

Técnicas de electroanalítica de superficie utilizadas para el cincado en medio ácido.

1-Zulema Ángela Mahmud, 2-Gabriel Gordillo, 3-Carlos V. D´Alkaine

1-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Gral Paz 5445. Buenos Aires-
Argentina

2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-FCEN-UBA. Ciudad Universitaria-
Pabellón2. Buenos Aires- Argentina

3-Universidade Federal de Sao Carlos-UFSCar-Rod. Washington Luís
km 235 - Sao Carlos-SP-Brasil

zulema@inti.gob.ar

Resumen

Se presentan técnicas novedosas para poder visibilizar y analizar con mayor facilidad los procesos fisicoquímicos que se ocurren en la superficie. Se usan técnicas habituales como la voltametría de deposición - disolución.

Se aplica además la voltametría de onda cuadrada que permite determinar las zonas de potenciales de la electrodeposición. Se comparan y analizan la voltametría y la galvanostática.

Para determinar y analizar eficiencias de reacción se usan la voltametría de deposición-y luego, la disolución mediante la voltametría anódica en solución distinta a la solución usada para depositar.

Se emplea la técnica galvanostática de deposición industrial en solución en presencia o ausencia de aditivo.

Introducción

Según sea la perturbación será la respuesta del sistema. Por eso se busca usar técnicas que permitan determinar claramente cargas de deposición o de disolución. La potenciostática sirve para estudiar la nucleación (instantánea o progresiva) y el crecimiento.

La galvanostática o cronopotenciometría debe tener una zona de potencial constante durante largos tiempos.

Para cuantificar la concentración de aditivo puede usarse la voltamétrica rápida y la deposición potencioestática hasta alcanzar una carga alta y luego la disolución en solución distinta permite determinar cuánto se deposita realmente en relación a la carga ideal de deposición. Normalmente, se busca durante la electrodeposición que el proceso sea de alta eficiencia.

En el caso de la utilización de aditivo puede cuantificarse la cantidad óptima de aditivo usando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIS, a cada potencial con diferentes concentraciones de aditivo.

Materiales y Métodos

1.1 Equipamiento utilizado

Las experiencias se realizaron con un potencioestato – galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A. También se usó un programa M270 y M352 para los experimentos de electrodeposición y disolución.

1.2 Celda: su limpieza y preparación.

La celda electroquímica de vidrio, utilizada para electrodeposición estuvo constituida por 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 dos soluciones: primero con una solución de permanganato de potasio en medio básico, que es un oxidante fuerte y sirve para eliminar la materia orgánica del vidrio y segundo un lavado con solución de agua oxigenada en medio ácido. Se llevaron a cabo enjuagues (con agua corriente y agua bidestilada) después del tratamiento con permanganato y luego el tratamiento con agua oxigenada, el doble enjuague final.

1.3 Electrodo:

1.3.1.a El electrodo de trabajo ET.

Se utilizó un electrodo 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.

La superficie expuesta del electrodo de trabajo ha sido 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 con agua corriente y destilada, 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 descartó el pulido con otros elementos como por ejemplo alúmina porque resulta difícil eliminar el aluminio como contaminante superficial, después del pulido.

1.3.1.b Cinc electrodepositado

Se preparó el electrodo de acero de acuerdo a la técnica voltamétrica rápida seguida de potenciostática. Previamente el acero se potenciostatizó en un potencial de $-1,15\text{V}$ y hasta crecer la carga a 5 C cm^{-2} .

1.3.2 Contraelectrodo CE

El electrodo consistió en una chapa de platino de $1\text{ x }1\text{ x }0,1\text{ cm x cm x cm}$.

1.3.3 Electrodo de referencia ER

El electrodo de referencia tiene muy alta impedancia de entrada a los efectos de que no se polarice durante cada medición. Se ha usado un electrodo de calomel $\text{Hg} / \text{HgCl}_2$ saturado como electrodo de referencia, que se eligió porque tiene alta impedancia y es "no polarizable". Para las voltametrías de disolución en medio alcalino en todos los casos, se usó un electrodo de referencia de Hg / HgO .

1.4 Soluciones

La preparación de las soluciones se realizó con agua destilada cuya conductividad medida fue de $10\ \mu\text{Scm}^{-1}$.

