



Avances en Ciencias e Ingeniería

E-ISSN: 0718-8706

crojas@exeedu.com

Executive Business School

Chile

A. Mahmud, Zulema; Míngolo, Norma; Gordillo, Gabriel  
EFECTO DE LA TEXTURA DE ELECTRODEPÓSITOS DE ZINC EN ACERO SOBRE SU  
RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Avances en Ciencias e Ingeniería, vol. 1, núm. 3, 2010, pp. 15-25

Executive Business School

La Serena, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=323627679002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## EFFECTO DE LA TEXTURA DE ELECTRODEPÓSITOS DE ZINC EN ACERO SOBRE SU RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

### THE TEXTURES OF ZINC ELECTRODEPOSITS ON STEEL AND THEIR EFFECT ON THE CORROSION RESISTANCE

Zulema A. Mahmud<sup>1</sup>, Norma Míngolo<sup>2</sup> y Gabriel Gordillo<sup>3</sup>

(1) INTI. Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires - Argentina

(2) CNEA. Av. General Paz 1499, (1650) San Martín, Buenos Aires - Argentina

(3) Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, DQIAQF,

Cd. Universitaria. Pabellón 2, Buenos Aires – Argentina

(e-mail: zulema@inti.gob.ar)

*Recibido: 05/07/2010 - Evaluado: 29/07/2010 - Aceptado: 16/08/2010*

#### RESUMEN

En este trabajo, las texturas de depósitos de zinc en acero templado se correlacionan con la resistencia de corrosión del metal base. Se estudian por difracción de rayos X las texturas de electrodepositos de zinc. Los depósitos de zinc se realizaron simulando las condiciones industriales de temperatura, tiempo y densidad de corriente, utilizando soluciones de electrodeposición de  $ZnCl_2 + NH_4Cl$  en presencia y ausencia de tiourea. Según se ha reportado, los depósitos de Zn con una alta intensidad en la textura de los planos basales (0,0,2) y bajas intensidades en la textura de planos piramidales (del tipo (1,0,3), (1,1,2), (2,0,1)) presentan mayor resistencia a la corrosión. Para tiempos de electrodeposición bajos, los cincados obtenidos desarrollan una textura (1,0,3) y las densidades de corriente de corrosión son altas. Mientras que, para tiempos de deposición altos (10 minutos), los cincados tienen una textura (0,0,2) y el valor de la corriente de corrosión disminuye notablemente. La preponderancia de la textura (0,2,2) en los planos basales y la baja intensidad de DRX para la textura (0,0,3) en los planos piramidales, están asociados a los depósitos que presentan una alta resistencia a la corrosión.

#### ABSTRACT

In this work, textures of Zn deposits on mild steel are correlated with the corrosion resistance of the base metal. Textures of electrodeposits chemically obtained were studied by using X-ray diffraction. Zinc deposits were made simulating industrial conditions of temperature, time and current density, using electrodeposition solutions of  $ZnCl_2 + NH_4Cl$  (in the presence/absence of thiourea). According to reports, Zn deposits with a basal planes high intensity (0,0,2) and low intensities in pyramidal planes ((1,0,3), (1,1,2), (2,0,1)), more resistant to corrosion. For low electrodeposition times, zinc deposits developed a (1,0,3) texture, showing in this case high corrosion current densities. On the contrary, for higher deposition times (10 minutes), deposits developed a (0,0,2) texture and the value of the corrosion current decreases markedly. The prevalence of texture (0,0,2) in the basal planes and low XRD intensity for (0,0,3) texture in the pyramidal planes are associated to deposits having high corrosion resistance.

Palabras clave: electrodeposición, zinc, textura, resistencia a la corrosión

Keywords: electrodeposits, zinc, texture, corrosion resistance

## INTRODUCCIÓN

Las experiencias de electrodeposición se realizaron mediante transientes galvanostáticos (Milchev y Montenegro, 1992; Milchev, 1998a; Milchev, 1998b; Fletcher 1978; Fletcher, 2002), aplicando una corriente de acuerdo a un procedimiento de tipo industrial. Según sea el transiente durante la deposición se puede inferir cómo es la evolución del potencial en la muestra.

Es fundamental mantener tanto la corriente como el potencial estacionario en la muestra durante el tiempo de la experiencia y asegurar que no se aplique una corriente tan alta durante la electrodeposición de manera tal que la evolución sea a un valor tan alto del potencial, en el que ocurra otra reacción aparte de la reducción del  $Zn^{2+}$ , como puede ser la evolución de hidrógeno a partir de la descomposición de agua. Se analizaron las texturas cristalográficas (orientación cristalográfica preferencial) de los depósitos de Zn sobre sustratos de acero, observándose una influencia de tiempo de deposición en el desarrollo de la textura y en relación con las variables del proceso de deposición.

