

EL ESTADO INICIAL DURANTE EL ACONDICIONAMIENTO DEL ACERO PARA LA ELECTRODEPOSICIÓN DE ZINC EN MEDIO ÁCIDO

Zulema A. Mahmud⁽¹⁾, Gabriel Gordillo⁽²⁾ y Carlos Ventura D'Alkaine⁽³⁾

- (1) INTI, Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires.
(2) DQIAQF, Fac. de Cs. Exactas y Naturales. UBA. C. Universitaria.
Pabellón 2, Buenos Aires. Argentina
(3) Universidad Federal de Sao Carlos. UFSCar. Sao Pablo. Brasil.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el acondicionamiento de electrodos de acero para la electrodeposición de zinc a partir de soluciones de $ZnCl_2 + NH_4Cl$. El control del "estado inicial", determinado por el potencial de acondicionamiento, E_i , y la densidad de corriente inicial anódica, $j_{a,i}$, son de fundamental importancia para el proceso de electrodeposición.

Los valores del potencial a circuito abierto, ECA, son afectados por los iones presentes tanto para soluciones de base de NH_4Cl y de $(NH_4)_2SO_4$, como para soluciones de electrodeposición.

La comparación de las cronoamperometrías en el potencial inicial, E_i , muestra que este debe ser levemente más positivo que el ECA. Se encuentra que si se parte siempre de un valor de $j_{a,i} \leq 100$ (μAcm^{-2}) estacionario y con el electrodo pulido siempre en iguales condiciones, se aseguran las condiciones de reproducibilidad experimental en las diferentes técnicas de electrodeposición.

Palabras clave: acondicionamiento, acero, electrodos, reproducibilidad, electrodeposición,

1. INTRODUCCIÓN

El estado de la superficie del sustrato en el que se inicia un proceso de electrodeposición, es determinante en la evolución del electrodepósito. Se ha demostrado que cada una de las etapas de la electrodeposición (nucleación, deposición masiva con control activado o con control por transferencia de materia) depende de la historia previa del sistema [1,2]. En este sentido, es importante reproducir las condiciones iniciales del electrodo de trabajo, con el objeto de que se repitan los parámetros que determinan el estado superficial del acero al inicio de la electrodeposición. Estos parámetros son: el potencial inicial aplicado, E_i , la densidad de corriente estacionaria que se debe alcanzar en el tiempo de acondicionamiento, $j_{a,i}$, la composición de la solución y el área del electrodo determinada por el pulido.

Para poder elegir un potencial inicial es necesario considerar las características del sistema en estudio.

La interfase acero 1010/ solución acuosa es muy reactiva. Efectivamente, a cualquier potencial aplicado a través de la misma se verifica siempre algún proceso de transferencia faradaica. Las reacciones que en ella ocurren a cada potencial aplicado dependerán de la composición de la solución. Cuando no circula corriente a través de un circuito externo, el potencial medido contra un electrodo de referencia se conoce como potencial a circuito abierto, ECA. Este es un potencial mixto que queda determinado por las reacciones de oxidación y de reducción, las que a su vez dependen del pH de la solución.

Si bien se conocen varias soluciones desde las cuales se deposita zinc, se utiliza en este caso un baño de $ZnCl_2$ 0,3M + NH_4Cl 4,2M ya que en la industria se utilizan soluciones con características similares [3]. El pH medido en la solución, se ajustó en un valor 4, con una concentración de protones H^+ , similar a la que se utiliza usualmente, "numerosos estudios indican que los valores indicados de pH están entre 3,5 y 4,5 [4]. Se ha planteado en la bibliografía un esquema con los complejos existentes en la solución, para las condiciones de concentración de zinc pZn y de cloruro pCl⁻ [5]. En las condiciones de la experiencia, en que la concentración de cloruro de zinc es 0,3 M, y el NH_4Cl 4,2M, el pZn = 0,52 y pCl = -0,65, según el esquema el complejo estable corresponde a $ZnCl_4^{2-}$, para un pH igual a 5. El efecto de la formación de complejos genera un incremento en la polarización y la posibilidad de un buen depósito aún sobre un sustrato acero, con superficie difícil de reproducir.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las experiencias se realizaron con un potenciostato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A. Se utilizaron los programas M270 y M352 para los experimentos de electrodeposición y disolución.