1.4.1 Solución de electrodeposición en medio de cloruros

En todos los estudios se utilizaron soluciones de electrodeposición concentradas similares a las concentraciones utilizadas por la industria por ejemplo la solución

de cloruros: 0,3 M $ZnCl_2$ + 4,2 M de NH_4Cl de $pH \approx 4$ y que se ha publicado en bibliografía⁽¹⁾

Se preparó la solución de electrodeposición de cinc cloruro se midió su $pH = 3,9 \pm 0,1$, y el cálculo de su fuerza iónica I se mantuvo constante. Según la bibliografía⁽²⁾ los valores de pH varían entre 3,5 a 4,5 para este tipo de soluciones en medio ácido. Se ajustaron los valores de pH de todas las soluciones utilizadas al valor 4, para analizar la condición inicial, al valor de la solución antes medido. Se prepararon para los estudios de la condición inicial, soluciones con la fuerza iónica de $I = 5,1M$, 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. Para ello se corrigió también el pH de cualquiera de las soluciones estudiadas, al mismo valor de pH de la solución de electrodeposición. En las condiciones de la experiencia, de electrodeposición, en que la concentración de cloruro de cinc es 0,3 M, y de NH_4Cl 4,2M, el valor de $pZn = 0,52$ y el de $pCl^- = -0,65$, para un pH 5, el complejo estable corresponde a $ZnCl_4^{2-}$, ver la teoría en el capítulo 2.1. Se han presentado en un diagrama, la distribución de las especies, complejos existentes, en función de la concentración de cloruro pCl^- , donde la concentración de Cl^- total está dada por la suma de las concentraciones para el NH_4Cl y $ZnCl_2$.

En cuanto a la conductividad, la misma se incrementa mucho, con el agregado de NH_4Cl ó de $NaCl$ a soluciones de $ZnCl$ ó $ZnSO_4$ y según M. R. Thompson⁽²⁾ "se pueden utilizar altas densidades de corriente, sin que los depósitos sean rugosos ó quemados".

1.4.2 Solución de electrodeposición con aditivo

A la solución de electrodeposición sin aditivo se le agregó en cada caso tiourea en un rango de concentraciones entre 10^{-7} M a 10^{-3} M.

1.4.3 Solución de electrodeposición en medio de sulfatos

La solución de electrodeposición se preparó con igual fuerza iónica $I = 5,1M$, que la solución de electrodeposición de cloruros, para mantener iguales los

coeficientes de actividad de los iones presentes en solución. La composición que se utilizó fue $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,3M + ZnSO_4 0,3 M y el pH se ajustó a valor 4.

1.4.4 Preparación de la solución de base

La solución de base de NH_4Cl 4,2 M a pH ajustado al valor de $3,9 \pm 0,1$, con HCl diluido 1/100 V/V se preparó substituyendo el catión cinc de la solución de electrodeposición, por otro catión que no se electrodeposite. En este caso, ión amonio, asegurando que se mantiene constante la fuerza iónica de los iones en la solución.

La solución de base en medio de sulfatos que se utilizó fue $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1,7 M, en este caso el cálculo de la concentración se realizó en base a $I = 5,1\text{M}$ y se corrigió el pH a valor 4, con solución de ácido sulfúrico. En los casos en los que se utilizaron soluciones de base con otros iones, por ejemplo NaCl se procedió de igual modo.

1.4.5 Solución de NaOH 1N

En todas las disoluciones voltamétricas de los depósitos se empleó una solución alcalina de hidróxido de sodio 1N y un electrodo de referencia utilizado en solución alcalina fue de Hg-Hg₂O (mercurio-óxido mercurioso).

1.4.6 Preparación de las soluciones analizadas en la condición inicial

En todos los casos en los que se compararon soluciones de base ó de electrodeposición, ya sea en presencia ó ausencia de aditivos, y a los efectos que los iones tuvieran iguales coeficientes de actividad, se mantuvo constante la fuerza iónica $I = 5,1\text{M}$, y para ello fue necesario regular el pH a valor 4, igual que en la solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + ZnCl_2 0,3M. La fuerza iónica de las soluciones estudiadas se calculó teniendo en cuenta la expresión $I = \sum z_i^2 c_i$. Se realizó el ajuste del pH en todas las soluciones con solución de ácido clorhídrico diluido 1/100 V/V, tomando alícuotas de 250 microlitros, e hidróxido de sodio o amonio según si la solución a ajustar era de sodio ó amonio respectivamente. El ajuste del pH se llevaba al valor de 3.9 ± 0.1 , el mismo fue medido con un peachímetro previamente calibrado utilizando dos soluciones buffer de pH 4 y 7. El buffer pH 4 utilizado era una solución de (50ml de ftalato ácido de potasio

+0,1ml de solución 0,1M de HCl) y el otro buffer pH 7 era una solución de (50ml de 0,1M de ftalato diácido de potasio más 29,1ml de solución 0,1M de NaHO).

Se aplicó un potencial constante de -0.65 V y se registró la densidad de corriente en función del tiempo. Se tomó registro amplio de tiempos a fin de llegar tener valores de densidad de corriente estables. Las soluciones estudiadas han sido preparadas en presencia y ausencia del agregado de cationes cinc.