Las componentes principales de textura pueden ser del tipo  $\{0,0,2\}$  ó  $\{1,0,3\}$  y la intensidad de las mismas depende de la temperatura y el agregado o ausencia de aditivos. Se encuentra que para una concentración de aditivo tiourea de  $5 \times 10^{-4}$  M y una temperatura ( $T = 40^\circ C$ ) se produce una disminución de la componente de textura  $\{1,0,3\}$ . Una menor componente de textura del tipo  $\{1,0,3\}$  se podría asociar a un comportamiento del depósito con mayor resistencia a la corrosión. Los planos basales (0,0,2) tienen la mayor energía de enlace de los átomos en la superficie y mayor la energía total involucrada en la ruptura de las ligaduras, por lo tanto, presentan una mayor resistencia a la corrosión. La superficie resulta electroquímicamente menos activa debido a la energía superficial. Esto es así, porque como es conocido las texturas que se desarrollan durante la formación del recubrimiento, afectan a las uniones entre átomos en la red y por lo tanto, a las fuerzas de unión entre ellos. Cuando dichas fuerzas son mayores, es mayor la energía de unión entre átomos y es mayor la resistencia a la disolución de los átomos superficiales, por lo tanto, es mayor la resistencia contra la corrosión (Park y Szpunar, 1998; Raeissi et al., 2005; Asgari et al., 2007; Sere y Culcasi, 1999; Schulz, 1949).

La preparación superficial del acero utilizado como sustrato incide fuertemente en la textura de los cincados, ya sea que el acero se haya pulido mecánicamente o electrolíticamente; además las diferentes variables en el proceso de electrodeposición inciden en las morfologías y en las texturas (Raeissi et al., 2005).

El comportamiento contra la corrosión de los recubrimientos metálicos depende de su textura, morfología y composición química (Park y Szpunar, 1998; Asgari et al., 2007).

Mouanga et al. (2009), encontraron que en depósitos de zinc, el refinamiento de grano mejora la resistencia contra corrosión por la técnica combinada de corriente pulsante más aditivo cumarina.

Asgari et al. (2007), investigaron para el galvanizado (deposición de zinc por inmersión en caliente), la textura y el comportamiento contra la corrosión. Además indicaron el efecto que tienen la velocidad de enfriamiento y las condiciones del sustrato de acero en la textura además de la composición química del baño durante el enfriamiento del zinc.

En un artículo de revisión amplio, se ha tratado el efecto del tamaño de grano sobre la corrosión para metales como el Mg, Al, Ti y Fe ó acero, Co, Ni Cu y Zn (Ralston y Birbilis, 2010). Los autores explicaron que tanto el material, los procesos realizados sobre el material, como el ambiente pueden incrementar la disolución o la pasivación. También tratan variables como la textura; aparte de hacer hincapié en que la mejora en la resistencia a la corrosión es debida en muchos casos, a la formación de films pasivos (Ralston y Birbilis, 2010).

Watanabe (2004), relaciona texturas para diferentes espesores con diferentes condiciones de deposición (baños de deposición a partir de cloruros, sulfatos, acético, nítrico) pero sobre sustratos amorfos. Es importante tener

en cuenta que no se encontraron estudios sobre la evolución de las texturas con el espesor para cincados sobre sustratos de acero.

Las corrientes de corrosión y los potenciales de corrosión de zinc puro, galvanizado o electrolítico en distintos medios están descritos por Zhang (1996).

El objetivo principal de éste trabajo fue caracterizar los recubrimientos de zinc obtenidos, en las condiciones de producción de la industria (Winand, 1987; Stern, 1957; Fontana y Greene; 1978). En una primera instancia se midieron los espesores en las muestras y su uniformidad. Especialmente teniendo en cuenta la importancia de los espesores para lograr una buena resistencia a la corrosión. El principal aporte de éste trabajo, es el estudio de la dependencia de las texturas para espesores en aumento de los cincados y, en diferentes condiciones de obtención de los mismos (simulando las condiciones de uso industrial). Además, para tener una idea más acabada respecto de la calidad de los cincados, se midieron las corrientes de corrosión utilizando los datos obtenidos de las curvas de polarización.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Experiencias electroquímicas

Se realizaron en una celda convencional de tres electrodos. El electrodo de trabajo era un disco de acero de 0,2 cm<sup>2</sup>, sobre el que se depositó cinc desde la solución, el contraelectrodo una chapa de platino de 1 cm<sup>2</sup> de área y el electrodo de referencia de calomel. El desarrollo de las experiencias galvanostáticas se realizó con un potencióstato PAR 273. Los transientes galvanostáticos muestran como varía el potencial en el tiempo durante la electrodeposición.

Las electrodeposiciones se efectuaron en solución concentrada de ZnCl<sub>2</sub> 0,3M + NH<sub>4</sub>Cl 4,2 M a pH 4, en presencia (5x10<sup>-5</sup>; 5x10<sup>-4</sup> M) y ausencia de tiourea, en todos los casos las drogas fueron de calidad p.a.

