCl}_2$ , además de cobre disuelto de la interfaz, lo anterior facilitando la fractura y delaminación de la capa de plata (Figura 3.64).

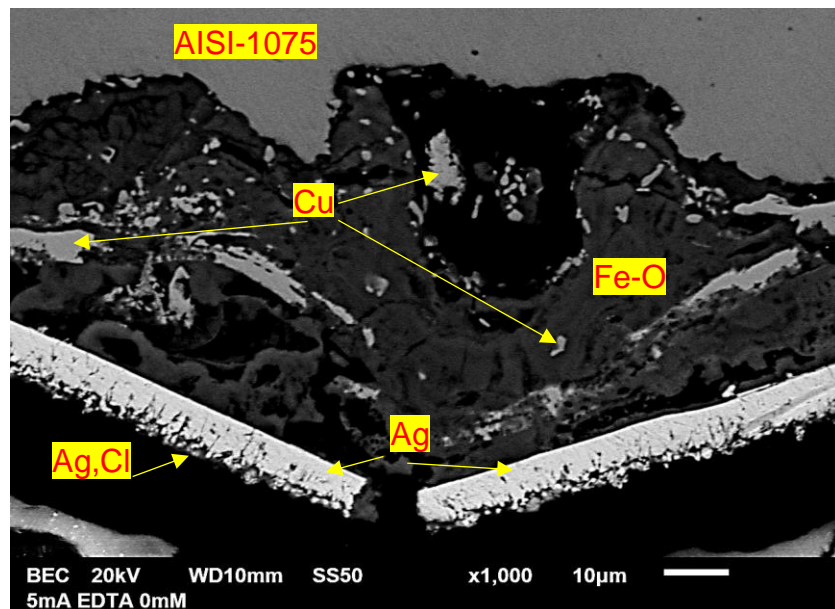


Figura 3.64: Imagen obtenida mediante MEB que muestra un corte transversal de la pieza plateada a  $5 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA en zona de fractura de recubrimiento.

La Figura 3.65, Figura 3.66 y Figura 3.67, muestran la zona superficial del recubrimiento depositado a densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$  y los espectrogramas EDS correspondientes (cps = conteos por segundo).

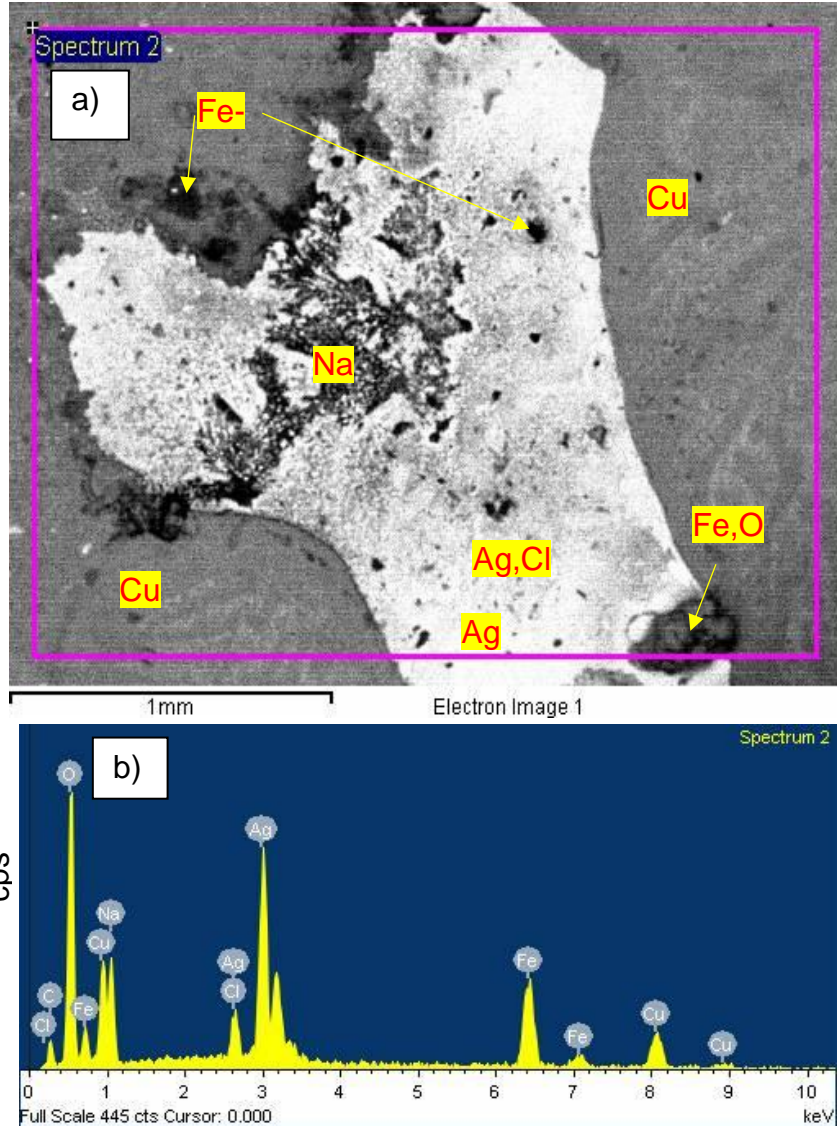


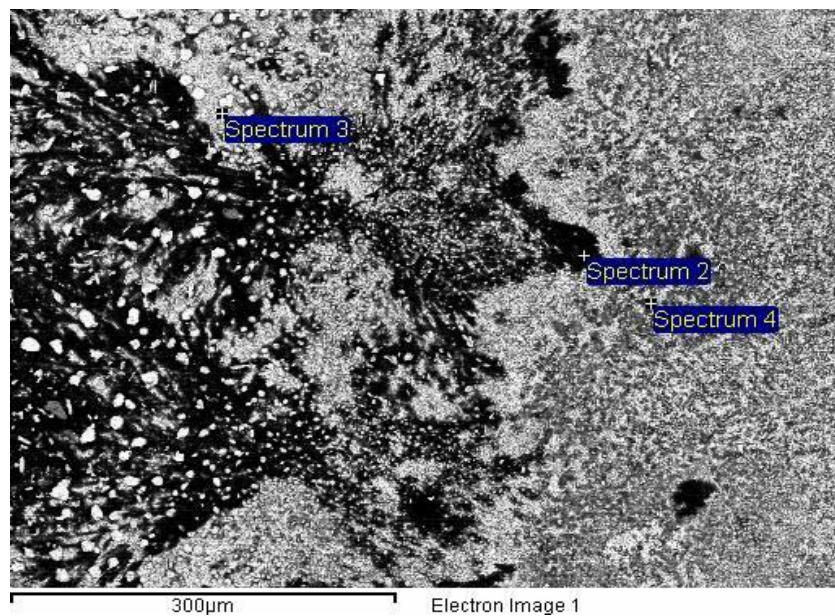
Figura 3.65: a) Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada a densidades de corriente de  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA, posterior al contacto con  $\text{NaClO-5\%}$  y b) espectrograma EDS correspondiente a la región indicada en el inciso a.

En la Figura 3.65 se observa la presencia de hierro el cual está presente en zonas con plata y zonas con Cu. Además, se encontró contenido de cobre (Figura 3.66 y Figura 3.67b y Figura 3.67c) La presencia de Fe y Cu, está relacionada con el deterioro del sistema de recubrimientos al estar en contacto con  $\text{NaClO-5\%}$  (Figura 3.65).



La Figura 3.66 corresponde a una ampliación de la Figura 3.65. Los espectrogramas EDS correspondientes a las zonas indicadas en la Figura 3.66 se presentan en la Figura 3.67. Los principales elementos presentes son Ag, Cu, Na y O. La presencia de cobre en los espectrogramas se relaciona con la superficie del acero cobrizado que queda expuesta como resultado del desprendimiento o agrietamiento del recubrimiento (ver Figura 3.65). La presencia de Na puede estar relacionada con residuos de NaClO después de secarse.

A partir de los resultados de la Figura 3.65, Figura 3.66 y Figura 3.67 se puede concluir que el NaClO-5% permeó a través del recubrimiento de plata, causando la disolución del cobre hasta estar en contacto con el metal base. Esto último, finalmente permite la formación de productos de corrosión de acero AISI-1075.



*Figura 3.66: Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada a densidad de corriente de  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA, posterior al contacto con NaClO-5%.*



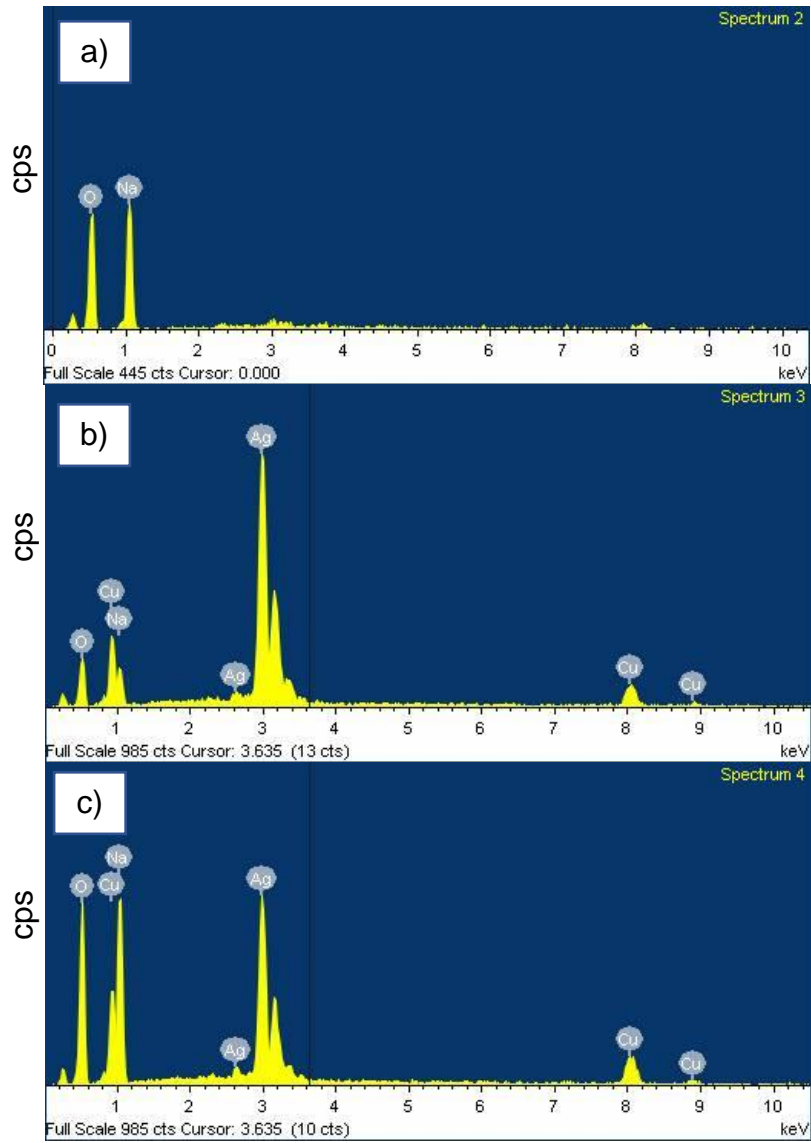


Figura 3.67: Espectrogramas EDS correspondientes a las regiones indicadas en la Figura 3.56.