Tabla 1

Soluciones utilizadas para las cronoamperometrías en el potencial inicial, con igual fuerza iónica $I = 5,1M$ e igual $pH = 4$, que la solución de electrodeposición de NH_4Cl 4,2M + $ZnCl_2$ 0,3M.				
Soluciones de base	NH_4Cl (5.1M) (1)	$NaCl$ (5.1 M) (2)	NH_4SO_4 (1.7M) (3)	$NaSO_4$ (1.7M) (4)
Soluciones de electrodeposición	$ZnCl_2$ (0.3M) + NH_4Cl (4.2 M) (5)	$ZnCl_2$ (0.3M) + $NaCl$ (4.2 M) (6)	$ZnSO_4$ (0.3 M) + $(NH_4)_2SO_4$ (1.3M)(7)	$ZnSO_4$ (0.3 M) + $(Na)_2SO_4$ (1.3M) (8)

1.5 Drogas empleadas

Las drogas que se usaron para preparar las soluciones fueron en todos los casos de calidad p.a .Mallinkrodt, Riedel y Aldrich de pureza 99,99 %. La tiourea utilizada de marca Mallinkrodt, con una pureza de 99,99 %. La l- cysteína era marca Aldrich 99,99 %.

1.6 Técnicas de análisis aplicadas

Antes de aplicar cualquiera de las técnicas electroquímicas se realiza primero el acondicionamiento del electrodo. Se potenciostatiza el electrodo en el potencial inicial E_i en el que la densidad de corriente inicial j_i alcanza un valor positivo y tiende a ser mínima. Para la solución estudiada en medio de cloruros, se encontró que en $E_i = -0.65 V$, la densidad de corriente j_i toma un valor positivo de unos $500 \mu Acm^{-2}$ y alcanza un valor estable de $100 \mu Acm^{-2}$ en un tiempo aproximado de unos 300 segundos (se comprueba en la cronoamperometría correspondiente, ver los resultados en "el estado inicial", capítulo 4.1). Se emplearon para el análisis de la reacción de deposición las siguientes técnicas electroquímicas: 1- voltametría- 2- potenciostática- 3- galvanostática 4- voltamétrica seguida de potenciostática, 5-crecimiento galvanostático de

depósitos, 6- disolución voltamétrica lenta, 7- Aproximación de Tafel para la obtención del valor de j_0 en condiciones cuasi - estacionarias.

Además se aplicaron técnicas complementarias de las anteriores de análisis superficiales: 8- Microscopio dispersivo en energías EDS y 9- el análisis por XPS y 10- análisis de textura de depósitos por Difracción de rayos X, DRX.

A continuación se analizan las técnicas utilizadas.

1.6.1 Voltametría Catódica.

En la figura 1 se da como ejemplo el barrido de potencial llevado a cabo al electrodo de trabajo durante todas las electrodeposiciones desde un potencial inicial: E_i $-0,65V$ hasta el potencial final: E_f $-1.4 V$. En las voltametrías salvo que se especifique otro valor, el barrido catódico se realizó a 10 mV s^{-1} .

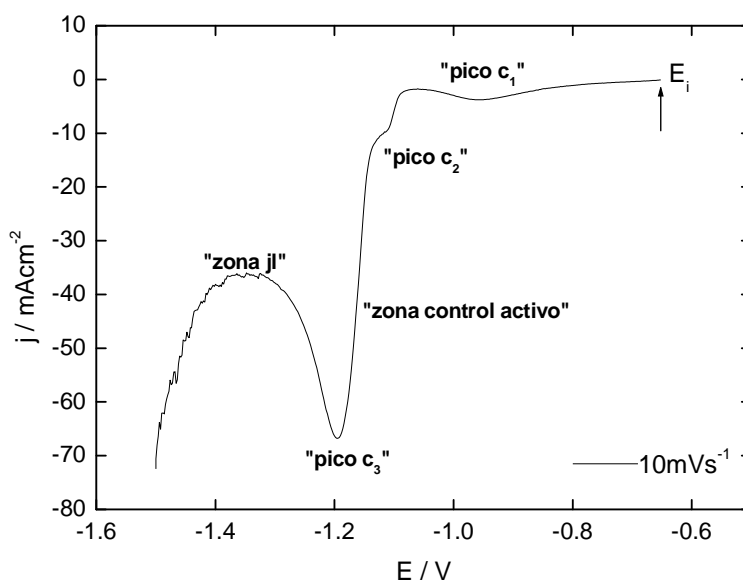


Figura 1. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

En los casos en los que se necesitó observar los procesos en condiciones cuasi-estacionarias se aplicaron velocidades con valores entre $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ hasta 1 o 2 mV s^{-1} .