Para la determinación de los potenciales, ECA, se conectaron los tres electrodos y sin que circule corriente por el circuito exterior.

Para el acondicionamiento del electrodo de acero, se llevaron a cabo las cronoamperometrias en soluciones de base ó de deposición en E_i . Antes de iniciar las experiencias de deposición, se selecciona un potencial E_i conveniente. El valor de E_i , se eligió anódico y próximo al potencial de circuito abierto ECA, previamente medido. Durante el acondicionamiento del electrodo de acero, se polariza el mismo durante un tiempo t_i de espera, para alcanzar un valor de densidad de corriente anódica estacionaria $j_{a,i} \leq 100 \mu\text{Acm}^{-2}$: En el cálculo de la densidad de corriente se consideró el área geométrica del electrodo.

El objetivo ha sido partir siempre de igual condición superficial, para lograr reproducibilidad durante la deposición voltamétrica o por cualquiera de las técnicas electroquímicas (potenciostática, galvanostática).

Al inicio de todas las experiencias se pulió el acero con esmeril 600. En la voltametría presentada en solución de ZnCl_2 0,3 M + NH_4Cl 4,2 M, el barrido catódico se realizó a 10 mV s^{-1} .

Se acondicionó el electrodo durante un tiempo similar al que se polariza el electrodo en E_i , antes de iniciar las electrodeposiciones y luego se lavó el electrodo, se secó con papel tissue y se introdujo en la celda.

CELDA: SU LIMPIEZA Y PREPARACIÓN

La celda electroquímica de vidrio, utilizada para electrodeposición constituía un arreglo de 3 electrodos: el electrodo de trabajo de acero, el contraelectrodo de platino y el electrodo de referencia ER de calomel saturado.

En todos los experimentos, antes de iniciar las mediciones, se lavó la celda con soluciones de permanganato de potasio en medio básico, y con solución de agua oxigenada en medio ácido. Luego, se llevó a cabo un doble enjuague final (con agua corriente y agua bidestilada).

ELECTRODOS

Se utilizó un electrodo de trabajo de acero 1010, de bajo contenido de carbono, cuya composición química en C es de 0,10 %. El acero del electrodo de trabajo, se ensambló en resina epoxi, con el objeto de evitar problemas de corrosión por rendijas denominada comúnmente “crevice corrosion”. De este modo, se logra una mejor protección del electrodo de trabajo y se evitan medidas incorrectas de la densidad de corriente durante el proceso de electrodeposición.

El electrodo de trabajo utilizado tenía una superficie geométrica de $0,2 \text{ cm}^2$. Antes de cada una de las experiencias y, en todos los casos se pulió el acero con esmeril 600 al agua, luego se lavó cuidadosamente el electrodo, se secó con papel tissue antes de introducirlo en la celda. Inmediatamente se sumergió en la solución de base o de electrodeposición según el caso.

Se utilizó como contraelectrodo un electrodo de platino de área 2cm^2 y un electrodo de referencia de calomel saturado.

SOLUCIONES EMPLEADAS

El agua utilizada destilada poseía una conductividad igual a $5 \mu\text{S}$. Se han utilizado soluciones preparadas con drogas p.a, marca Riedel de Haen. Considerando que el pH de la solución en estudio, incide en el ECA, ya que posiblemente modifique el proceso total (de las reacciones anódica y catódica) es que se ajustaron todas las soluciones al mismo pH. Se ajustó el pH igual a 4 en todas las soluciones utilizadas y se llevó a fuerza iónica a un valor constante $I = 5,1\text{M}$, para mantener iguales los coeficientes de actividad de los iones en las soluciones estudiadas, a los respectivos coeficientes de actividad en la solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se discuten a continuación los parámetros fundamentales al inicial el proceso de deposición que son el potencial inicial aplicado, E_i (que depende de ECA); la densidad de corriente estacionaria $j_{a,i}$ al polarizar en E_i ; que se debe alcanzar en el tiempo de acondicionamiento como función de la composición de la solución.