#### 3.4.4.2 EDTA 5mM

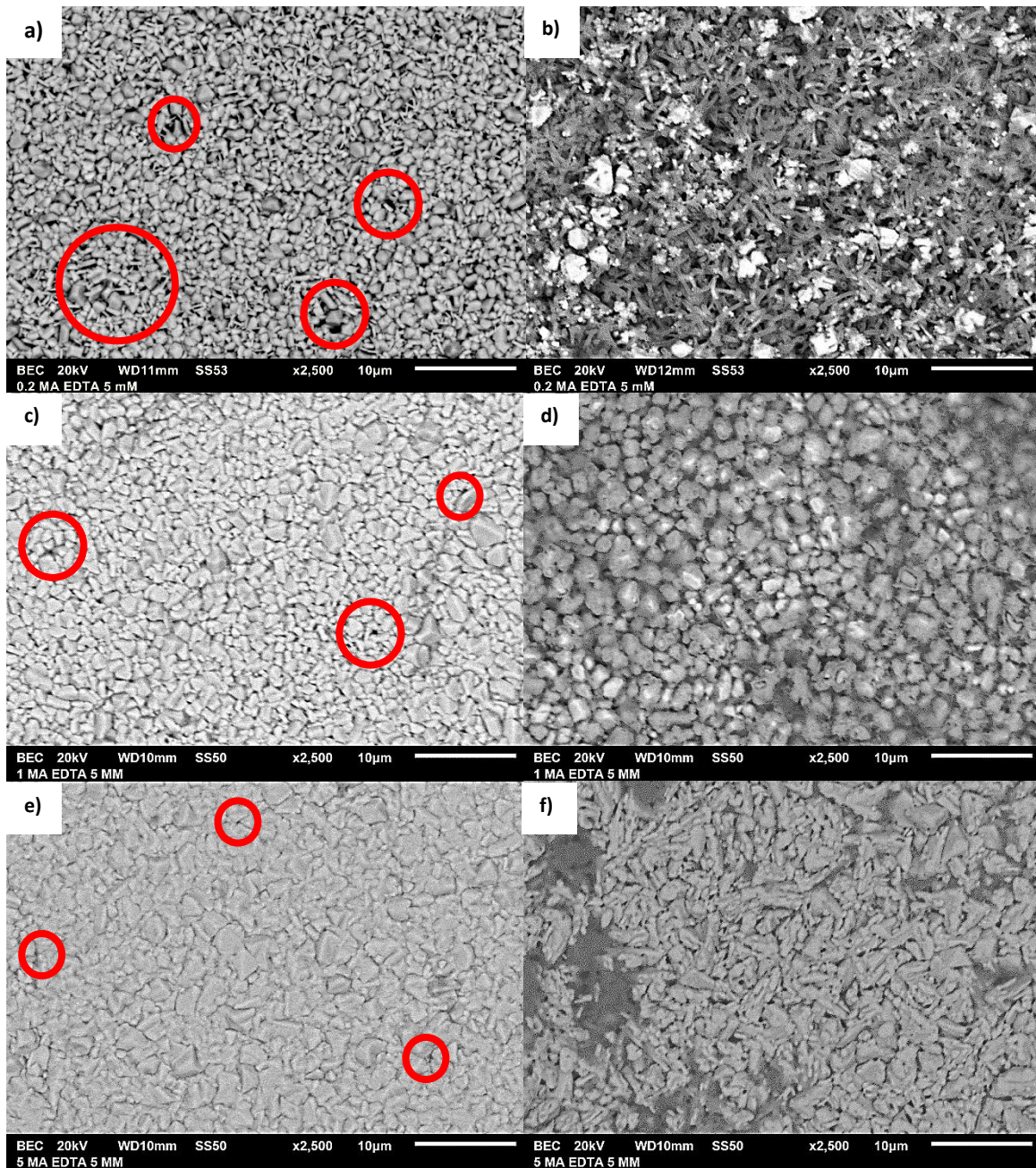
Al emplear una concentración de EDTA 5mM durante el proceso de deposición, se observó que los recubrimientos siguen siendo porosos (círculos rojos, Figura 3.68a, Figura 3.68c y Figura 3.68e). La presencia de poros, al igual que en depósitos sin EDTA permitió que permeara la solución de NaClO-5% promoviendo la disolución de la capa de cobre, llegando en algunas zonas a la base de acero AISI-1075.

El comportamiento del recubrimiento de la Figura 3.68b el cual tuvo un espesor de aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  y un valor de 177 mpa, puede adjudicarse a que en la interfaz Ag-Cu se forma una capa que contiene azufre y plata (Figura 3.69a), probablemente de sulfuros de plata.

Aún y cuando el tiempo de deposición fue igual para todas las muestras a las mismas densidades de corriente con y sin aditivo, para el caso de depósitos a 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, se observó que la capa de plata pura depositada fue menor a los 4  $\mu\text{m}$  (Figura 3.69a), además de la presencia de depósitos de azufre en la interfaz.

El efecto positivo que se observa del EDTA como aditivo en concentración 5mM es que favorece la nucleación de los cristales de plata, resultando en depósitos más finos de granos de tamaño similar, los cuales mantienen su morfología después del contacto con el NaClO-5% para depósitos a 1 mA/cm<sup>2</sup> y 5 mA/cm<sup>2</sup>.

Por otra parte, el efecto negativo de la presencia del EDTA es que favorece la deposición de azufre y compuestos de plata con azufre, los cuales pueden reducir la adherencia del recubrimiento, así como permitir el paso de iones cloruro u otros radicales libres en la solución que permitan la disolución acelerada de la capa de azufre y cobre, llegando en algunas zonas hasta la matriz de acero AISI-1075.



*Figura 3.68: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 5 mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, c, d) 1 mA/cm<sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm<sup>2</sup>. a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.*



En la Figura 3.69 se observa el mismo comportamiento que en lámina sin EDTA, disolución del cobre y en algunas zonas productos de corrosión en el acero AISI-1075, ruptura y delaminación del recubrimiento de Ag, y presencia de regiones con Ag y Cl en el depósito de plata, posiblemente relacionadas con formación del AgCl.

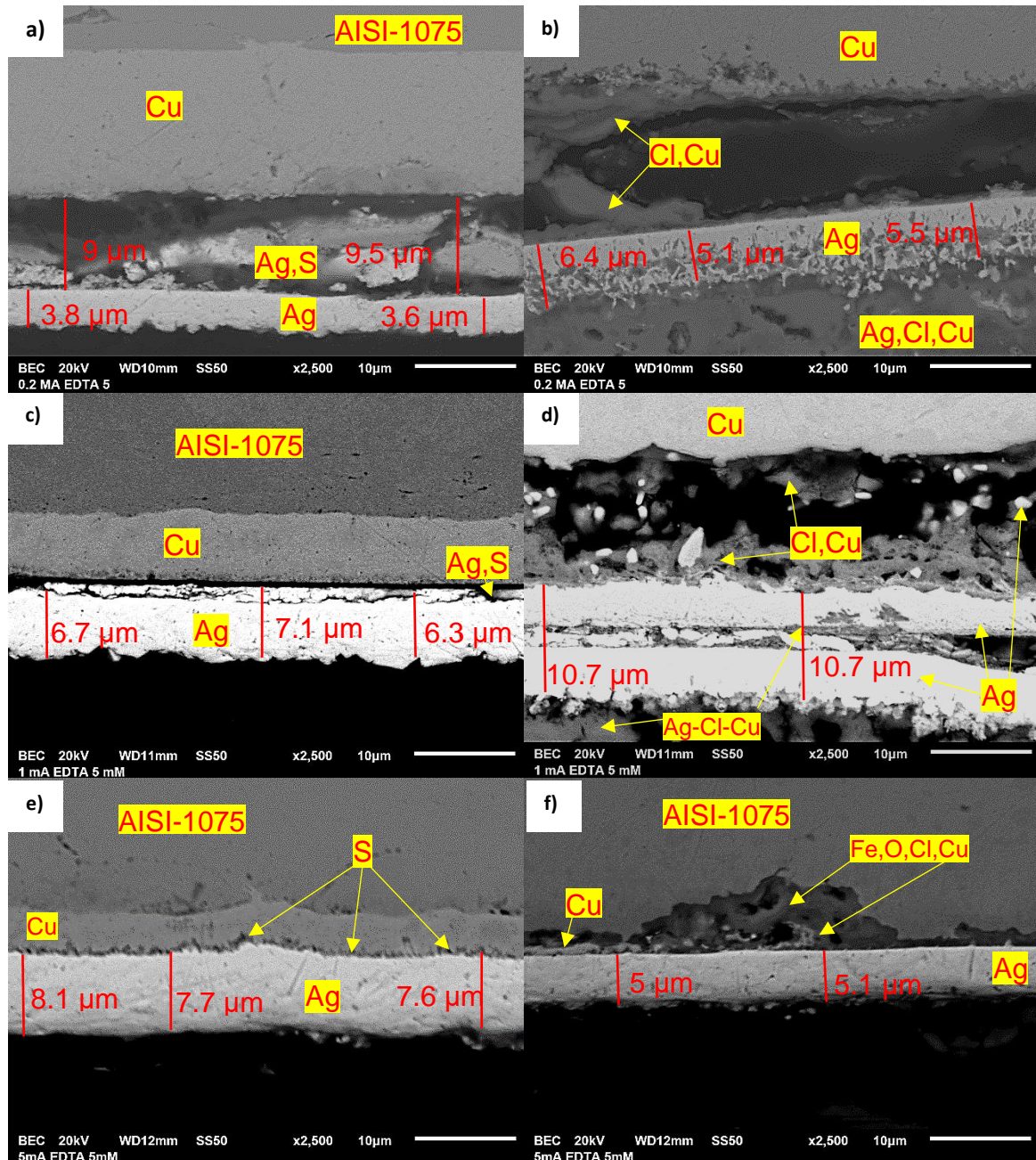


Figura 3.69: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 5 mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, c, d) 1 mA/cm<sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm<sup>2</sup>. a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.

La Figura 3.70a muestra una imagen superficial de las láminas de acero AISI-1075 con recubrimiento de Ag después de haber estado en contacto con NaClO<sub>3</sub>-5%. El recubrimiento se caracteriza por la presencia de óxidos de hierro (ampollas) y agrietamiento de la capa de plata. Los análisis obtenidos mediante EDS se realizaron en las zonas marcadas en la Figura 3.70a, como complemento a los análisis realizados en la Figura 3.66 y Figura 3.67.

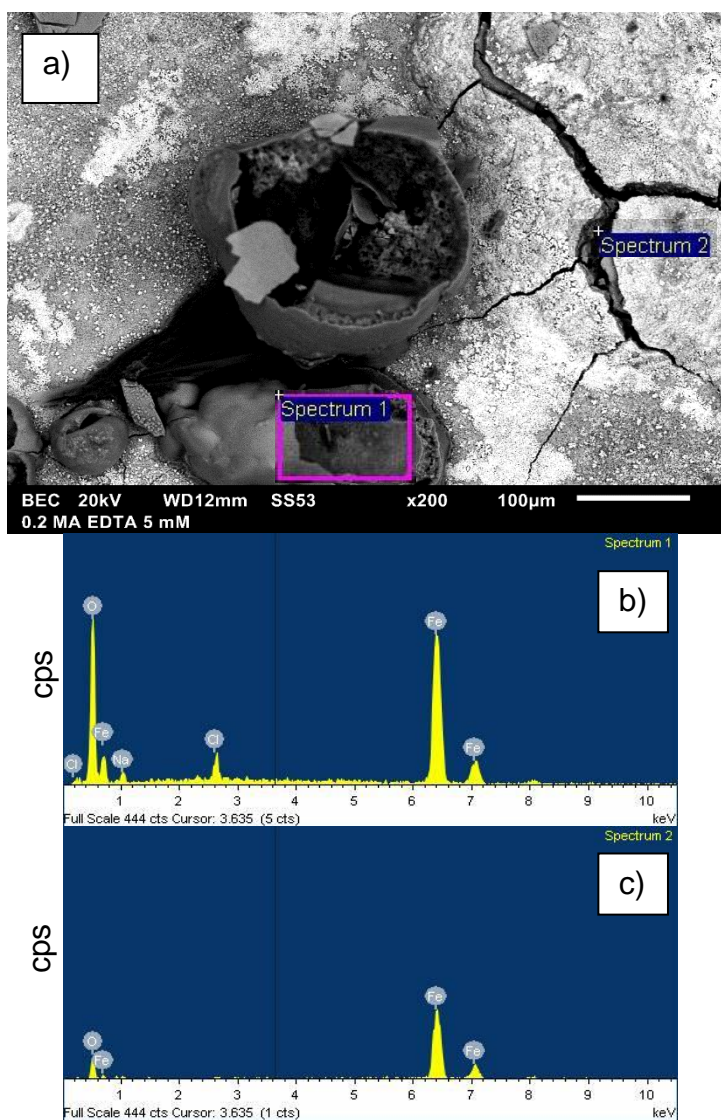


Figura 3.70: a) Imagen obtenida mediante MEB en la superficie de la lámina plateada con EDTA 5 mM a una densidad de corriente de 0.2 mA/cm<sup>2</sup> y b, c) espectrogramas EDS correspondientes a las regiones indicadas en el inciso a.

#### 3.4.4.3 EDTA 10 mM

A diferencia de los recubrimientos obtenidos con una concentración de EDTA 5 mM, se observa que aquellos obtenidos con una concentración 10 mM favorecen el proceso de nucleación, teniendo superficies de granos finos y de tamaño uniforme a lo largo del depósito (Figura 3.71a, Figura 3.71c y Figura 3.71e).