1.6.2 Voltametría catódica con electrodo de disco rotatorio

Se utilizó un sistema de tres electrodos igual que en las voltametrías catódicas, con el electrodo de disco rotante a 500, 1000, 1500 y 2000 rpm a una velocidad de barrido de 10 mVs^{-1} en todos los casos.

1.6.3 Voltametría Cíclica

En la voltametría cíclica el barrido de potenciales se efectuó a una cierta velocidad v (V s^{-1}), predeterminada desde un potencial inicial E_i hasta un "potencial de corte" E_g nombrado en la literatura como "switching potencial ó vertex potencial", donde se revierte el barrido de potencial hasta un potencial final E_f . La voltametría mencionada desde E_i hasta E_g y luego hasta E_f puede ser de un ciclo como en el caso utilizado en la tesis ó de varios ciclos.

Durante el barrido se registra la corriente en cada potencial a una velocidad $v = dE / dt$ en V s^{-1} .

Queda así determinado un espectro que varía en cada zona de potencial, según los procesos que ocurren en la superficie ó en la solución. Al mismo tiempo los procesos que ocurren en la misma zona de potencial, cambian según la velocidad de barrido. Aparecen o desaparecen etapas ó intermediarios de una reacción con lo cual pueden establecerse mecanismos de reacción.

A continuación se indica un ejemplo de voltametría para un proceso de óxido reducción a partir de una especie O oxidada, el proceso de reducción $O + ne^- \longrightarrow R$ para obtener el producto R , y la reacción de oxidación $R - e^- \longrightarrow O'$. La voltametría resultante es:

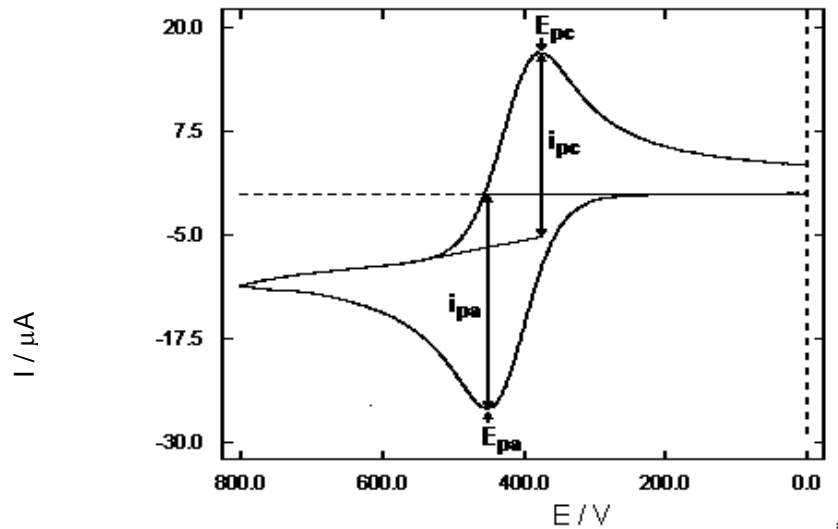


Figura 1. Voltametría catódica – anódica típica a una velocidad de barrido v , conveniente muestra importantes parámetros i_{pc} , E_{pc} e i_{pa} , E_{pa} (corrientes y potenciales catódicos y anódicos).

Allen J. Bard ⁽³⁾ explica ampliamente y desarrolla la matemática aplicada a resolver técnicas electroquímicas y en particular la técnica LSV "linear sweep voltammetry" según que el proceso fisicoquímico sea reversible, parcialmente reversible ó irreversible. A partir de datos del voltagrama: i_{pc} , E_{pc} , i_{pa} ó E_{pa} (corriente y potencial catódico y anódico) conjuntamente con los datos conocidos de la concentración del catión en el seno de la solución C_0^* y la velocidad de barrido aplicada v , pueden deducirse datos cinéticos: constantes de velocidad de reacción, posibles mecanismos de reacción y el coeficiente de difusión del catión en solución ⁽⁴⁾. Ésta técnica se utilizó para el estudio del aditivo l-cisteína.

1.6.4 Voltametría catódica - anódica

En el caso de la presencia de sustancias adsorbidas ⁽⁵⁾ en la superficie se identifica en el voltagrama con Epc y Epa (potencial de pico catódico y anódico) en donde las curvas anódica-catódica son prácticamente simétricas. La figura 3 muestra la forma típica para sustancias adsorbidas.