3.1 SELECCIÓN DE UN E_i CONVENIENTE PARA LOGRAR REPRODUCIBILIDAD.

El potencial a circuito abierto medio medido ECA, permite adoptar el valor de E_i , al que se polariza el electrodo para su acondicionamiento. Se elige de unos pocos mV, más anódico que el potencial ECA. El potencial del electrodo de acero, a circuito abierto estable medido tiene un valor de ECA = -0,654V, en solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M a pH 4.

Se polariza el electrodo de acero en un valor de $E_i = -0,650\text{V}$, en NH_4Cl antes del inicio de cada electrodeposición durante un tiempo t_i para alcanzar un valor de densidad de corriente anódica estacionaria tal que $j_{a,i} \leq 100$ (μAcm^{-2}) con el objeto de lograr el mismo “estado electroquímico del sistema”.

La selección del E_i en cada solución de electrodeposición debe ser tal que la densidad de corriente $j_{a,i}$ obtenida sea del orden de los μA para minimizar la disolución del electrodo de hierro, de modo que se aseguren las condiciones de reproducibilidad experimental.

Se presenta en la figura 1, el cronoamperograma obtenido polarizando el electrodo de trabajo a tres potenciales E_i distintos y próximos al ECA, en los que el valor medido de la densidad de corriente estacionaria $j_{a,i}$, es anódica en unos casos para -0,65 V y -0,66V y catódica para -0,67V.

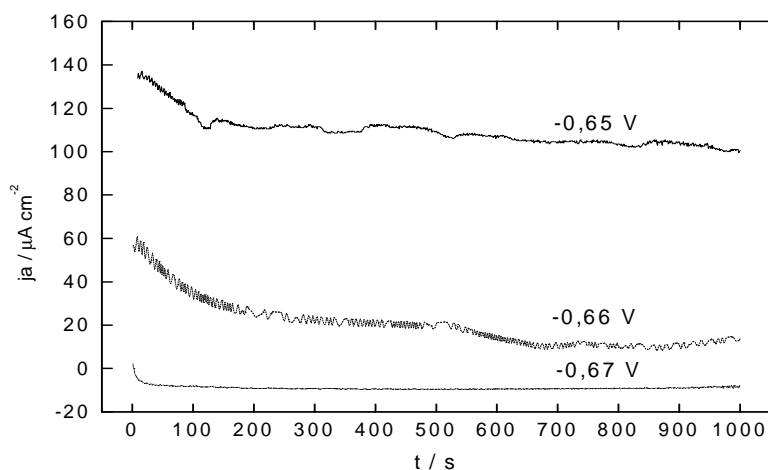


Figura 1. Evolución de la densidad de corriente $j_{a,i}$ en función del tiempo de espera, durante el acondicionamiento a diferentes valores del potencial E_i : 1) — -0,65V; 2) ----- -0,66V; 3) -0,67 V, en la solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M. Fuerza iónica I = 5,1M, pH = 4.

La polarización a valores más negativos que los indicados, por ejemplo a -0,67V, hace que la densidad de corriente estacionaria anódica al inicio tome valores catódicos. Los valores de la corriente inicial no deberían ser catódicos, porque se estudian reacciones de electrodeposición (donde las corrientes son catódicas). De manera que, no es conveniente que la corriente inicial tenga valores con el mismo signo que la corriente del proceso estudiado, porque en ese caso, ambos procesos se superponen y no se pueden analizar separadamente.

a) En el cronoamperograma en el potencial inicial, E_i , según se puede constatar en la figura 1, al inicio del proceso de electrodeposición y durante el acondicionamiento del electrodo.

3.2 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DE LA SOLUCIÓN:

3.2.1 SOLUCIONES BASE

En la figura 2 se observan las respuestas cronoamperométricas en el Ei en presencia de los aniones Cl^- y SO_4^{2-} en soluciones de base con amonio (soluciones en las que se sustituye el catión zinc por otro ión que no se electrodeposita, en E_i).