Por otra parte, se realizaron electrodeposiciones en una celda con electrodos enfrentados en diferentes condiciones de proceso. Se aplicó una corriente entre ánodo de cinc y cátodo de acero de modo de fijar un valor de la densidad de corriente de 20 mAcm<sup>-2</sup> en la chapa para diferentes tiempos de cincado. La solución de electrodeposición en medio de cloruros utilizada es la misma que se usó en todos los casos tanto para los transientes galvanostáticos (Figuras 1 y 2) como para la obtención de depósitos en condiciones de proceso (ver Tabla 1).

### Determinación de espesor

El espesor de recubrimiento se midió en un equipo de fluorescencia de Rayos X, marca FISCHERSCOPE, modelo XUVM, operado con software FTM Fischer versión 5.5 E, siguiendo la norma ASTM B 568-98 (2004). Se han utilizado para comprobar el equipo, los patrones correspondientes de Zn/ Fe de 4,0 μm ± 0,2 μm y de 9,3 ± 2 μm. Los valores medidos de espesor se realizaron en 5 puntos, cada uno de los cuales es el resultado promedio de 5 determinaciones y se aprecian en la Tabla 1.

### Determinación experimental de diagramas de difracción por rayos X

Se registraron las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción 2θ para los depósitos de Zn, con y sin aditivos (Tabla 1). Se efectuó el registro de los diagramas de difracción de los depósitos de Zn utilizando radiación de CuK<sub>α</sub> (λ=1.5406Å) y monocromador para el haz difractado en un equipo Philips X'Pert PRO. El rango utilizado en 2θ fue de 30° a 95°, paso de medida en 2θ de 0.02° y tiempo por paso de 1.5s. El voltaje utilizado fue de 40 kV y la corriente de 45 mA.

### Determinación experimental de texturas utilizando las figuras de polos (FDP)

A fin de obtener la distribución de las orientaciones preferenciales de los cristales en el material, se determinaron las denominadas figuras de polos (FDP) experimentales para los planos cristalinos (002), (100), (101), (103) y (110) en la notación de 3 índices o los planos (0002), (1010), (1011), (1013) y (1120) en la notación de 4 índices. A partir de las figuras de polos se obtiene la distribución de las intensidades difractadas por los planos cristalinos (hkl) o (hkil) analizados según distintas direcciones de la muestra mediante la técnica de reflexión (Schulz, 1949). El ángulo  $\phi$  (rotación alrededor de la normal a la muestra) fue elegido desde  $0^\circ$  a  $360^\circ$  con un paso de  $5^\circ$ , mientras que el ángulo  $\psi$  (inclinación de la normal a la muestra) fue elegido desde  $0^\circ$  a  $80^\circ$  cada  $5^\circ$ , un tiempo de medida de 2s por paso de medida angular y un movimiento de oscilación continuo de la muestra en  $\pm 5$  mm.

### Estudios de corrosión

Se realizaron utilizando curvas de polarización en una celda de tres electrodos (chapa cincada, platino, calomel). La solución utilizada para éste estudio es de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M. Se polarizó el electrodo de trabajo con zinc previamente electrodepositado, desde el potencial de circuito abierto a 100 mV en el sentido catódico y luego desde el potencial de circuito abierto en el anódico, en ambos casos a una velocidad de barrido baja, de  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ . La resistencia de polarización se midió en la zona del potencial a circuito abierto, a 10 mV en ambos sentidos, es lineal la relación entre corriente y potencial (la exponencial  $i$  vs  $E$  se linealiza). En el potencial de corrosión, en el que ambas corrientes son iguales (anódica y catódica), el valor de  $J_c$  medido es la corriente de corrosión (figura 5 y Tabla 2). Los valores obtenidos son acordes a los presentados en la literatura (Zhang, 1996).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las figuras 1 y 2 se muestran las deposiciones galvanostáticas que se obtienen a las densidades de corriente y tiempos que suelen utilizarse en la industria (con y sin aditivo).

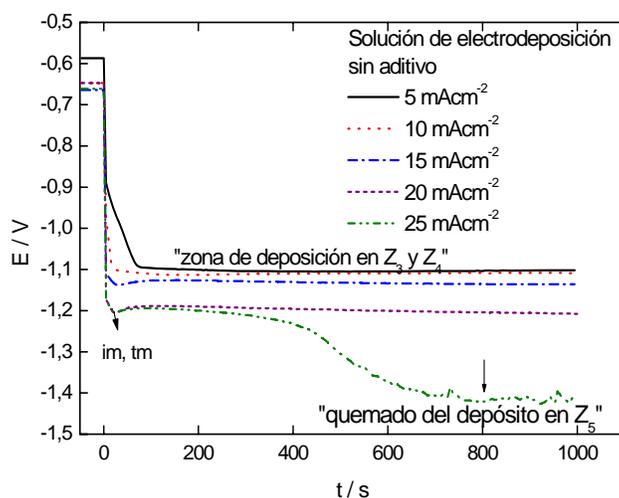


Fig. 1: Deposición galvanostática sin aditivo obtenida a densidades de corriente  $j \text{ mAcm}^{-2}$ . negro  $5 \text{ mAcm}^{-2}$ , rojo  $10 \text{ mAcm}^{-2}$ , azul  $15 \text{ mAcm}^{-2}$ , púrpura  $20 \text{ mAcm}^{-2}$ , oliva  $25 \text{ mAcm}^{-2}$ . La solución de electrodeposición:  $\text{ZnCl}_2$  0,3M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M  $I = 5,1\text{M}$ . pH 4.