El comportamiento de los recubrimientos obtenidos con una concentración de EDTA 10 mM es similar al de los casos anteriores, los poros permiten el paso de iones de la solución permitiendo la disolución del cobre (Figura 3.72d), atacando en algunas zonas el AISI-1075, formando cúmulos de productos de corrosión, los cuales rompen la capa de plata y permiten que continúe el proceso de corrosión.

En esta concentración de aditivo se siguió manteniendo de igual forma el espesor medio de los recubrimientos (Figura 3.72b, Figura 3.72d y Figura 3.72f), pero se observó también que, igual que en el caso de EDTA 5 mM, el depósito a  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  tiene una capa muy delgada de deposición. Esto puede estar relacionado con la baja corriente aplicada en el sistema, en conjunto con la resistencia creciente del sistema recubierto. Es decir, la corriente es insuficiente para sobrepasar la energía administrada necesaria para lograr recubrimientos de mayores espesores.

El problema de un espesor delgado se ve reflejado en el comportamiento del recubrimiento al entrar en contacto con el NaClO-5%, se degrada la superficie promoviendo la formación de AgCl y disolviendo la matriz interna, teniendo Cu (Figura 3.72b) y óxidos de Fe (Figura 3.72f) en la cercanía del recubrimiento de plata.

Finalmente en el caso de depósitos con EDTA 10 mM a  $1 \text{ mA/cm}^2$  y  $5 \text{ mA/cm}^2$ , aún y cuando mantienen su morfología de granos (posterior al contacto con el NaClO-5%), sus valores de mpa ( $168 \pm 97$  y  $174 \pm 73$ , respectivamente) son mayores al obtenido para depósitos de  $1 \text{ mA/cm}^2$  sin usar EDTA ( $160 \pm 94$ ). Esto puede deberse a que los granos de diferentes tamaños formados con  $1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA, obstaculizan el paso de iones y reaccionan primero con la plata antes de llegar al sustrato.



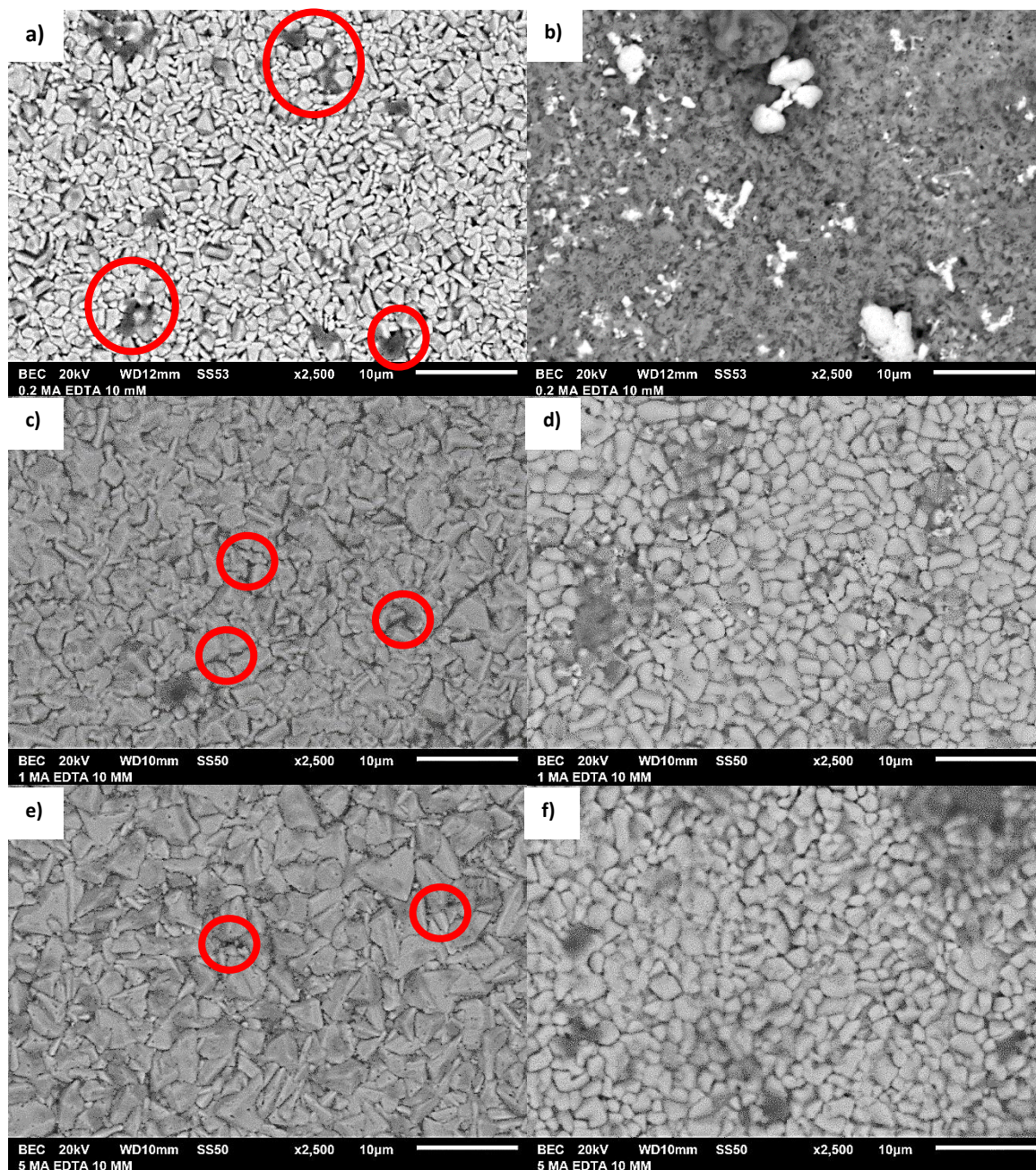


Figura 3.71: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 10mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, c, d) 1 mA/cm<sup>2</sup> y e, f) 5 mA/cm<sup>2</sup>. a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.

Además de lo ya mencionado, se observa que en los 3 depósitos la disolución del cobre reduce la adherencia del depósito de plata debido a la formación de productos de corrosión frágiles formados en la interfaz Cu-Ag (Figura 3.72).



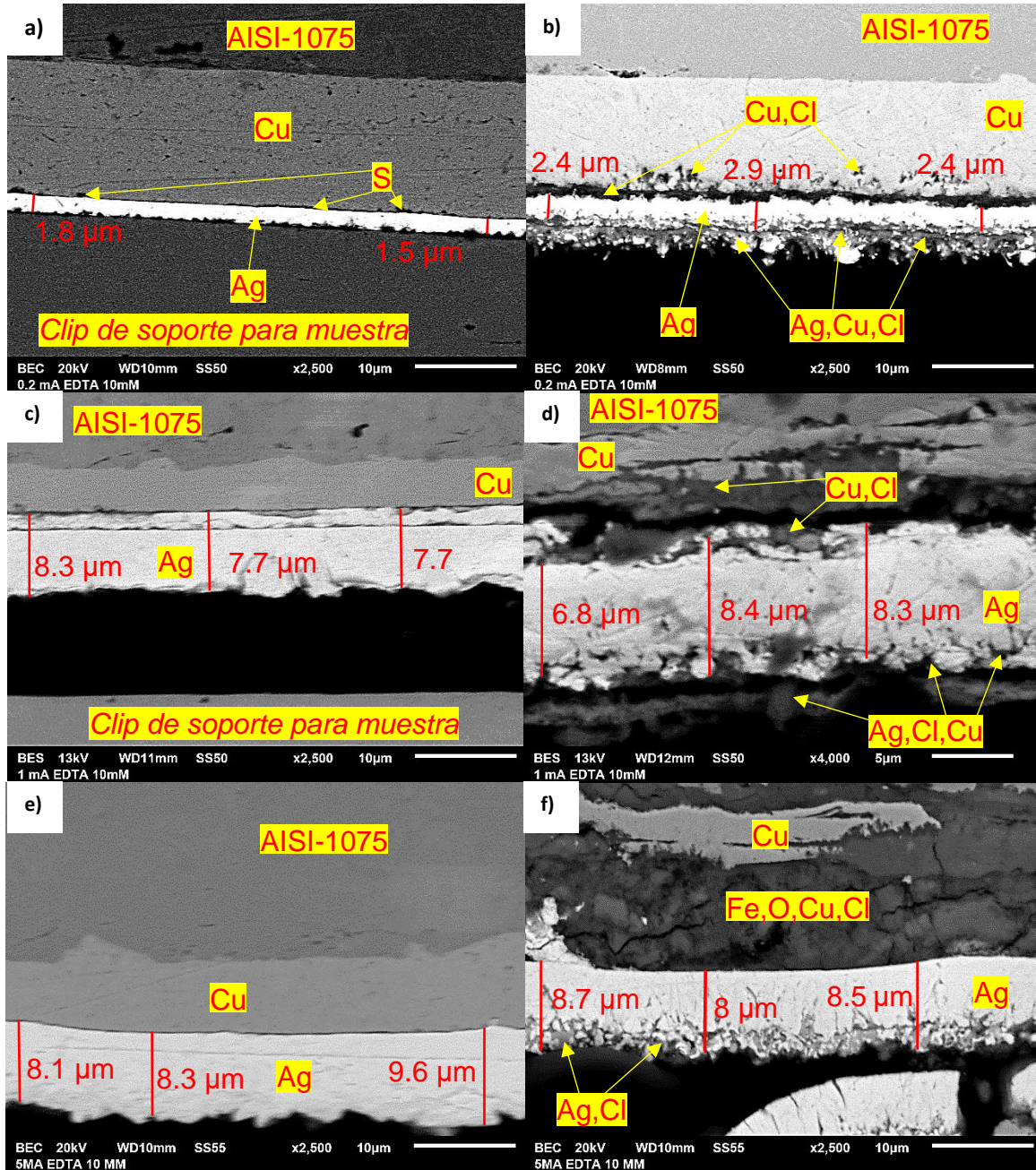


Figura 3.72: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de recubrimientos electrolíticos de plata con EDTA 10mM a densidades de corriente de: a, b) 0.2 mA/cm², c, d) 1 mA/cm² y e, f) 5 mA/cm². a, c, e) Antes y b, d, f) después del contacto con NaClO-5%.

### 3.5 Engrosamiento de recubrimiento de plata y precipitación de AgCl

Como primer resultado de esta última etapa, se encontró que el hecho de incrementar el tiempo de residencia en el baño de tiosulfatos promueve que los recubrimientos de plata no sufran ataque corrosivo o de disolución debida al HCl 0.1M. Mismo con el que estuvo en contacto al realizar la celda para la reducción de AgCl en la superficie, obteniendo una coloración oscura en la superficie de la lámina lo cual es característico de los precipitados de AgCl (Figura 2.15, página 55).

Posterior a la formación de AgCl en la superficie, se evaluó la resistencia a la polarización obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 3.9.

*Tabla 3.9: Resultados de resistencia a la polarización de láminas con tiempo de plateado 5h para obtención de espesor 23.8  $\mu\text{m}$*

		$i = 1\text{mA/cm}^2$		
		#1	#2	#3
<b>EDTA 0mM</b>	mpa	84	95	211
	Media	<b>130</b>		
	Ecorr (mV)	4.76	4.96	7.22
	Media	<b>5.645</b>		
	Icorr (mA)	0.54	0.61	1.37
	Media	<b>0.84</b>		
	Resistencia (Ohm/cm <sup>2</sup> )	5.6	5.0	2.2
	Media	<b>4.269</b>		

Los valores de mpa se reducen de 160 +/- 94 a 130 +/- 57.5, es decir, un 18.75%. Esto con el incremento del tiempo de residencia para el recubrimiento de 2 h a 5 h, así mismo la formación de productos de corrosión disminuyó. La Figura 3.73 muestra las curvas de Rp realizadas para los recubrimientos con espesor mayor a los 20  $\mu\text{m}$ .