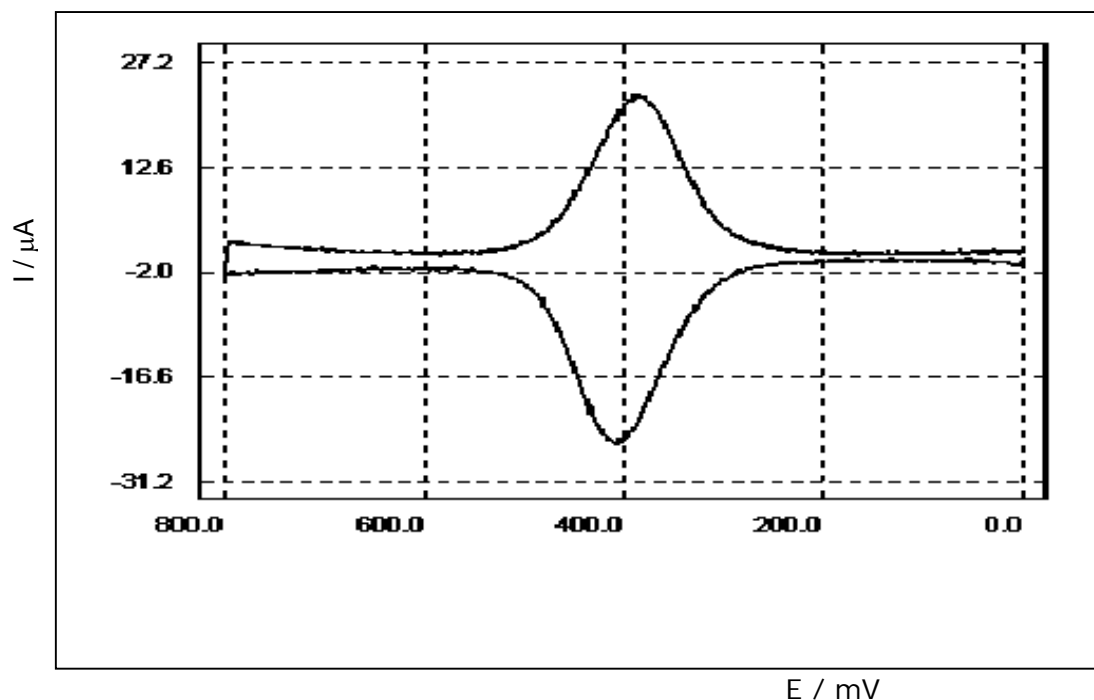


Figura 2. Voltametría catódica – anódica típica en el caso de sustancias adsorbidas a una velocidad conveniente con pico anódico catódico simétrico. Velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$.

Los químicos orgánicos ⁽⁶⁾ aplican la voltametría en el estudio de las etapas de reacción en las reacciones de biosíntesis y a los estudios de radicales libres generados.

En química inorgánica se utiliza para evaluar en complejos el efecto de los ligandos sobre el potencial de óxido reducción del ión metálico central.

En electroquímica se utiliza para introducir grupos funcionales y remover agentes bloqueantes además se aplica para estudiar problemas de corrosión y en electrodeposición⁽⁶⁾.

En éste trabajo se utilizó la voltametría catódica - anódica para la detección de depósitos de cinc en el barrido voltamétrico catódico – anódico de 10 mV s^{-1}

desde E_i hasta la zona de potencial de estudio en E_g , e inversión del barrido, en presencia y ausencia de aditivo en la solución de electrodeposición. En algunos casos, se aplicaron muy altas velocidades de barrido, para conseguir amplificar las densidades de corriente de pico de disolución, en la inversión. Debido a que una alta velocidad de barrido, disminuiría apreciablemente los tiempos en la deposición y en la disolución. Asimismo, en el inicio de la deposición, considerando que se depositara una carga Q baja, durante el barrido catódico y siendo los tiempos muy cortos, se aumentarían sensiblemente los valores de las densidades de corriente en la disolución.

Para iniciar el estudio de detección de óxidos, se utilizó la técnica voltamétrica anódica – catódica, como se explica en el capítulo 4.1.4.

1.6.5 Voltametría de Onda Cuadrada⁽⁶⁾.

La voltametría de Onda Cuadrada consiste en un avance de potencial-tiempo mediante escalones. Los escalones son de un cierto ancho en mV y alto en mV. Cada punto se mide con una determinada frecuencia en s^{-1} .