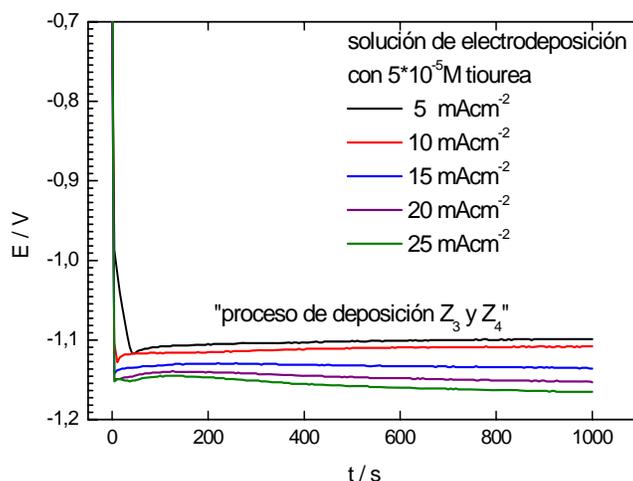


Fig. 2: Deposición galvanostática obtenida a diferentes densidades de corriente en presencia de  $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  de tiourea agregada a la solución de electrodeposición de:  $\text{ZnCl}_2$  0,3M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M I = 5,1M. pH 4.

Las figuras 1 y 2, muestran que a  $20 \text{ mAcm}^{-2}$ , el potencial se mantiene constante por tiempos largos, tanto en presencia como en ausencia de aditivo. Esta es la razón por la cual se elige esa densidad de corriente. En una densidad de corriente mayor o igual que  $25 \text{ mAcm}^{-2}$ , los potenciales evolucionan a valores muy altos, de  $-1,5 \text{ V}$ , fluctuando por el hidrógeno que evoluciona debido a la descomposición del agua.

Tabla 1: Condiciones de los depósitos de zinc obtenidos galvanostáticamente a una densidad de corriente aplicada  $I = 20 \text{ mAcm}^{-2}$ .

Muestra con depósito de Zn	Temperatura (°C)	Tiempo de deposición (minutos)	Espesor (µm)	Aditivo tiourea
1	25	1'15''	0.8	Sin aditivo
2		2'30''	1.5	
3		5'	2.5	
4		10'	3.0	
5	40	1'15''	1.5	Sin aditivo
6		2'30''	3.1	
7		5'	5.5	
8		10'	8.6	
9	40	1'15''	1.7	$5 \times 10^{-4} \text{ M}$
10		2'30''	3.8	
11		5'	4.3	
12		10'	5.0	

En la tabla 1 se presentan las condiciones de deposición utilizadas para las muestras en las cuales se consideran como variables del proceso la temperatura, ausencia o presencia de aditivo y tiempo de deposición. En el proceso de electrodeposición industrial se utilizan temperatura ambiente o en algunos casos se utilizan temperaturas de  $40^\circ \text{C}$ , por ello es que se estudia el comportamiento de depósitos preparados en estas

condiciones. Se elige la solución de electrodeposición concentrada, con el fin de tener condiciones similares a las que se utilizan en la industria. Los tiempos de electrodeposición se calculan como para obtener los espesores requeridos. La tiourea se utiliza para electrodeposición como abrillantador, refinador de grano y debido a que aumenta la deposición. Los mecanismos de acción de los aditivos utilizados para electrodeposición fueron discutidos principalmente por (Oniciu y Muresan, 1991; Franklin, 1987).

Según Yousef et al. (2004), a medida que aumenta la concentración de tiourea se produce una disminución del tamaño de grano en los cincados que son brillantes y nivelados. La tiourea produce más deposición (Mahmud, 2010) (estudios por voltametría de onda cuadrada) y no se incorpora a la superficie (estudios por XPS), además de producir depósitos refinados se modifica su morfología (Microscopio Electrónico, SEM), durante la electrodeposición. La posible descomposición de la misma durante el funcionamiento se controla en el laboratorio, se tratan los baños con carbón activado y luego se repone durante la producción.

En la Figura 3 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de difracción referidos a los depósitos de Zn obtenidos a  $T=40^{\circ}\text{C}$ , sin aditivo y distintos tiempos de deposición.