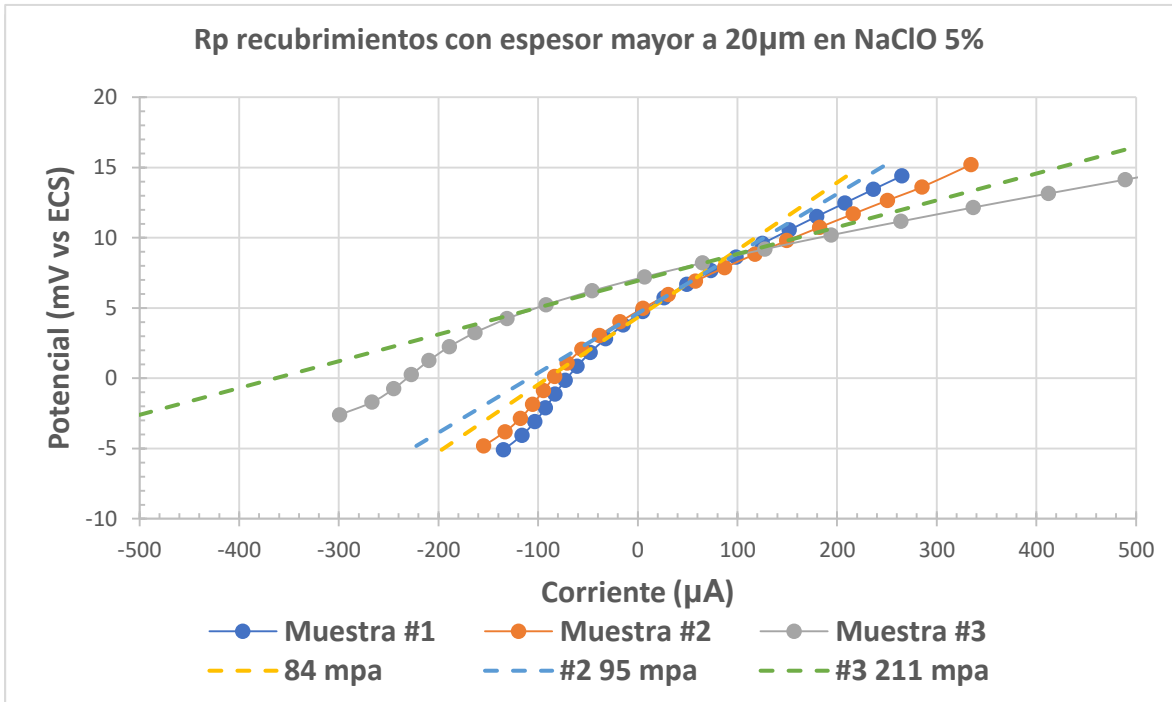


Figura 3.73: Gráficas  $E$  vs corriente obtenidas por  $R_p$  para lámina AISI-1075 cobrizada y plateada con  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA, de área =  $8.55 \text{ cm}^2$ ,  $\rho = 10.5 \text{ g/cm}^3$  y peso equivalente =  $107.8 \text{ g/E.Q.}$

En conjunto con la información proporcionada por la Tabla 3.9, la Figura 3.74 muestra que aún y cuando el depósito exhibe una superficie uniforme antes de estar en contacto con el NaClO-5% (Figura 3.74a), al entrar en contacto con dicho medio, los poros presentes permiten el paso de iones. Como resultado hay un cambio en la morfología de los granos quedando con un tamaño alrededor de  $2.2 \mu\text{m}$  en promedio (Figura 3.74b) comparado con granos de  $4 \mu\text{m}$  previos al contacto con NaClO-5%, ello por efecto de la disolución de plata.



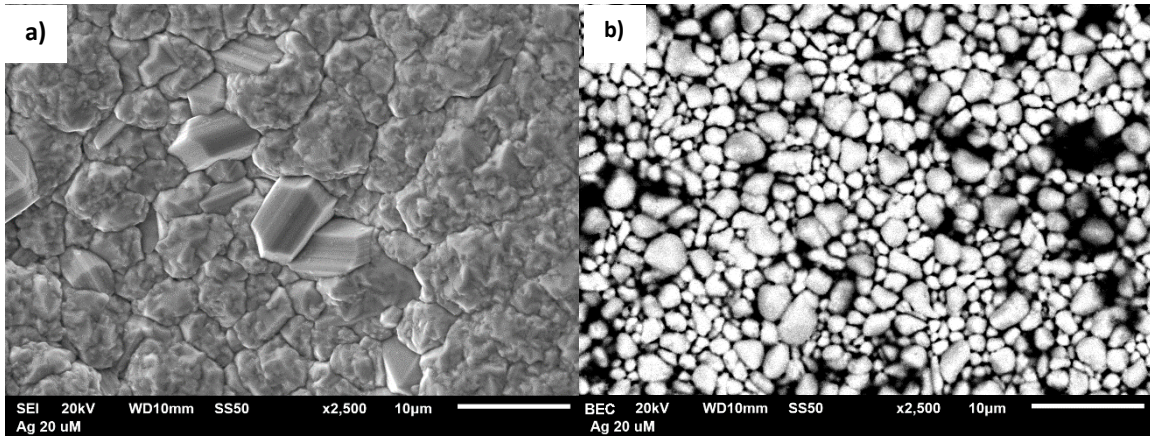


Figura 3.74: Imágenes obtenidas mediante MEB en la superficie de láminas recubiertas con plata con espesor mayor a  $20\ \mu\text{m}$ , sin EDTA a densidad de corriente de  $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ : a) antes y b) posterior al contacto con  $\text{NaClO}-5\%$ .

El recubrimiento de plata también tuvo un deterioro al entrar en contacto con el medio, reduciéndose el valor medio del espesor de alrededor de  $23.8\ \mu\text{m}$  a aproximadamente  $20\ \mu\text{m}$ , esto debido a la reacción entre la Ag y el  $\text{Cl}^-$ . Además, se observó que el deterioro también se presentó en la parte interna. La Figura 3.75a y la Figura 3.75b, muestran el recubrimiento antes y después de ser puesto en contacto con el  $\text{NaClO}-5\%$ , respectivamente. Se observan zonas de disolución, los estudios de EDS revelaron presencia de cloro en la interfaz Cu-AISI-1075 así como en la interfaz Cu-Ag en las zonas negras (Figura 3.76).

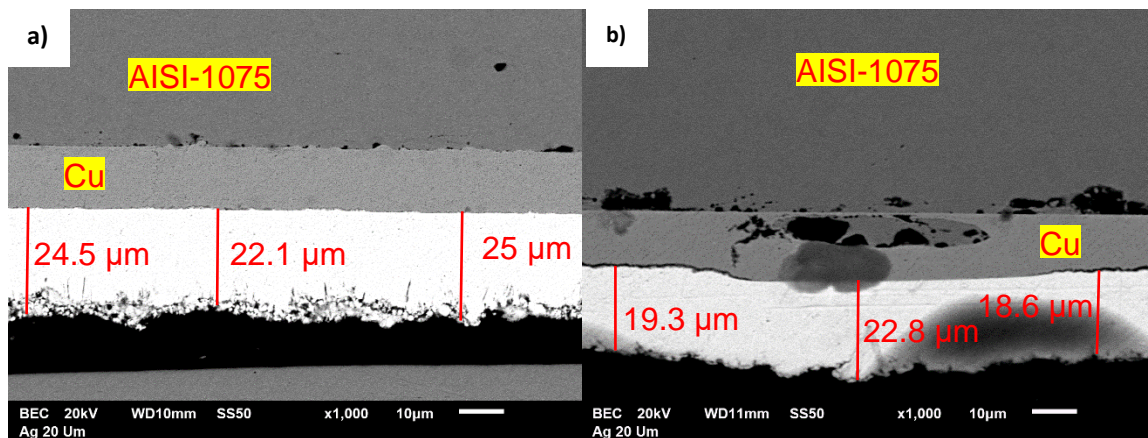


Figura 3.75: Imágenes obtenidas mediante MEB que muestran la sección transversal de láminas de acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata con espesor mayor a  $20\ \mu\text{m}$  obtenido a  $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ : a) previo y b) posterior al contacto con  $\text{NaClO}-5\%$ .

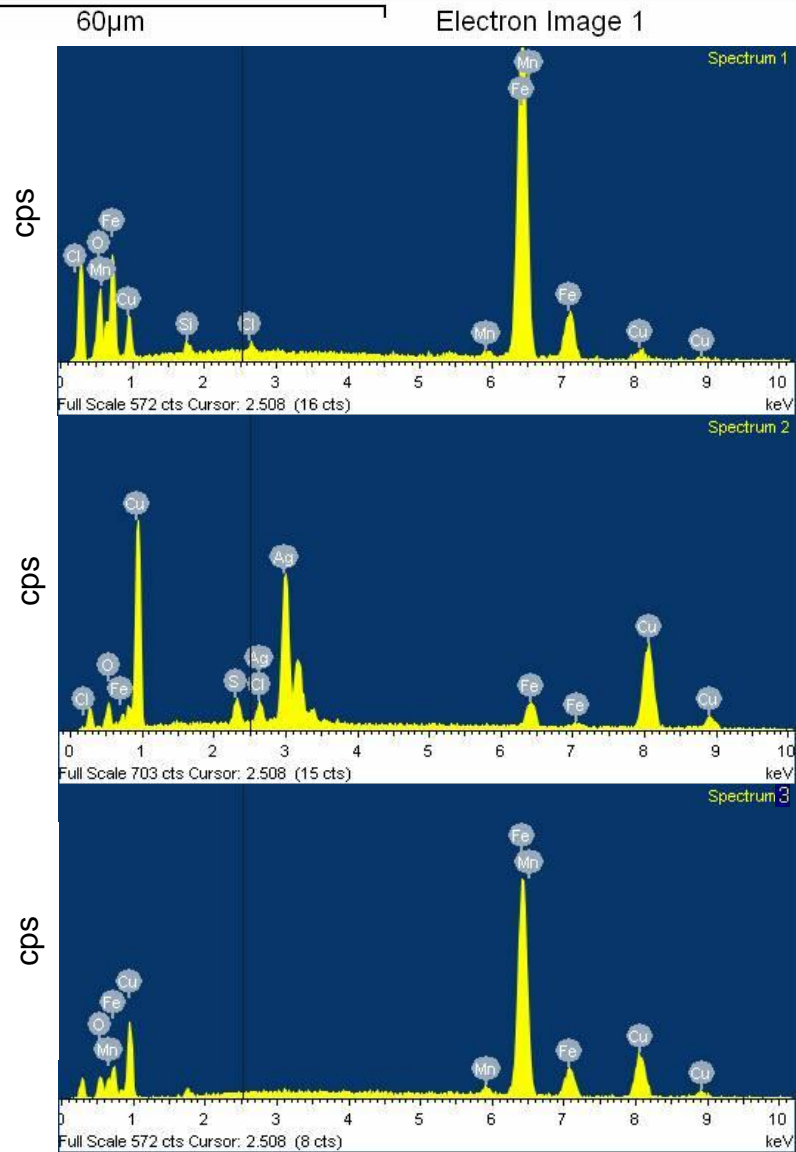
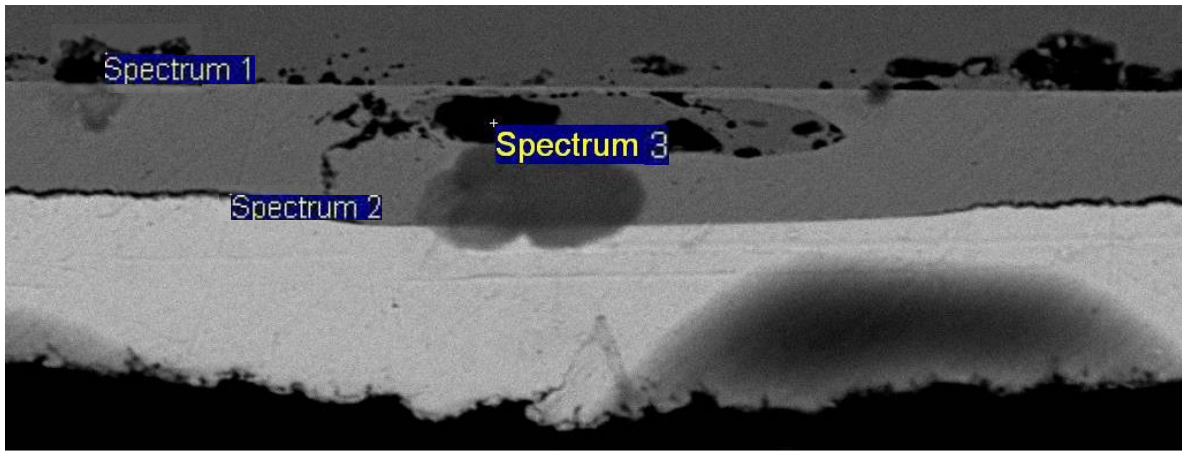


Figura 3.76: a) Imagen obtenida mediante MEB que muestra el corte transversal del acero AISI-1075 cobrizado y con recubrimiento de plata depositada a  $1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA, muestra que estuvo en contacto con  $\text{NaClO-5\%}$ ; b y c) espectrogramas EDS correspondientes a las zonas indicadas en el inciso a.