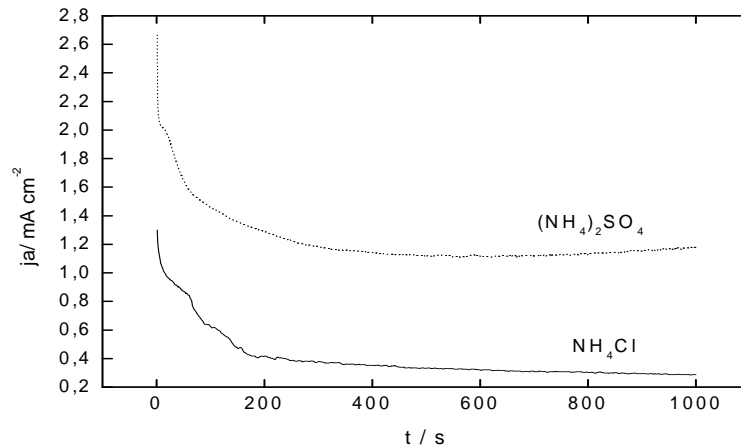


Figura 2. Efecto en el cronoamperograma de los aniones cloruro y sulfato en presencia de catión amonio en E_i , en soluciones de base a pH ajustado. 1- cloruro de amonio 5,1 M. 2- sulfato de amonio 1,7M. $I = 5,1\text{M}$ y $\text{pH} = 4$.

Inicialmente los iones cloruro presentes en la solución se adsorben fuertemente en la superficie metálica y se favorece además la adsorción de especies catiónicas a través de interacciones electrostáticas [6,7]. La adsorción de cationes amonio puede ser afectada por la naturaleza de los aniones presentes en superficie [8]. El campo eléctrico existente en la interfase metal-solución determina la carga superficial del metal, la que a su vez está relacionada con el potencial de carga cero $E_{z=0}$ (potencial en que la carga superficial es cero). Se asume que el potencial de carga cero, juega un rol muy importante en el proceso de adsorción electrostática [9], que a su vez dependerá del “potencial de Antropov, A”. Se define el valor de A, por la diferencia entre el potencial de corrosión ó potencial a circuito abierto ECA y el potencial de carga cero $E_{z=0}$. Cuando A es negativo habrá una carga neta negativa en la superficie y ocurrirá la adsorción de las especies catiónicas (en este caso los iones amonio). Este proceso podría ocurrir a través de interacciones electrostáticas entre estas moléculas positivamente cargadas y la superficie cargada negativamente con los aniones cloruro ^(8,9). En el caso del acero en medio ácido de cloruro de amonio, el potencial ECA también denominado potencial de corrosión obtenido experimentalmente es $-0,41\text{V}$ (ENH) y el valor del potencial de carga cero $E_{z=0}$ [10], para el hierro metálico en medio de sulfúrico es de alrededor de $-0,35\text{V}$ (ENH), y en medio HCl es pocos mV más positivo, luego la diferencia neta entre ECA y $E_{z=0}$ es negativa y por lo tanto se favorece la adsorción de los cationes amonio en la superficie.

3.2.2 INFLUENCIA DEL AGREGADO DE ZINC A LA SOLUCIÓN DE BASE

El cronoamperograma en la presencia de solución de base de NH_4Cl y de electrodeposición de $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ en E_i se presenta en la figura 3.

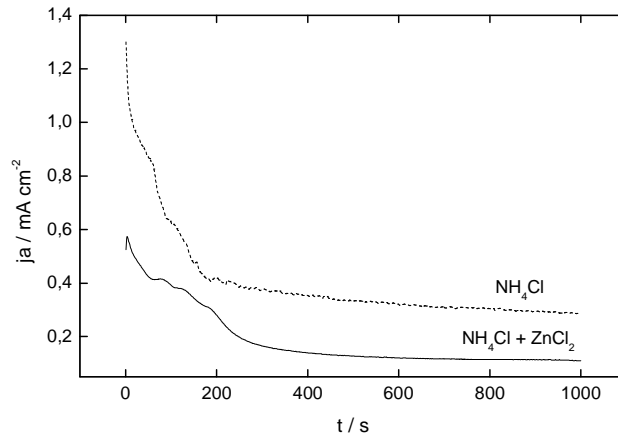


Figura 3. Efecto en el cronoamperograma en E_i . Comparación de las soluciones de electrodeposición y de base en medio de cloruros, $I= 5,1M$. a pH 4 ajustado. Curva 1) —cloruro de amonio 4,2 M + cloruro de zinc 0,3M. Curva 2) - - cloruro de amonio 5,1M.