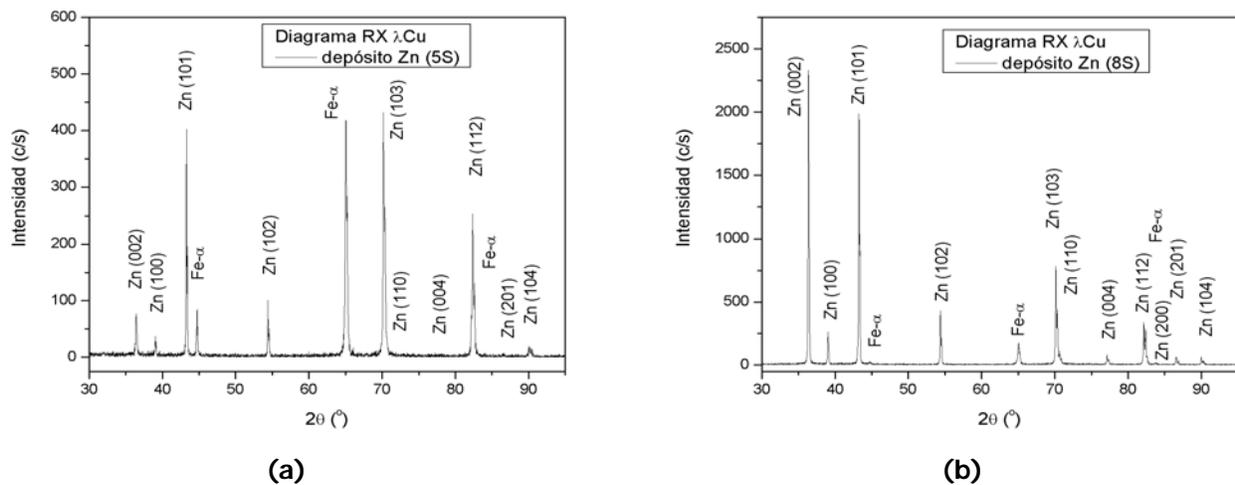


Fig. 3: Diagramas de difracción de los depósitos de Zn sin aditivo y temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$  en los tiempos de deposición: (a)  $t=1'15''$  ( $1.5\mu\text{m}$ ), (b)  $t=10'$  ( $8.6\mu\text{m}$ ).

En general, se observa que la fase mayoritaria corresponde a la estructura cristalina del Zn hexagonal (hcp) perteneciente al grupo espacial No 194 y las posiciones de los átomos de Zn en la celda cristalina corresponden a  $x=1/3, y=2/3, z=1/4$ . En la figura 3 (a) las intensidades correspondientes al pico de la fase Fe- $\alpha$  se observan con mayor intensidad que en la figura 3(b) debido al menor espesor del depósito. En los depósitos sin aditivo se observa un incremento de las intensidades del pico  $\{103\}$  con el incremento del tiempo (espesor) de deposición y la temperatura, las cuales disminuyen con el mayor tiempo de deposición y espesor. En los depósitos con aditivo se observa que el incremento en la concentración del aditivo disminuye las intensidades de los picos  $\{1,0,3\}$ .

En las figuras 4 (a) y (b), se representan las intensidades obtenidas de las figuras de polos  $\{0,0,2\}$  y  $\{1,0,3\}$  como principales componentes de textura de los depósitos de Zn obtenidos en las condiciones de deposición indicadas en la Tabla 1. Las intensidades son analizadas en función del tiempo de deposición para cada temperatura y en ausencia y presencia de aditivo.

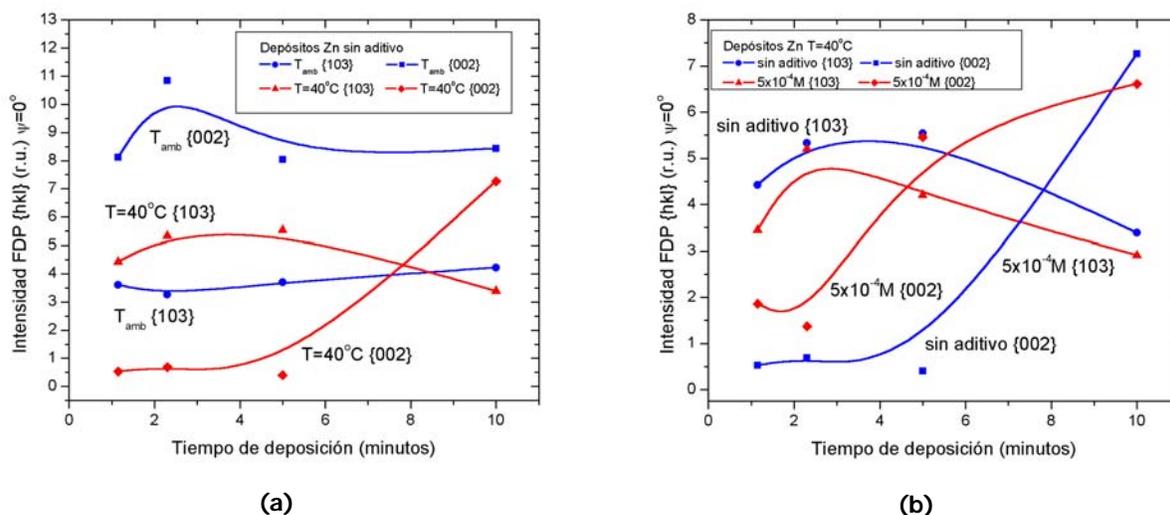


Fig. 4: Variación de las intensidades en las FDP (103) y (002) para los distintos depósitos de Zn con el tiempo de deposición comparando las condiciones (a) sin aditivo (T<sub>amb</sub> y T=40° C) , (b) T=40° C (sin aditivo y aditivo 5x10<sup>-4</sup> M)

En los depósitos de Zn sin aditivo (Fig.4(a)), a temperatura ambiente predomina el desarrollo de una fuerte textura {002}, mientras que a una temperatura de 40° C se desarrolla mayoritariamente una textura {103} hasta tiempos de deposición del orden de 5 minutos y luego a tiempos mayores se incrementa la fracción de cristales con los planos basales {002} paralelos a la superficie del depósito.