R.M. Krishnan y col. [71], reportaron que a espesores mayores a 15  $\mu\text{m}$  los poros son nulos para baños de tiosulfatos, evaluados electroquímicamente en solución de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ). En este caso, la evaluación se realizó en  $\text{NaClO}$ -5% y es probable que, debido a que el hipoclorito o iones cloruro tienen un menor radio iónico que el nitrato de potasio, es viable que permee entre los poros del recubrimiento. Los radios iónicos correspondientes son;  $\text{Na}^+ = 95 \text{ pm}$   $\text{Cl}^- = 181 \text{ pm}$ ,  $\text{O}^{2-} = 140 \text{ pm}$ ,  $\text{ClO}^- = 321 \text{ pm}$ ,  $\text{K}^+ = 133$ ,  $\text{N}^{5+} = 171 \text{ pm}$ ,  $\text{NO}_3^- = 451 \text{ pm}$  ( $\text{pm} = \text{picómetros}$ ).

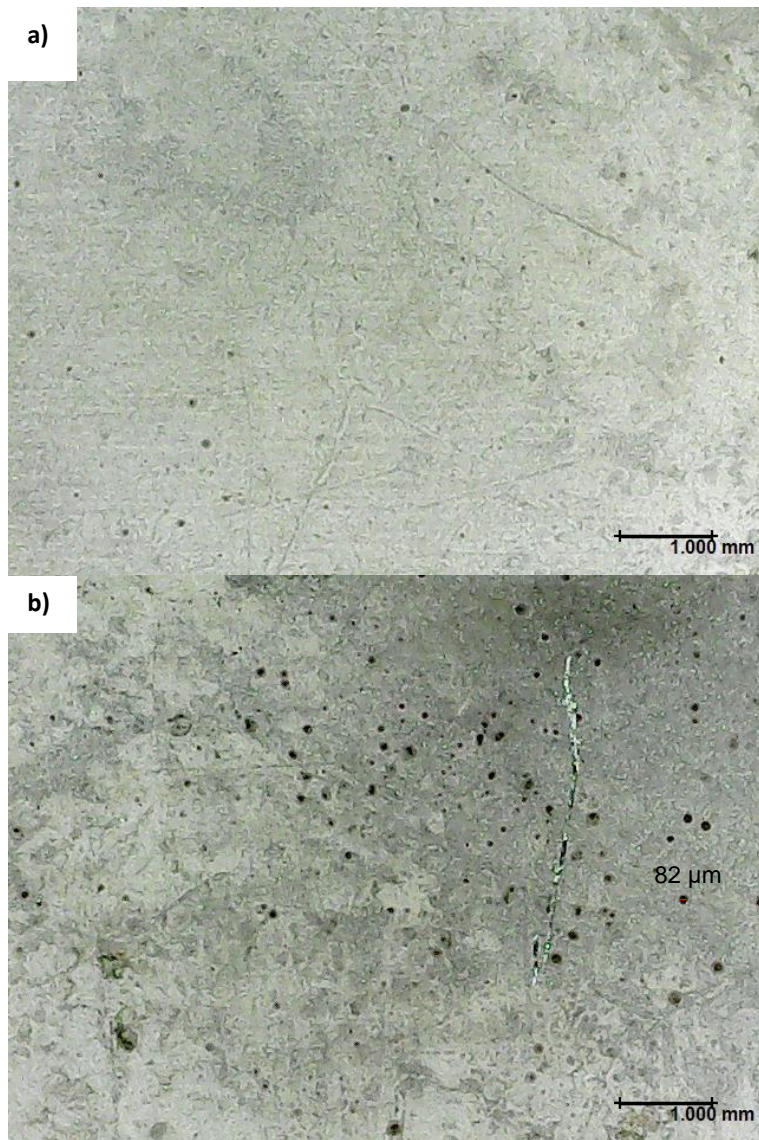
Los resultados del ensayo de porosidad aplicado sobre la superficie se muestran en la Tabla 3.10, tal como se describe en la página 55. Dicho ensayo dio como resultado un valor medio de 0.871 poros/ $\text{mm}^2$ .

*Tabla 3.10: Resultados de evaluación de porosidad en láminas de acero AISI-1075 cobrizadas, pulidas con sílice coloidal, activadas con  $\text{HNO}_3$ , y plateadas durante  $t = 5 \text{ h}$  a densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA en un baño de tiosulfatos.*

Zona	Poros	Poros/ $\text{mm}^2$	Zona	Poros	Poros/ $\text{mm}^2$
1	29	0.575	6	39	0.733
2	52	1.031	7	26	0.516
3	23	0.456	8	54	1.071
4	134	2.657	9	32	0.635
5	27	0.535	10	23	0.456

Área de muestra= 50.43 $\text{mm}^2$  Promedio = 0.871 poros/ $\text{mm}^2$

Obteniendo así un valor medio de 0.871 poros/ $\text{mm}^2$ . Como se observa en la Figura 3.77, la cantidad y la distribución de poros varía significativamente de una zona a otra de la lámina. Sin embargo, comparando los resultados de la Figura 3.41 (página 90) con los de la Figura 3.77 (página 128), se observa una amplia mejora entre las superficies ya que en la Figura 3.41 solo quedan restos de plata en la imagen, mientras que, en la Figura 3.77 son solo puntos que presentan productos de corrosión. Además, se puede observar que la resistencia a la velocidad de corrosión mejoró alrededor de un 18.75%, al comparar los resultados de mpa de la Tabla 3.8 en depósitos a  $i = 1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA contra los de la Tabla 3.9.



*Figura 3.77: Imágenes obtenidas en microscopio estereoscópico que muestran la presencia de poros en láminas de acero AISI-1075 cobrizado (pulidas con sílice coloidal, activadas con  $\text{HNO}_3$ ), y con recubrimiento de plata obtenido durante 5 h a densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$  sin EDTA en un baño de tiosulfatos: a) zona 1, b) zona 4.*

## Conclusiones

Después de las evaluaciones realizadas se concluyen los siguientes puntos:

1. La plata en un medio alcalino de NaClO-5% tiende a formar en su superficie AgCl, el cual es un halogenuro estable en el medio y de baja solubilidad.

2. En el baño de tiosulfatos propuesto con composición en g/l:  $\text{AgNO}_3 = 30$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 225$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 = 40$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 = 25$ ,  $\text{CH}_5\text{N}_3\text{S} = 0.8$ , el cobre presenta la mejor opción para la deposición de plata, esto debido a que la reacción de reducción de iones plata comienza de forma espontánea, lo cual facilita el transporte de iones a la superficie de cobre, obteniendo así depósitos de buena adherencia sin el uso de cianuros.

3. La mejor combinación para obtener recubrimientos de plata con mejor resistencia a la corrosión corresponde a no usar EDTA y depositar a una densidad de corriente de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . No obstante emplear EDTA  $10 \text{ mM}$  y depositar a  $1 \text{ mA/cm}^2$  y  $5 \text{ mA/cm}^2$  presenta resultados ligeramente inferiores en cuanto a velocidad de corrosión respecta.

4. El uso del sistema de recubrimientos redujo la velocidad de los valores de  $I_{\text{corr}}$  tanto del acero AISI-1075 como de la plata ( $2.404 \text{ mA}$  y  $2.113 \text{ mA}$  respectivamente) como se muestra en la Tabla 3.7, hasta  $0.840 \text{ mA}$  (Tabla 3.9).

5. Se partió de una hipótesis de datos termodinámicos, la cual indicaba la viabilidad de desarrollar la investigación, sin embargo, los valores de velocidad a la que ocurren los procesos ( $I_{\text{corr}}$ ), al ser evaluados revelaron que el recubrimiento se degrada rápidamente por efecto de los pares galvánicos al tener recubrimientos porosos.

6. La rugosidad del sustrato (cobrizado) es directamente proporcional a la porosidad que se logre en el depósito final de plata. Las muestras cobrizadas sin pulir (Figura 3.41), las cuales tuvieron la mayor porosidad, promueven un rápido deterioro del sistema de recubrimientos lo que se refleja en potenciales no estabilizados en tiempos de 50 minutos al medir su  $E_{\text{CA}}$ . Caso contrario a lo observado en la Figura 3.44, donde además de presentar una coloración similar a la de los electrodos de Ag/AgCl, su potencial de circuito abierto (Figura 3.43), mostró estabilización, teniendo variaciones menores a  $1 \text{ mV}$ .

7. El activado con  $\text{HNO}_3$  permitió obtener el mejor resultado en términos de recubrimientos menos porosos (Tabla 3.10) y con mayor homogeneidad. Este resultado se relaciona con la mejor limpieza de la superficie de forma no agresiva, lo cual permite que la rugosidad del sustrato no se afecte de manera significativa. Con base en la evaluación de los potenciales de circuito abierto (Figura 3.43 y Figura 3.42), las láminas activadas con HCl tienden a voltajes negativos mientras que las activadas con  $\text{HNO}_3$  se mantuvieron estables en valores cercanos a los 10 mV vs ECS.

8. La rugosidad final de los recubrimientos de plata no tiene relación con la porosidad que pueda presentarse en el mismo.

9. El EDTA cumple su función de inhibir el crecimiento dendrítico de los granos de plata y favorecer la nucleación de plata sobre la lámina y cristales de plata ya existentes. No obstante, la porosidad sigue estando presente, ya que los valores de velocidad de corrosión no disminuyeron. La caracterización de recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido permite establecer que el aditivo EDTA ayuda a lograr depósitos de granos de tamaño uniforme sobre la superficie.

10. Para una concentración de EDTA 5 mM se obtiene una mayor deposición de compuestos sulfurados en la interfaz Ag-Cu, lo cual promueve una mayor velocidad de disolución del azufre y cobre además de acelerar la corrosión del acero base, favoreciendo la fractura del recubrimiento como se observa en las curvas de mpa vs densidad de corriente de depósito (Figura 3.60).

11. Para depósitos sin EDTA, el crecimiento de grano es favorecido más que la nucleación a bajas densidades de corriente. Caso contrario ocurre en presencia de EDTA, donde a densidades de corriente de  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  los espesores no superan los  $5 \mu\text{m}$ . Aparentemente, la energía suministrada al sistema no es suficiente para rebasar la resistencia de la solución y del sistema de recubrimientos, inhibiendo así el crecimiento de la capa de plata. Para depósitos obtenidos a  $1 \text{ mA/cm}^2$  y  $5 \text{ mA/cm}^2$  la nucleación de grano es favorecida más que el crecimiento, obteniendo así depósitos con granos más finos y recubrimientos uniformes tanto para EDTA 5 mM como 10 mM.

12. La presencia de recubrimientos de plata porosos, permite la permeabilidad del electrolito a través del mismo, promoviendo la degradación de todo el sistema de recubrimientos debido a que el cobre, además de también ser poroso, forma compuestos solubles en el medio, rompiendo en algunas zonas el recubrimiento de plata, aumentando el área de contacto del NaClO-5% con el cobre/AISI-1075 (Figura 3.64).

13. En presencia de NaClO-5% el cobre presenta un comportamiento más noble que el de la plata y el AISI-1075, lo cual está en concordancia con sus valores cinéticos de  $I_{corr}$  (0.664 mA, 2.404 mA y 2.113 mA para Cu, AISI-1075 y Ag, respectivamente). Termodinámicamente el cobre tenderá a disolverse y formar cloruros cúpricos en solución. Sin embargo, el cobre en los pares galvánicos formados con la plata y el acero AISI 1075, su  $E_{corr}$  disminuye en 1 o 2 órdenes de magnitud, aunque su  $I_{corr}$ , directamente proporcional a su velocidad de corrosión, solo aumenta 1 orden de magnitud.