En el caso de la solución de electrodeposición, el zinc en medio ácido reduce notablemente la densidad de corriente anódica de disolución de hierro, $j_{a,i}$ respecto del valor de la densidad de corriente estacionaria en medio de cloruro de amonio sólo. Podría deberse esta reducción de $j_{a,i}$ estacionaria, a la adsorción de iones cloruro en la superficie y cationes sobre la superficie metálica y su inhibición sinérgica de la corrosión metálica debido a la acción del anión cloruro reaccionando con los cationes amonio y zinc. Se ha presentado un modelo de “adsorción conjunta y competitiva y otro modelo de adsorción conjunta y cooperativa entre ambos iones en la superficie, el ión halogenuro y el catión amonio”.

3.3 VOLTAMETRÍA CATÓDICA DESPUÉS DEL ACONDICIONAMIENTO

El electrodo de trabajo, se acondicionó puliéndolo con papel esmeril 600, introduciéndolo en la solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + $ZnCl_2$ 0,3 M a pH 4. Luego, polarizándolo a $E_i = -0,65V$ durante un tiempo t_i de 300 s hasta llegar a $j_{a,i} = 100\mu Acm^{-2}$. Seguidamente, se lleva a cabo el barrido a una velocidad de $10 mVs^{-1}$ hasta el potencial final, E_f . Los resultados se muestran en la figura 4.

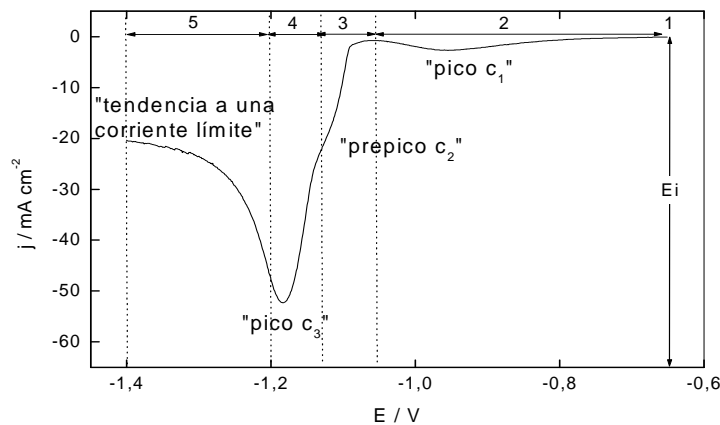


Figura 4. Voltametría catódica realizada a una velocidad de barrido $v = 10mV s^{-1}$, en solución de electrodeposición de cloruros.

Durante la electrodeposición voltamétrica ocurren procesos gobernados por el potencial aplicado durante el barrido. Cada uno de los procesos de la voltametría dependerán de la densidad de corriente inicial $j_{a,i}$, de partida, del pulido y del acondicionamiento a E_i porque contribuyen a determinar las características de la superficie, al inicio de la electrodeposición y aseguran la reproducibilidad de cada uno de los estadios de la voltametría. Se considera que se obtiene reproducibilidad cuando las diferencias en las corrientes no son mayores al 10 % admitido para éste sistema.

3.3.1 EFECTO DE UTILIZAR UNA DENSIDAD DE CORRIENTE INICIAL $J_{A,I}$ ALTA EN LA VOLTAMETRÍA.

Se propone que el hecho de partir de una mayor densidad de corriente inicial, $j_{a,i}$ en el potencial E_i en la figura 5, estaría vinculado con una mayor disolución anódica (en este caso un aumento del área del electrodo) conduciendo a valores de j mayores durante cada zona de potenciales en la voltametría.