Con el agregado de aditivos y a T=40° C (Fig. 4(b)), los depósitos de Zn conservan la tendencia como a temperatura ambiente de presentar una textura mayoritaria {103} hasta tiempos de deposición de 5 minutos, aunque con intensidades levemente inferiores que las observadas para el caso sin aditivo. La textura cambia a componentes {002} con el incremento del tiempo de deposición.

Los estudios de corrosión se realizan en las mismas condiciones de proceso en las que se estudian las texturas.

En la tabla 2, se presentan los parámetros (resistencia de polarización R<sub>p</sub>, las pendientes de Tafel, y las densidades de corriente de corrosión, J<sub>c</sub>) que se derivan de las Curvas de Polarización, en cincados producidos en diferentes condiciones de proceso, según las experiencias de deposición 1, 2 y 3.

Las corrientes de corrosión I<sub>c</sub> de los depósitos de zinc se obtienen a partir de la ecuación de Stern Geary. La ecuación es la que sigue:

$$\Delta E / \Delta I = \beta_c \beta_a / 2,3 J_c (\beta_c + \beta_a) \tag{1}$$

Donde  $\Delta E / \Delta I$  a muy bajos sobrepotenciales hasta 10 mV, es la conocida Resistencia de polarización y se obtiene de la zona lineal entre  $\Delta E$  y  $\Delta I$ .

Las pendientes de Tafel,  $\beta_c$  y  $\beta_a$  se obtienen en la zona lineal de altos sobrepotenciales en las curvas de polarización.

Las Curvas de polarización se presentan en la figura 5.