En la figura 3, se muestra como es la señal aplicada de potencial E / mV en función del tiempo t (segundos). El valor del potencial está dado por la fórmula

$$E_m = E_i - \left[\frac{m+1}{2} \right] \Delta E_s - E_{sw} \left(1 - 1^{-m+1} \right). \quad (50)$$

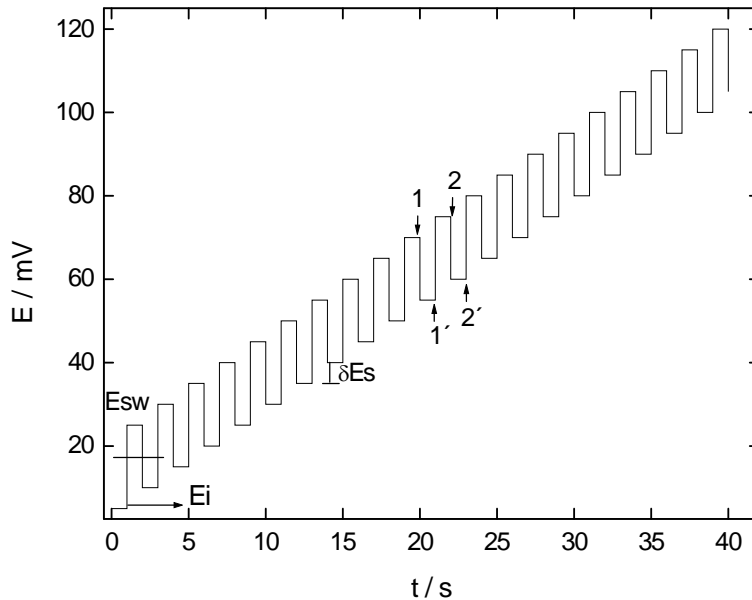


Figura 3. Perturbación del sistema mediante una señal con escalones de potencial. Las flechas indican los puntos donde se hace la medida de corriente al final de cada hemiclo. Se fija el valor de δE de avance en mV de un escalón al siguiente.

La voltametría de onda cuadrada "SWV square wave voltammetry" resulta de la medición de j y E , en cada escalón, en los puntos que se indican en las flechas, con la frecuencia fijada. Se registran los valores de corriente - potencial, simultáneamente en la voltametría directa, en la reversa y en la diferencia. En la "voltametría directa" para cada potencial se mide la corriente al final del escalón en cada pulso. La voltametría de onda cuadrada muestra la medición de la corriente en el potencial correspondiente al punto 1, de deposición, luego de la corriente al potencial siguiente, de disolución, en el punto 1', luego de la corriente de deposición en el potencial del pulso siguiente, en el punto 2, y luego la corriente de disolución en el potencial correspondiente a 2'. Se fija además cual es el salto de potencial entre los puntos 2 y 2'. En los estudios en esta tesis se ha utilizado $\delta E_s = 1\text{mV}$ en todas las mediciones con voltametría de onda cuadrada.

Mientras que en la "voltametría reversa ó de retroceso" al final de cada escalón de potencial, se registra el valor de la corriente del proceso de disolución de lo depositado en el pulso anterior en los puntos 1' y 2'. En la "voltametría

diferencia", al final de cada pulso se registra el valor diferencia de corriente entre los valores directo y el de retroceso.

En la "voltametría de onda cuadrada directa", figura 4, el primer plateau es equivalente al "pico c_2 " ó proceso de nucleación que es equivalente al de la voltametría catódica porque pertenece a la misma zona de potencial. En la disolución se observa un pico que se puede asignar a un "pico de disolución" porque corresponde al retroceso con valores de j positivos, en la "voltametría de retroceso", que se corresponde con el c_2 de deposición.

El pico catódico durante la deposición masiva en el pico c_3 , en la "voltametría directa", no tiene un pico de disolución correspondiente en la voltametría de retroceso. Esto es así, porque el proceso de deposición se produce a potenciales mucho más negativos que el potencial reversible. Luego es mucho mayor velocidad de deposición con altos valores de j y también es alta la disolución con altos valores de j .

La "voltametría diferencia" corresponde al "proceso neto" de deposición menos el de disolución que ocurre en cada potencial.

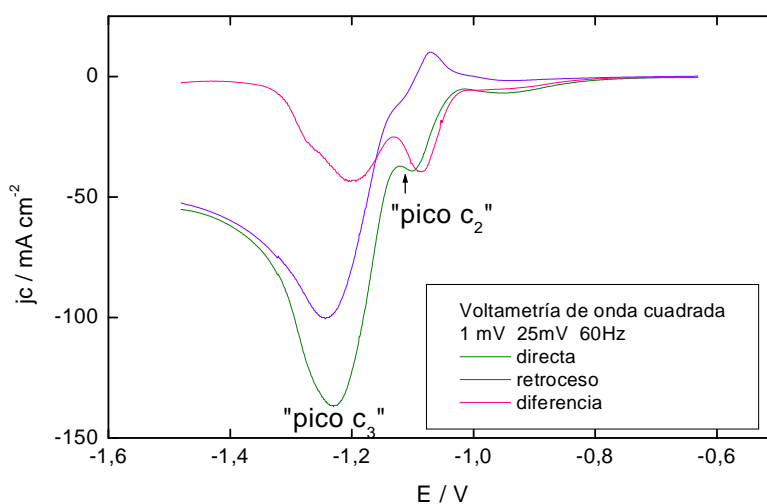


Figura 4. Voltametría de onda cuadrada. Escalón aplicado de 1mV de ancho y de 25mV de alto, frecuencia 60 Hz. Perturbación del sistema mediante una señal (escalón) de potencial.