## Referencias

- [1] D. Jones, "Designing to prevent corrosion; Importance of design," in *Principles and prevention of corrosion*, 2nd ed., P. Daly, Ed. Prentice Hall, 1996, pp. 528–531.
- [2] G. U. Pacheco, "Hoja de Seguridad de producto," Santa Catarina, Nuevo León, Mexico, SAP: HSPT-6050002, 1998.
- [3] M. G. Fontana, "Pitting Corrosion," in *Corrosion engineering*, 3rd ed., S. Rao, Ed. McGraw Hill, 1987, pp. 63–73.
- [4] A. J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels.," *Eng.*, no. 11, pp. 1207–1209, 2017.
- [5] M. Morgantini, D. MacKenzie, T. Comlekci, and R. van Rijswick, "The effect of mean stress on corrosion fatigue life," *procedia Eng.*, vol. 213, pp. 581–588, 2018.
- [6] Z. O. Znak and O. I. Zin', "Reduction of the corrosiveness of liquid wastes of the production of Chlorine and Caustic Soda," *Transl. from Fiz. Mekhanika Mater.*, vol. 53, no. 1, pp. 108–112, 2017.
- [7] P. Marcel, "Establishment and interpretation of potential-pH equilibrium diagrams," in *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions*, 2nd ed., Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974, pp. 343–405.
- [8] F. Yang, "Corrosion protection of steel embedded in new sustainable cementitious materials," Politecnico di Milano, 2017.
- [9] A. D. Slatkin, "Direct coating of silver on iron or steel," US Patent 2,449,726, 1948.
- [10] R. M. Krishnan, S. Sriveeraraghavan, and S. R. Natarajan, "Thiosulphate baths for silver plating," *Bull. Electrochem.*, vol. 2, no. 3, pp. 257–260, 1986.
- [11] G. M. de Oliveira and I. A. Carlos, "Silver-zinc electrodeposition from a thiourea solution with added EDTA or HEDTA," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no.



- 8, pp. 2155–2163, 2009.
- [12] P. Presti, “Corrosion resistance of silver-plated steel: Phosphating the steel before plating,” *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 84, no. 1, pp. 335–346, 1943.
- [13] A. I. Science, “Atlas of Eh-pH diagrams Intercomparison of thermodynamic databases,” Japan, 2005.
- [14] J. Rosenberg, L. Epstein, and P. Krieger, *Química*, 9na ed. CDMX: McGraw Hill, 2009.
- [15] A. Blair, “Silver plating,” in *ASM Handbook, Volume 5: Surface engineering*, ASM International, 1994, pp. 851–853.
- [16] Pellat, “Elkington’s Process of Electro-Plating and Gilding.,” *J. Franklin Inst.*, vol. 37, no. 3, pp. 212–213, 1843.
- [17] A. Blair, “Silver Plating,” *Met. Finish.*, vol. 100, no. 1, pp. 284–290, 2002.
- [18] E. Hradil, H. Hradil, and A. M. Weisberg, “Silver Complex, method of making SAID complex and method and electrolyte containing SAID complex for electroplating silver and silver alloys,” US Patent 4126524, 1978.
- [19] N. Fishelson, A. Inberg, N. Croitoru, and Y. Shacham-Diamand, “Highly corrosion resistant bright silver metallization deposited from a neutral cyanide-free solution,” *Microelectron. Eng.*, vol. 92, pp. 126–129, 2012.
- [20] I. Kristev and M. Nikolova, “Structure of silver electrodeposits plated from different complex electrolytes,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 16, pp. 703–706, 1986.
- [21] S. Schäfer and T. Richardson, “Cyanide-free electrolyte composition and method for the deposition of silver or silver alloy layers on substrates,” US Patent 9,657,402, 2017.
- [22] D. Michaud, “Metal’s Electrochemistry of Cyanide Solutions,” *911 Metallurgist*, 2017. [Online]. Available: <https://www.911metallurgist.com/metal-electrochemistry-cyanide-solutions/>. [Accessed: 17-Jun-2019].

- [23] R. Bhattacharya, "Cyanides," *Encyclopedia of the Neurological Sciences*. Elsevier Inc., pp. 919–920, 2014.
- [24] R. Winston Revie, "Simplified procedure for constructing Pourbaix diagrams," in *Uhlig's corrosion handbook*, 3rd ed., Ottawa, Canada: Wiley and sons, 2011, pp. 93–103.
- [25] R. Winston Revie, "Pourbaix diagrams for multielement systems," in *Uhlig's corrosion handbook*, 3rd ed., Ottawa, Canada: Wiley and sons, 2011, pp. 103–110.
- [26] Outotec, "HSC chemistry, Software for molecular modeling, sample tracking and chemical inventory." Outotec technologies.
- [27] Thermfact/CRCCT-GTT-Technologies, "FactSage." Thermfact and GTT-Technologies.
- [28] D. Kopeliovich, "Silver strike," *Silver plating [SubsTech]*, 2014. [Online]. Available: [http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=silver\\_plating](http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=silver_plating). [Accessed: 25-Jun-2019].
- [29] D. C. Harris, "Potenciales estándar de reducción," in *Análisis químico cuantitativo*, 3ra ed., N. Grepe, Ed. México D.F.: Iberoamérica, 1992, pp. 815–824.
- [30] F. Z. Ren, L. T. Yin, S. S. Wang, A. A. Volinsky, and B. H. Tian, "Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 23, no. 12, pp. 3822–3828, 2013.
- [31] B. Kavitha, P. Santhosh, M. Renukadevi, A. Kalpana, P. Shakkthivel, and T. Vasudevan, "Role of organic additives on zinc plating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 6, pp. 3438–3442, 2006.
- [32] Galvanolyte, "Procesos - Galvanolyte S.A. de C.V." [Online]. Available: <https://galvanolyte.com.mx/procesos/>. [Accessed: 12-Dec-2018].

- [33] B. Group, "Helical compression springs," in *Engineering guide to spring design*, E-Book., Asociated Springs, 2005, p. 85.
- [34] R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Éteres y epóxidos," in *Química Organica*, 5ta ed., Pearson, 1998, pp. 700–718.
- [35] J. McMurry, "Reactions of epoxides; ring opening," in *Organic Chemistry*, 7ed ed., Thomson Brooks/Cole, 2008, pp. 662–665.
- [36] G. P. Bierwagen, "The science of durability of organic coatings: a foreword," *Prog. Org. Coatings*, vol. 15, no. 3, pp. 179–195, 1987.
- [37] M. Bracho, A. Callejón, and A. C. Hernández, "Evaluación de la cinética de precipitación del hierro y manganeso disueltos en agua subterránea utilizando aire o hipoclorito de sodio como oxidante," Nuestra Señora del Rosario de Baruta, Venezuela, 2012.
- [38] S. I. Abdullah and M. N. M. Ansari, "Mechanical properties of graphene oxide ( GO )/ epoxy composites," *HBRC*, no. August, pp. 1–6, 2014.
- [39] Químicas, "Ejemplos de Oxidantes," 2015. [Online]. Available: <https://www.quimicas.net/2015/11/ejemplos-de-oxidantes.html>. [Accessed: 16-Jan-2020].
- [40] Cromax and Axalta, "Variprime ® 615s™ self -etching primer." Axalta coating systems, pp. 1–3, 2014.
- [41] G. Dieter, "Fracture," in *Mechanical metallurgy*, McGraw Hill, 1961, pp. 190–211.
- [42] M. Szudarek, M. Nowicki, F. Wierzbicki, and M. Safinowski, "Static field magnetic flux thickness gauge," *Autom. 2019 Prog. Autom. Robot. Meas. Tech.*, pp. 650–656, 2019.
- [43] R. Materials and N. Standards, "ASTM D1400 - Standard Test Method for Nondestructive Measurement of Dry Film Thickness of Nonconductive Coatings Applied to a Nonferrous Metal." ASTM International, United States,

pp. 1–3, 2001.

- [44] D. (DeFelsko I. I. Beamish, “Coating Thickness Measurement,” 2019. [Online]. Available: <https://www.defelsko.com/resources/coating-thickness-measurement>. [Accessed: 22-Jan-2020].
- [45] “ASTM B734 - Standard specification for electrodeposited copper for engineering uses.” ASTM international, United states, 2018.
- [46] “ASTM B633 - Standard specification for electrodeposited coatings of zinc in iron and steel.” ASTM international, United states, 2015.
- [47] W. Conshohocken, “Standard Specification for Phosphate / Oil and Phosphate / Organic Corrosion Protective,” *Current*, vol. 88, no. Reapproved, pp. 5–6, 1993.
- [48] J. L. . Shibata, Masateru (Application & Research Center, “Cross Section Specimen Preparation Device Using Argon Ion Beam for SEM Cross Section Polisher ( CP ) SM-09010,” *JEOL News*, 2006.
- [49] N. Erdman and A. Salinas-Rodríguez, “New Cross-Section Sample Preparation Method Applied to Microstructural and Chemical Investigation of Steel Coatings using FE-SEM.” pp. 2–7, 2006.
- [50] K. Kendall, “Adhesion : Molecules and Mechanics,” *Mater. Sci. Artic.*, vol. 263, no. March, pp. 1720–1725, 1994.
- [51] “ASTM B571 - Standard practice for qualitative adhesion testing of metallic coatings.” ASTM international, United States, 2018.
- [52] “ASTM D3359 - Standard test methods for rating adhesion by tape test.” ASTM international, United States, 2017.
- [53] “ASTM A125 - Standard specification for steel springs, helical, heat-treated,” no. 2018. ASTM international, United States, pp. 1–9, 2006.
- [54] “Masking tape 110.” TUK, Nuevo León, pp. 1–2, 2013.
- [55] “Potassium metabisulfite | K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - PubChem.” [Online]. Available:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-metabisulfite#section=Uses>. [Accessed: 05-Jan-2020].

- [56] I. Baskaran, T. S. N. S. Narayanan, and A. Stephen, "Effect of accelerators and stabilizers on the formation and characteristics of electroless Ni-P deposits," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 1, pp. 117–126, 2006.
- [57] R. G. Ehl and A. J. Ihde, "Faraday's electrochemical laws and the determination of equivalent weights," *J. Chem. Educ.*, pp. 226–232, 1954.
- [58] F. C. Strong, "Faradays laws in one equation," *J. Chem. Educ.*, p. 98, 1959.
- [59] C. Cotell and J. Sprague, "Surface preparation for electroplating," in *Metals Handbook 5; Surface engineering*, 9th ed., F. Reidenbach, Ed. United States of America: ASM International, 1998, pp. 36–41.
- [60] "ASTM B281 - Standard Practice for Preparation of Copper and Copper-Base Alloys for Electroplating and Conversion Coatings," vol. 88, no. Reapproved. ASTM international, United States, pp. 1–4, 2019.
- [61] N. H. Nguyen and V. Percec, "Acid dissolution of copper oxides nguyen2011 notas.pdf," *J. Polym. Sci. part A Polym. Chem.*, vol. 49, pp. 4241–4252, 2011.
- [62] A. Swan, "Reading 57: Problems in the conservation of the silver gelatin print," in *Issues in the conservation of photographs*, D. Hess and J. Gutierrez, Eds. Los Angeles, California: Getty Publications, 2010, pp. 533–554.
- [63] D. Pletcher and F. Walsh, "Metal finishing," in *Industrial Electrochemistry*, 2nd ed., New York: Chapman and Hall Ltd., 1990, pp. 385–450.
- [64] J. W. Dini, "Porosity," in *Electrodeposition the materials science of coatings and substrates*, 1st ed., no. 1, 1993, pp. 249–278.
- [65] M. G. Fontana, "Standard expressions for corrosion testing," in *Corrosion engineering*, 3rd ed., S. Rao, Ed. McGraw Hill, 1987, p. 172.
- [66] P. Schweitzer, "Sodium Hypochlorite 20%," in *Corrosion resistance tables*, Third., Marcel Dekker inc, 1991, p. 2365.