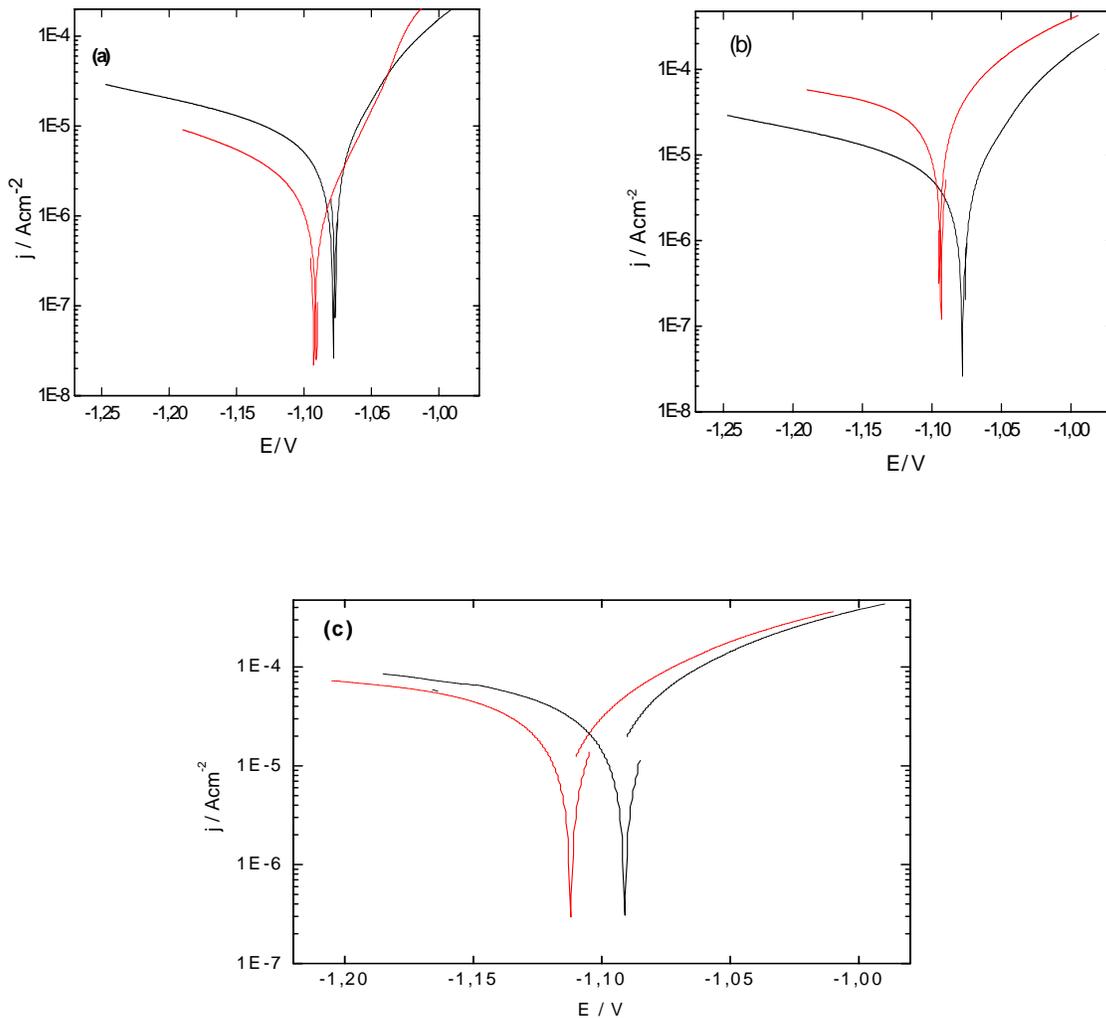


Fig. 5: Curvas de polarización de depósitos de Zn en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 M. (a) Influencia de la temperatura en la corriente de corrosión en depósitos en las condiciones 1-negro  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  10 minutos y 2- rojo  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $25^\circ\text{C}$  10 minutos sin aditivo, experiencia 1, en la tabla 2. (b) Efecto del tiempo de deposición 1- negro  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  2,5 minutos, sin aditivo 2- rojo  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  10 minutos, sin aditivo, experiencia 2 en la tabla 2. (c) Efecto del tiempo de deposición con aditivo 1- rojo  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  10 minutos, con aditivo  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  tiourea 2- negro  $20 \text{ mAcmm}^{-2}$  a  $40^\circ\text{C}$  5 minutos,  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  tiourea, experiencia 3 de la tabla 2.

Se observa que las corrientes de corrosión dependen de la temperatura del proceso de deposición, experiencia 1, así cuando aumenta la temperatura del proceso, aumenta la corriente de corrosión. El tiempo de deposición influye en forma decisiva en la corriente de corrosión en ausencia de aditivo, experiencia 2. A tiempos largos de electrodeposición de 10 minutos disminuye la corriente de corrosión por el desarrollo de la textura basal.

En cambio, en presencia de aditivo y a  $40^\circ\text{C}$ , la densidad de corriente,  $J_c$ , no cambia apreciablemente a largos tiempos, experiencia 3. En este caso, se encontró una alta corriente de corrosión en ambos casos, posiblemente se deba a la incidencia del aditivo y su mecanismo de acción en las condiciones de deposición. En todas las

experiencias los valores de  $J_c$  pueden asociarse a cambios en las texturas de los depósitos en condiciones similares, ver la figura 4. En presencia de aditivo, figura 4, a 40 °C, la textura (0,0,2) comienza a aumentar su intensidad a bajos espesores, del orden de los 2  $\mu\text{m}$ , que son menores aún que sin aditivo.

En todas las experiencias los valores de  $J_c$  obtenidos, figuras 5a, 5b y 5c (Tabla 2), pueden asociarse a cambios en las texturas de los depósitos en condiciones similares (ver la figura 4).

Tabla 2: Resumen de los resultados obtenidos a partir de las Curvas de polarización. Se presentan las densidades de corriente de corrosión,  $J_c$  medidas en recubrimientos de zinc (producidos galvanostáticamente a 20  $\text{mAcm}^{-2}$ ) en las condiciones de las experiencias 1, 2 y 3.

Efecto de la temperatura			Efecto del tiempo de deposición			Efecto del tiempo de deposición con aditivo		
Sin aditivo			Sin aditivo			5 x 10 <sup>-5</sup> M tiourea		
Experiencia 1			Experiencia 2			Experiencia 3		
40°C	10 minutos	$J_c = 12 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 300 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 90 \text{ mV/d}$ $R_p = 2058 \Omega$	2,5 minutos	40°C	$J_c = 52 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 300 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 140 \text{ mV/d}$ $R_p = 800 \Omega$	5 minutos	40°C	$J_c = 24 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 229 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 133 \text{ mV/d}$ $R_p = 1540 \Omega$
25°C	10 minutos	$J_c = 2,0 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 160 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 35 \text{ mV/d}$ $R_p = 6667 \Omega$	10 minutos	40°C	$J_c = 12 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 300 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 90 \text{ mV/d}$ $R_p = 2058 \Omega$	10 minutos	40°C	$J_c = 30 \mu\text{Acm}^{-2}$ $\beta_c = 258 \text{ mV/d}$ $\beta_a = 185 \text{ mV/d}$ $R_p = 1540 \Omega$

Nota: No se encontraron diferencias muy importantes entre los valores de  $J_c$  calculados y los obtenidos del gráfico.