Se ven amplificadas cada uno de los procesos que también se mostrarán en la voltametría catódica en los resultados experimentales. El avance en mVs^{-1} es el

ancho del pulso multiplicado por la frecuencia. El resultado es $(1\text{mV} * 60\text{Hz})$ igual a 60mV s^{-1} .

1.6.6 Potenciostática:

Consiste en aplicar un potencial constante entre electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, para lo cual el potenciostato pasa la corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se registra la corriente que circula en función del tiempo. Se denomina también cronoamperograma ó cronoamperometría.

La deposición voltamétrica como la potenciostática se utilizan en el laboratorio, mientras que la deposición galvanostática se aplica en la industria.

1.6.7 Galvanostática. Comparación de la galvanostática con la voltametría.

Se ha tratado en el capítulo 2, ítem 2.5: nucleación y crecimiento para el estudio de cinética electroquímica. Se ha aplicado la técnica galvanostática⁽⁷⁾ con saltos a distintas corrientes, en el capítulo 7.

Con respecto a la técnica galvanostática es interesante analizarla porque se usa en la industria para tener una mejor comprensión de los procesos que ocurren.

La galvanostática es una técnica transiente que consiste en la aplicación de una corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se mide y registra el potencial que adopta el electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia como una función del tiempo. Se utilizan industrialmente, por ello consideramos importante analizar desde el punto de vista básico porque en los espectros galvanostáticos (cronopotenciograma ó cronopotenciometría) se producen los saltos de potencial y como se relacionan con los procesos involucrados para la corriente elegida en cada caso.

Mientras que durante un transiente voltamétrico se puede analizar la deposición, en todo el rango de potencial. No es así en el proceso de deposición galvanostática en el que se fija la corriente constante i / A , y quedan determinados valores de potencial E / V , correspondientes a los distintos procesos.

En el transiente galvanostático primero el potencial permanece en un valor E_1 , durante un tiempo correspondiente a un primer proceso. Luego aparece un salto

de potencial a E_2 en el que permanece un tiempo que corresponde a un segundo proceso. Se puede explicar la galvanostática comparando con un transiente voltamétrico.

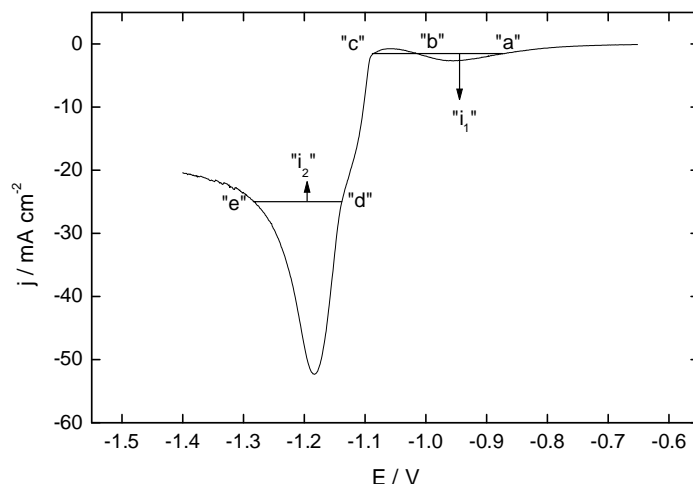


Figura 5. Transiente voltamétrico que permite mostrar en cada potencial, las densidades de corriente j (mA/cm^2) y diferenciar los procesos que posiblemente ocurran durante la electrodeposición. Velocidad de barrido $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Si se interseca el espectro voltamétrico de la figura 6, a corriente constante i_1 , se obtienen los puntos "a", "b", y "c" sobre la línea horizontal. En el transiente galvanostático a i_1 los saltos serán a los potenciales correspondiente a cada proceso relacionado a dichos puntos. Por ejemplo, en el transiente galvanostático a i_1 , primero el potencial permanece en el valor de $E_{"a"}$ y permanece en ese valor un cierto tiempo hasta que termina el proceso en ese pico y salta hasta el potencial $E_{"c"}$ del próximo proceso y permanece en ese valor el tiempo que dura el nuevo proceso.