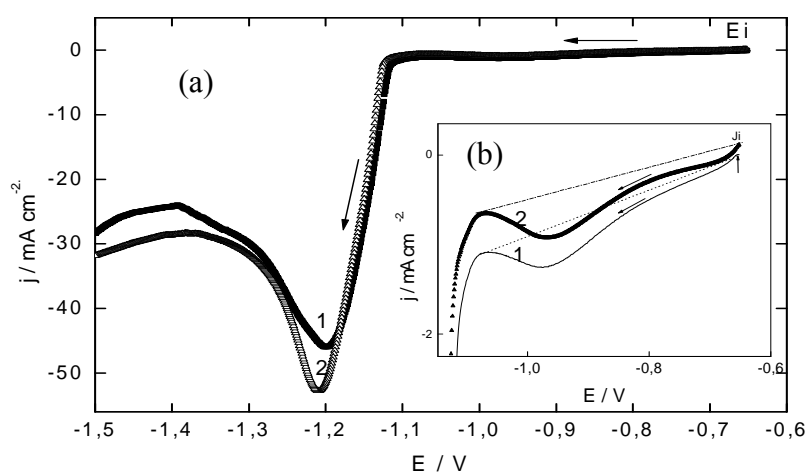


Figura 5. Efecto de la densidad de corriente inicial alta, $j_{a,i}$, en la voltametría, partiendo del mismo potencial inicial $E_i = -0,65V$. 1- $j_{a,i}$ inicial anódica baja, $3 \mu A cm^{-2}$, 2- $j_{a,i}$ inicial anódica alta $112 \mu A cm^{-2}$. Velocidad de barrido en ambas voltametrías = $10mV s^{-1}$. b. Efecto en la zona de bajos potenciales.

En la figura 5 b, se presentan los picos correspondientes a las reacciones de evolución de hidrógeno, que son determinantes del inicio de la deposición. En la misma, las áreas bajo los picos son equivalentes respecto de la línea de base (línea punteada trazada en la base del pico) para los dos valores de la densidad de corriente inicial $j_{a,i}$, en las condiciones iniciales en E_i . Habiendo polarizado el electrodo en un potencial previamente determinado, se espera que la corriente baje hasta un valor anódico próximo a cero. Los valores de corrientes en el pico de deposición masiva c_3 superan el valor del 10% en las diferencias de corrientes respecto de cuando se usa baja corriente al inicio en E_i . Por ello es que no deben utilizarse altas corrientes al inicio por el problema de la reproducibilidad.

3.3.2 EFECTO EN LA VOLTAMETRÍA DE LA POLARIZACIÓN PREVIA AL CONTACTO CON LA SOLUCIÓN.

Industrialmente se realiza la polarización previa al contacto con la solución, al inicio del proceso de deposición, por ello es que se considera este caso.

Existen dos formas de conectar el electrodo al iniciar el proceso de electrodeposición. En la primera: se introduce un cuarto electrodo de platino que está conectado en la celda y, a la vez está conectado al electrodo de trabajo que entra en la celda polarizado y en la segunda el electrodo se sumerge en la solución y después se polariza. Según como se inicia la polarización en el proceso de electrodeposición, será la respuesta del

sistema, ya sea en la voltametría o en el cronoamperograma en el estado inicial E_i . En el caso de introducir el electrodo previamente polarizado, al contacto con la solución, se modifican las corrientes de los picos como se determina en la figura 6.