- [67] F. J. Rodríguez Gomez, "Técnicas electroquímicas de corriente directa para el estudio de la corrosión," in *Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*, J. Genescá Llongueras, Ed. Queretaro: Facultad de Química, UNAm, 2001, pp. 28–37.
- [68] J. A. González, J. Albéniz, and S. Feliu, "Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes," *Rev. Metal.*, vol. 32, no. 1, pp. 10–17, 1996.
- [69] N. Alloy, "ASTM B765 Standard Guide for Selection of Porosity and Gross Defect Tests for Electrodeposits and Related Metallic Coatings," vol. 03. pp. 1–4, 2018.
- [70] A. Agama and J. P. Estrella, "Construcción de Electroodos de Plata / Cloruro de Plata para Medición de Potenciales Eléctricos en Estructuras Sumergidas Materiales y Equipos."
- [71] S. Jayakrishnan *et al.*, "Porosity testing of silver electroplates," *Bull. Electrochem.*, vol. 15, no. June, pp. 192–194, 1999.
- [72] OxyChem, "Sodium Hypochlorite Handbook." OxyChem, Dallas, TX, pp. 1–25, 2014.
- [73] A. L. Vasconcellos Da Costa E Silva, "The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 2, pp. 2408–2422, 2019.
- [74] Centraldev., "afinidad eléctrica," 2007. [Online]. Available: <http://www.afinidadelectrica.com/articulo.php?IdArticulo=83>. [Accessed: 20-Jan-2020].
- [75] G. Duque-Escobar, "Manual De Mineralogia," in *Fundamentos de Cristalografía y Mineralogía*, Chile: Universidad de Chile, 1998, pp. 1–29.
- [76] J. Zhang and H. W. Richardson, "Copper compounds," *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., pp. 1–31, 2016.



- [77] N. center for biotechnology Information, "Cupric chloride," *PubChem Database*. [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cupric-chloride>. [Accessed: 07-Oct-2019].
- [78] ILCE (Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa), "IV. La corrosión inducida por contaminación del agua." [Online]. Available: [http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec\\_7.htm](http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/121/htm/sec_7.htm). [Accessed: 22-Jan-2020].
- [79] NIST/SEMATECH, "7.1.3.1 Critical values and p-values," *e-Handbook of Statistical Methods*, 2012. [Online]. Available: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/prc/section1/prc131.htm>. [Accessed: 07-Jan-2020].
- [80] J. W. Mellor, "Sulphur Chlorides," in *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Volume X; S, Se*, Longmans, Green and Co., 1930, pp. 631–649.
- [81] "ASTM E8/E8M - Standard test method for tension testing of metallic materials." ASTM international, United States, pp. 1–30, 2016.
- [82] "Compression Springs," in *Designing & Specifying Compression, Extension and Torsion Springs*, 1st ed., Wokingham: Lee Springs, 2002, pp. 2–6.
- [83] G. E. Dieter, "The S-N curve," in *Mechanical metallurgy SI Metric edition*, D. Bacon, Ed. London: McGraw Hill, 1988, pp. 378–380.
- [84] A. J. Contreras, "Comportamiento a fatiga de los materiales – Engineering&Materials," 2014. [Online]. Available: <https://materialsbreakthroughs.wordpress.com/2014/11/16/comportamiento-a-fatiga-de-los-materiales/>. [Accessed: 03-Nov-2019].
- [85] G. E. Dieter, "Strain-life equation," in *Mechanical metallurgy, SI metric.*, McGraw Hill, 1988, pp. 392–394.
- [86] M. Meidert and C. Walter, "Prediction of fatigue life of cold forging tools by FE

simulation and comparison of applicability of different damage models,” *6th International Tooling Conference*. Sweden, pp. 815–828, 2002.

- [87] “ASTM E1019 - Standard Test Methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel, Iron, Nickel, and Cobalt Alloys by Various Combustion and Inert Gas Fusion Techniques.” ASTM international, United States, pp. 1–22, 2018.

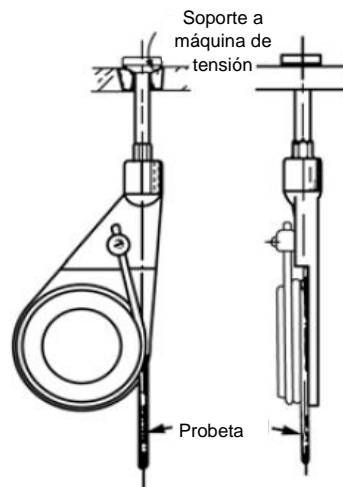
## **Anexo**

Propiedades mecánicas de aceros AISI-302 y ASI-1075.

A Además de considerar la resistencia a la corrosión, es importante tener en cuenta el desempeño del material desde el punto de vista mecánico, ya que, para evaluar la factibilidad del reemplazo, es necesario conocer si las propiedades mecánicas del material que se propone como alternativa cumplen con requerimientos de operación del componente. En el presente anexo se presentan los resultados de las propiedades mecánicas, predicciones del comportamiento en fatiga y la composición química de los aceros AISI-302 y AISI-1075.

### **Ensayos de tensión uniaxial.**

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante ensayos de tensión uniaxial con base en los procedimientos de la norma ASTM E8 [81] utilizando probetas de 2.67 mm de diámetro y 45 cm de longitud (sin maquinado). Esta última se determinó considerando la longitud de extensómetro más la longitud necesaria para el montaje del alambre en las mordazas especiales para su evaluación (Figura A.1).



*Figura A.1: Mordazas de sujeción de alambres redondos para ensayos de tensión uniaxial (ASTM E8) [82].*

Tabla A.1 y Tabla A.2 muestran las propiedades mecánicas obtenidas en el acero AISI-1075 y en el acero AISI-302, respectivamente. En estas tablas se muestran los valores de resistencia a la cedencia ( $\sigma_y$ ), resistencia a la tracción (UTS, por sus siglas en inglés) y porcentaje de elongación a la fractura ( $E_f$ ).

Tabla A.1: Propiedades mecánicas del acero AISI-1075.

No. Muestra	Nombre de la Muestra	$\sigma_y$	UTS	$E_f$
		(MPa)	(MPa)	(%)
1/3	Probeta 1075 #1	1373	1615	4.02
2/3	Probeta 1075 #2	1360	1613	4.00
3/3	Probeta 1075 #3	1351	1603	5.49
Media		1361.3	1610.3	4.50

Tabla A.2: Propiedades mecánicas del acero AISI-302.

No. Muestra	Nombre de la Muestra	$\sigma_y$	UTS	$E_f$
		(MPa)	(MPa)	(%)
1/3	Probeta 302 #1	1550	1783	4.06
2/3	Probeta 302 #2	1520	1764	4.04
3/3	Probeta 302 #3	1560	1792	4.64
Media		1543.3	1779.6	4.25

La Tabla A.3 muestra una comparación del valor promedio obtenido en cada una de las propiedades mencionadas.

Tabla A.3: Resultados de ensayos de tensión uniaxial.

Parámetro en comparación	Acero AISI-302	Acero AISI-1075	% diferencia
$\sigma_y$ (MPa)	1543.3	1361.3	11.79%
UTS (MPa)	1779.6	1610.3	9.51%
$E_f$ (%)	4.25	4.5	5.55%

Como se puede observar, la resistencia a la cedencia y la resistencia a la tracción del acero AISI-302 son mayores que en el acero AISI-1075 en un 11.71% y 9.51%, respectivamente. Sin embargo, el porcentaje de elongación a fractura en el acero AISI-302 es 5.55% menor que el valor de  $E_f$  del acero AISI-1075.

Estos resultados sugieren que el acero AISI-1075 puede sustituir al acero AISI-302 en cuanto a propiedades mecánicas respecta. Las diferencias en las

propiedades mecánicas pueden fácilmente ser compensadas, en caso que se requiera, modificando el diseño final de la pieza [82].

### **Estimación del número de ciclos en fatiga**

La fatiga supone una reducción de la resistencia mecánica de los materiales cuando actúan cargas cíclicas o fluctuantes. Dependiendo del valor del esfuerzo aplicado, de la presencia de entallas, de grietas u otro tipo de irregularidades en la pieza, el número de ciclos necesarios para que se produzca la rotura por fatiga será diferente.

El límite de resistencia a la fatiga se define como el esfuerzo fluctuante máximo que puede soportar un material para un número infinito de ciclos de aplicación de la carga (en general, se considera vida infinita si el número de ciclos  $N > 10^6$  ciclos). Su valor, en general, podrá ser determinado empleando un diagrama o curvas S-N [83], como el que se muestra en la Figura A.2.

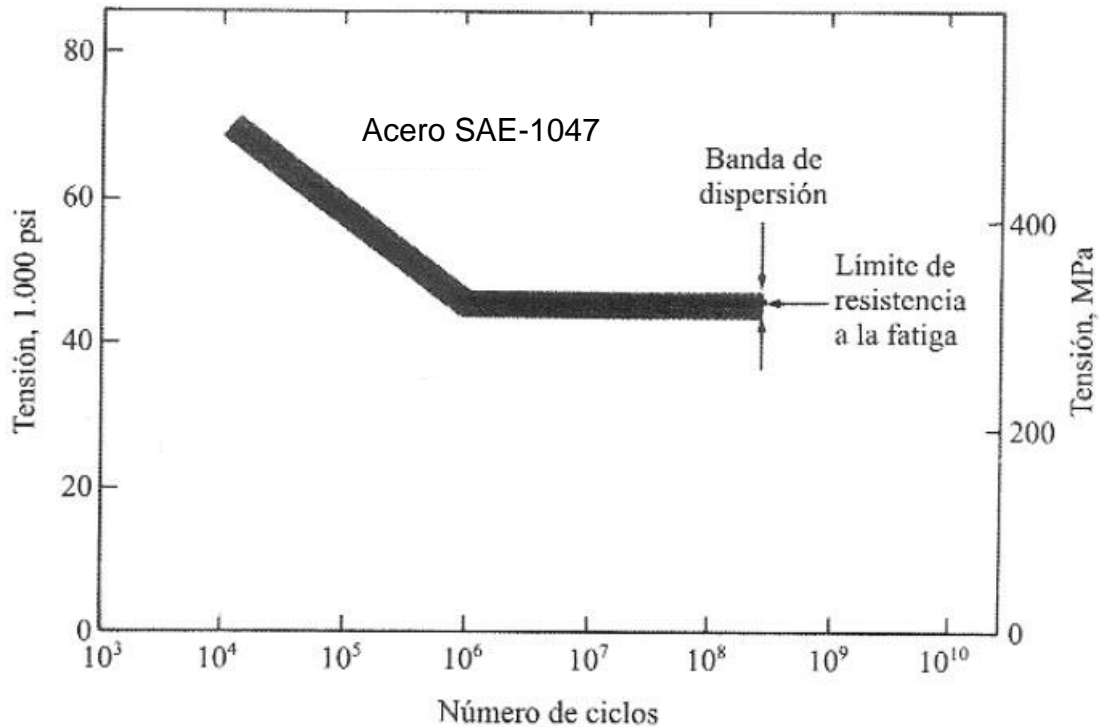


Figura A.2: Curvas S-N para acero SAE-1047 [83].



Según el diagrama S-N típico para aceros SAE-1047, que se muestra en la Figura A.2, su comportamiento a fatiga se aproxima a una recta en representación logarítmica, donde el límite de fatiga representa el valor de la tensión por debajo de la cual no se produce falla por fatiga en la pieza.

Otra determinación del comportamiento a fatiga es mediante la obtención de gráficas de amplitud de deformación vs ciclos de vida [85], obtenidas de la superposición de las ecuaciones de deformación plástica y elástica como se observa en la Figura A.3.

El modelo matemático para el cálculo de fatiga (Ec. A.1) de acuerdo a lo propuesto por Coffin-Manson, y reportado por M. Meidert [86], es útil para graficar la amplitud de deformación contra los ciclos de vida.

$$\frac{\Delta\varepsilon}{2} = \frac{\sigma_f'}{E} (2N)^b + \varepsilon_f' (2N)^c \quad (\text{Ec. A.1})$$

Donde  $\Delta\varepsilon$  es amplitud de la deformación,  $\sigma_f'$  es el esfuerzo a la fractura,  $E$  es el módulo de Young (MPa),  $N$  el número de ciclos,  $\varepsilon_f'$  la deformación a la fractura,  $b$  el exponente de fuerza a la fatiga que puede variar entre -0.05 y -0.12 y  $c$  el exponente de ductilidad a la fatiga que varía entre -0.5 y -0.7.

Para este estudio, la determinación del número de ciclos a fatiga se realizó mediante simulación con el software JMatPro versión 8.0, graficando la amplitud de la deformación (%) vs el número de ciclos a la falla utilizando como valores de entrada la composición química del acero (Tabla A.4 y Tabla A.5), las propiedades mecánicas determinadas a temperatura ambiente, la amplitud de la deformación y frecuencia de trabajo (0.33Hz). Las constantes utilizadas fueron  $b = -0.12$  y  $c = -0.5$ , de acuerdo con lo reportado por M. Meidert [86].