## CONCLUSIONES

A partir del análisis preliminar de los resultados obtenidos de las texturas cristalográficas de los depósitos de Zn, se podría suponer que a temperatura ambiente el tiempo de deposición no representa una variable determinante en el desarrollo del tipo de textura, figuras 4 y 5. A pesar de ser menores las corrientes de corrosión encontradas para temperatura ambiente y tiempos largos de electrodeposición. Por otra parte, en los depósitos realizados a temperaturas iguales a (40° C) se observa que el comportamiento de la textura resulta influenciado por el tiempo de deposición. A tiempos largos de deposición son menores las corrientes de corrosión.

El desarrollo de una textura tipo (0,0,2) ó (1,0,3) podría relacionarse con el balance en la energía total involucrada en el proceso de formación del depósito de Zn. Se propone que los planos basales (0,0,2) presentan la mayor energía de enlace de los átomos en la superficie y la energía total involucrada en la ruptura de las ligaduras (Raeissi et al., 2005; Asgari et al., 2007), con la subsiguiente disolución de átomos que es menor para dichos planos. La superficie resulta electroquímicamente menos activa debido a la energía superficial, siendo menor para el plano basal respecto a otros planos cristalinos como el plano (1,0,3).

En éste estudio se correlaciona el comportamiento de la textura cristalográfica con el comportamiento frente a la

corrosión, considerando que, los depósitos de Zn con una alta intensidad en la textura de los planos basales (0,0,2) presentan mayor resistencia a la corrosión. Las condiciones del proceso de deposición inciden en la corrosión por el desarrollo de texturas diferentes en cada caso.

## REFERENCIAS

Asgari, H.; Toroghinejad, M.R.; Golozar, M.A. (2007); *On texture, corrosion resistance and morphology of hot – dip galvanized zinc coatings*, Applied Surface Science: 253, 6769-6777.

Fletcher, S. (1978); *Galvanostatic transients and crystallization overvoltage*. Can. J. Chem. 56, 908-914.

Fletcher, S. (2002); *Extracting nucleation rates from current-time transients. Concluding remarks*, J. Electroanal. Chem.: 530, 119-122.

Fontana, M.G.; Greene, N.D. (1978); Corrosion Engineering, Materials Science and Engineering Series, McGraw-Hill, p. 305-324; 325-346.

Franklin T.C. (1987); *Some mechanisms of action of additives in electrodeposition processes*, Surface and Coatings Technology: 30 (4), 415-428.

Mahmud, Z.A. (2010); Tesis "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido". Dpto. de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, U.B.A., Marzo, 1- 323

Milchev, A.; Montenegro, M.I. (1992); *A galvanostatic study of electrochemical nucleation*. J. Electroanal. Chem.: 333, 93-102

Milchev, A. (1998a); *Electrochemical nucleation on active sites-what do we measure in reality? Part I*, J. Electroanal. Chem.: 457, 35-46.

Milchev, A. (1998b); *Electrochemical nucleation on active sites-what do we measure in reality? Part II*, J. Electroanal. Chem.: 457, 47-52.

Mouanga, M.; Ricq, L.; Douglade, J.; Bercot, P. (2009); *Corrosion behaviour of zinc deposits obtained under pulse current electrodeposition: Effects of coumarin as additive*, Corrosion Science: 51, 690-698.

ASTM B 568-98 (2004); Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry. ASTM International.

Oniciu L.; Muresan L. (1991); *Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition*, Journal of Applied Electrochemistry: 21(7), 565-574.

Park, H.; Szpunar, J.A. (1998); *The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc – based electrogalvanizing coatings*, Corrosion Science: 40(4/5), 525-545.

Raeissi. K.; Saatchi, A.; Golozar, M.A., Szpunar, J.A. (2005); *Effect of surface preparation on zinc electrodeposited texture*, Surface and Coatings Technology: 197, 229-237.

Ralston, K.D.; Birbilis, N. (2010); *Effect of Grain Size on Corrosion. A Review*. Corrosion: 66(7), 075005 (13p).

Schulz, L.G. (1949); *A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X Ray Spectrometer*, J. Appl. Phys.: 20, 1030- 1034.

Sere, P.R.; Culcasi, J.D. (1999); *Relationship between texture and corrosion resistance in hot dip galvanized sheets*, Surface and Coatings Technology: 122, 143-149.

Stern, M. (1957); *A method for Determining Corrosion Rates From Linear Polarization Data*, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers: 14, 60-64.

Watanabe, T. (2004); *Nanoplatin - Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base of Plated Film Microstructure*. Elsevier, 1ª Edición, p. 369-386.

Winand, R. (1987); *Proceedings of The Symposium on Electrodeposition Technology. Theory and Practice. Zinc and Zinc alloy Plating*. Edited by Lubomyr T. Tomankiw. 207-232.

Youssef Kh.M.S.; Koch C.C.; Fedkiw, P.S. (2004); *Influence of Additives and Pulse Electrodeposition Parameters on Production of Nanocrystalline Zinc from Zinc Chloride Electrolytes*, J. Electrochem. Soc.: 151(2), C103-C111.

Zhang, X.G. (1996); *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, Chapter 5: Corrosion Potential and Corrosion Current, p. 125, 130, 131, 137, 159.