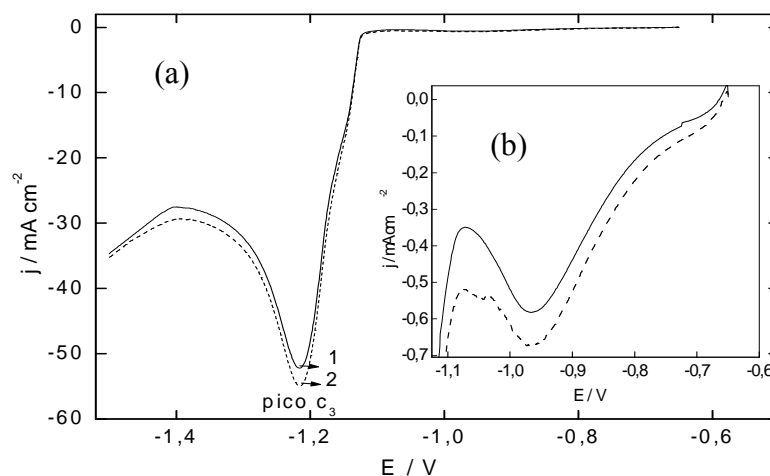


Figura 6. Voltametrías catódicas obtenidas partiendo del mismo potencial inicial $E_i = -0,65V$ introduciendo el electrodo: 1- polarizado. 2- sin polarizar. $10mV s^{-1}$. ER = calomel saturado. b Amplificación en la zona de bajos potenciales, hasta el comienzo de la electrodeposición.

En la figura 6b, ampliada en la zona de bajos potenciales, se atenúa la densidad de corriente del pico que corresponde a la reacción del pico c_1 . Se observa en la figura que la densidad de corriente de pico, j en c_1 y c_3 , es menor cuando el electrodo se polariza previamente al contacto con la solución.

La polarización previa del electrodo es una forma de controlar la densidad de corriente inicial $j_{a,i}$ previa a las mediciones. Ello se puede lograr minimizando la diferencia entre el potencial a circuito abierto ECA medido cuando se conecta el electrodo en la celda, sin pasaje de corriente, y el potencial inicial E_i , al que se polariza el electrodo. De este modo, es posible obtener una densidad de corriente anódica baja $j_{a,i}$, para lograr un estado inicial previo de la superficie que permita la reproducibilidad de las mediciones.

Las diferencias en los valores de j en el pico c_3 , de deposición masiva, en ambos casos, introduciendo en la solución el electrodo “polarizado ó sin polarizar”, son bajas, y están dentro de la dispersión habitual de los resultados de $\pm 10\%$ encontrado cuando existe reproducibilidad.

4. CONCLUSIONES

- (1) Para lograr reproducibilidad en la deposición voltamétrica, es fundamental conocer el potencial a circuito abierto ECA, para elegir un potencial E_i próximo y unos 5 mV más anódico que ECA para iniciar la electrodeposición, siempre en iguales condiciones.
- (2) El potencial E_i en $-0,65V$ permite obtener interfases reproducibles, presentando corrientes de disolución bajas, tanto para la solución de electrodeposición de $ZnCl_2 + NH_4Cl$, como para la solución de base de NH_4Cl .
- (3) En el E_i , la densidad de corriente anódica, $j_{a,i}$ que adopta el sistema incide en los valores de las corrientes de todos los procesos de deposición. Cuando la densidad de corriente es muy alta al inicio en $j_{a,i}$ respecto del caso cuando es baja, es más visible la diferencia en j , en el caso del pico c_3 , de deposición masiva. En el pico c_3 las diferencias en j superan el 10 % que es la incertidumbre admisible para este sistema.
- (4) Cuando el electrodo se introduce polarizado se logran diferencias en los valores de j menores que el 10 %.

REFERENCIAS

1. R. Winand. Process Metallurgy 3.I. H. Warren (Editor). Elsevier. 1984. 47.
2. C. V. D'Alkaine. Gabriel Gordillo. Comunicación Privada.
3. Practical Electroplating Handbook (Hardcover) by N.V. Parthasarady. 1989.
4. M. R. Thompson. Published by permission of the Director of the Bureau of Standards, 1926. 193-213.
5. Trejo Ortega Meas. J. Electrochem. Soc. 145. 1998 (12).
6. S.A.A. El Maksoud, Journal of Electroanalytical Chemistry 565(2004)321-328.
7. A. Popova, E.Sokolova, S. Raicheva, M. Christov. Corrosion Science 45(2003)33-58.
8. F. Bentiss, M. Traisnel, N. Chaibi, B. Mernari, H.Vezin, M. Lagrenée. Corrosion Science 44(2002)2271-2289.
9. S. Trasatti, J. Electroanal Chem., 33 (1971) 351-378.
10. A. R. Despic, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry, edited by B. E. Conway and R. E. White (Plenum Press, New York, 1983), Vol. 7, p. 451.