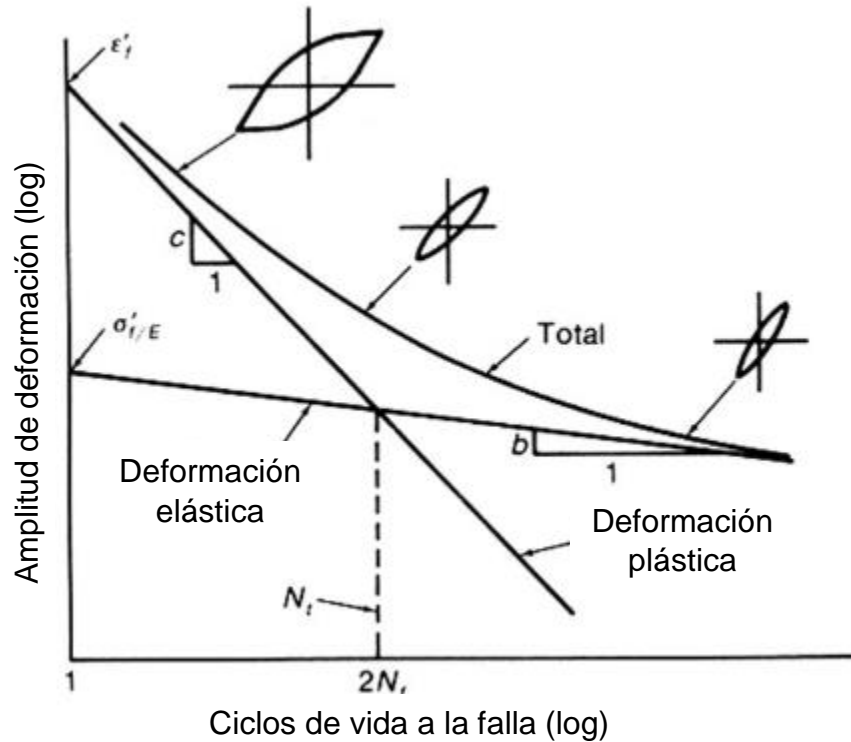


Figura A.3: Representación gráfica obtenida para amplitud de deformación vs ciclos de vida de materiales expuestos a ciclos de fatiga [85].

Los contenidos de carbono y azufre fueron determinados mediante espectroscopía de absorción infrarroja con base en los procedimientos de la norma ASTM E1019 (Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen and Oxygen in Steel, Iron, Nickel and Cobalt alloys by Various Combustión and Inert Gas Fusion Techniques). Los elementos restantes fueron determinados mediante espectrometría de emisión óptica por chispa con base en las especificaciones de la norma ASTM E415 (Standard Test Method for Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel by Spark Atomic) y ASTM E1086 (Standard Test Method for Analysis of Austenitic Stainless Steel by Spark Atomic Emission Spectrometry).

Tabla A.4: Composición química del acero AISI-302 (% peso).

Composición química del acero AISI-302								
elemento	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Fe
%peso	0.13	18.3	8.88	1.65	0.73	0.017	0.009	balance

Tabla A.5: Composición química del acero AISI-1075 (% peso).

Composición química del acero AISI-1075								
elemento	C	Mn	Al	Si	Ti	P	S	Fe
%peso	0.80	0.67	0.015	0.022	0.002	0.036	0.0059	balance

Considerando el diseño original del resorte (Figura 1.6), de 10 piezas se midió su carga promedio así como el cambio en alturas para determinar la amplitud de la deformación, esto con ayuda de un calibrador Vernier Mitutoyo (Figura A.4: Calibrador Vernier Mitutoyo.).



Figura A.4: Calibrador Vernier Mitutoyo.

El ángulo de deflexión en el material se calculó con base en la Figura A.5 y la Ec. A.2.

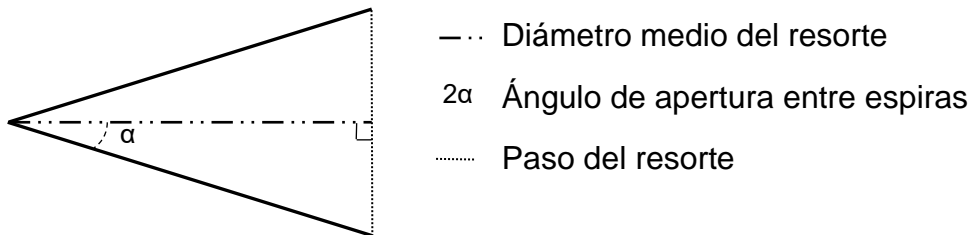


Figura A.5: Diagrama para cálculo de ángulo de separación entre espiras.

$$2\alpha = 2 \left[ \tan^{-1} \left( \frac{\frac{1}{2}\text{Paso}}{\emptyset \text{ Medio}} \right) \right] \quad \text{Ec. A.2}$$

Donde  $\alpha$  es el ángulo, paso es la distancia de separación de centro a centro de cada espira y  $\emptyset$  medio es el promedio de los diámetros interior y exterior del resorte.

Cabe mencionar que el efecto del NaClO-5% sobre el comportamiento en fatiga del acero no es considerado en las predicciones obtenidas con el software JMatPro. Sin embargo, estas simulaciones permiten hacer una comparación con el número de ciclos real obtenido en planta.

De acuerdo con la Figura A.6, el acero AISI-302 puede soportar un número de ciclos en fatiga virtualmente infinito. Como se observa en la figura, la línea verde no interseca a la curva de amplitud de deformación vs número de ciclos. En la Figura A.6, se muestra además una línea roja indica el número de ciclos que soportó el acero inoxidable AISI-302 en condiciones de operaciones similares a las utilizadas en el programa para la predicción de las curvas, pero al estar en contacto con el NaClO-5%. Es claro que el número de ciclos que dura el material en dichas condiciones es significativamente más corto al observado en las curvas, lo que sugiere que efectivamente el NaClO-5% puede tener un efecto significativo sobre la falla prematura de los resortes.

El comportamiento del acero AISI-1075 es similar para la amplitud de deformación utilizada, el material tampoco presenta intersección con la gráfica (línea verde Figura A.7), por lo que se espera que tampoco presente falla por fatiga en ciclos menores a  $N = 1E+10$ . Sin embargo, cabe recordar que en dichas simulaciones tampoco se considera el efecto del NaClO-5% debido a las limitantes del programa.

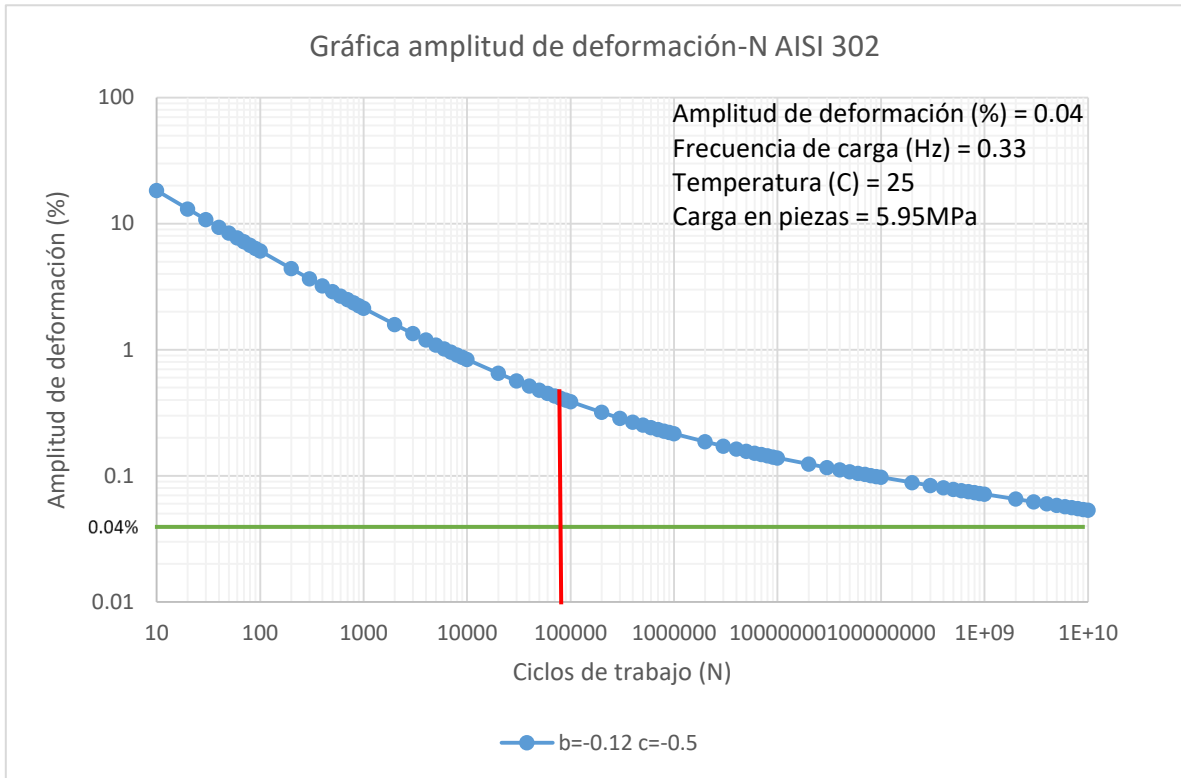


Figura A.6: Curvas de fatiga para AISI-302 obtenidas con JMatPro.

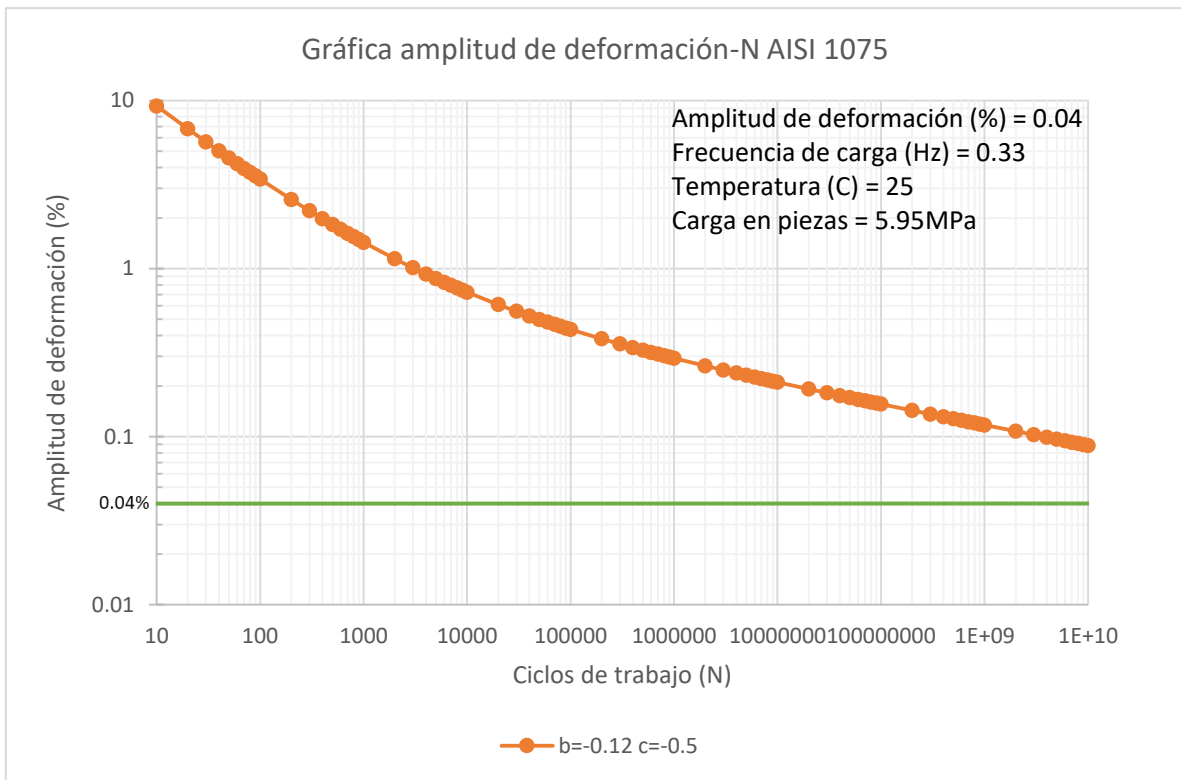


Figura A.7: Curvas de fatiga para AISI-1075 obtenidas con JMatPro.