Lo mismo se aprecia en la figura si se interseca a corriente i_2 , se obtienen sobre la horizontal los puntos "d" y "e". El transiente galvanostático a i_2 , mostrará el potencial $E_{"d"}$ o uno próximo durante un tiempo y el salto al potencial del punto "e" o un valor próximo que durará el tiempo de ese proceso. Consiguientemente, mediante el transiente galvanostático sólo podemos determinar a cada densidad de corriente, la evolución E vs t para uno dos ó tres procesos y no podremos

visualizar que ocurrirá en todo un rango, los valores la corriente i , el potencial E , y el tiempo t tal como es posible en la voltametría.

1.6.8 Voltamétrica catódica seguida de potenciostática:

Los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico rápido y seguidamente crecidos potenciostáticamente a distintos potenciales E_g , en la zona elegida para el estudio en la voltametría. Inicialmente para la deposición en todos los casos, se acondicionó el electrodo potenciostatizando a $E_i = -0.65\text{V}$ durante 300 s, luego se realizó un barrido rápido a 100 mV s^{-1} hasta el potencial E_g previamente elegido donde se potenciostatizó en E_g , hasta alcanzar una carga Q previamente fijada. Por ejemplo, en el caso (presentado en el capítulo 4.2) de las voltametrías comparando sustratos diferentes de acero y de cinc electrodepositado. En este último, el cinc electrodepositado se realizó depositando cinc mediante un barrido voltamétrico rápido a 100 mV s^{-1} seguido de crecimiento potenciostático a un potencial $E_g = -1,16\text{ V}$ (donde ocurre deposición con control activado) hasta alcanzar una carga alta de 5C cm^{-2} .

1.6.9 Crecimiento galvanostático de depósitos:

Los depósitos fueron crecidos galvanostáticamente a distintas corrientes I_g , en la zona elegida para el estudio de la voltametría. Inicialmente después del acondicionamiento del electrodo se realizó un salto hasta I_g , previamente elegido y se mantuvo en ese valor un cierto tiempo, hasta alcanzar una carga Q previamente definida del orden de 0,5 a 1Ccm^{-2} .

1.6.10 Disolución voltamétrica lenta en solución diferente a la de deposición:

Se realizó la disolución voltamétrica en NaOH 1N, de depósitos previamente crecidos como se explicó en 3.6.9 ó en 3.6.10. La voltametría se hace desde un potencial suficientemente negativo, en este caso se encontró que para la disolución de depósitos de cinc debe ser de $-1,4\text{V}$ ó $-1,5\text{V}$ porque a potenciales más positivos no se puede visualizar el pico de disolución que es lo que se busca. El barrido para la disolución debe ser a una velocidad muy lenta de aproximadamente $0,5\text{ mVs}^{-1}$, a velocidades mas altas que 5 mVs^{-1} , es difícil de que aparezca el pico según el caso. En el caso que durante la disolución voltamétrica no se obtenga una campana de Gauss completa, es que no ocurre la

disolución completa del depósito, se deberá partir en la disolución de valores más negativos de potencial y con una velocidad de barrido muy baja ($0,1\text{mVs}^{-1}$ a $0,5\text{mVs}^{-1}$).

La eficiencia de la deposición se calcula de la relación $Q_{\text{dis}} / Q_{\text{dep}}$, donde la carga de disolución es el área bajo la curva en la voltametría de disolución obtenida en las condiciones antes explicadas en solución conveniente.. La carga de deposición se mide y varía desde cero hasta el valor estipulado Q ya sea mediante la técnica potencioestática ó galvanostática.

1.6.11 Aproximación de Tafel, para la obtención del valor de j_0 en condiciones cuasi – estacionarias:

Se llevó a cabo un depósito de cinc sobre acero, potencioestáticamente en E_g hasta una cierta carga que se indica en el experimento 3.6.9. Luego se midió el potencial a circuito abierto. El barrido voltamétrico anódico se realizó desde un potencial próximo al valor del potencial de circuito abierto, ECA. Aproximadamente a partir de unos 15 ó 20 mV más catódico que ECA y hasta 15 mV más anódico, a velocidades muy bajas, $v = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$, para obtener condiciones cuasi – estacionarias (no transientes) como en la mayoría de los casos en los que las velocidades v son mayores. Se utiliza la aproximación de Tafel para obtener el valor de j_0 , trazando las tangentes de las ramas anódica y catódica de la curva $\log j$ vs E .

1.6.12 Análisis por SEM de los depósitos

Se empleó la Microsonda electrónica EDX. Se han preparado las muestras igual que en el comienzo de las electrodeposiciones. Se potencioestató la muestra al potencial E_g a estudiar. Por ejemplo, al potencial inicial $E_i = -0,65\text{V}$, ó en los potenciales en los que ocurren procesos en la voltametría catódica, en la zona de potenciales de los picos (E_{c1} , E_{c2} , E_{c3}). En todos los casos, se potencioestató hasta alcanzar una carga Q previamente establecida según la experiencia, a un valor de $Q = 1\text{C cm}^{-2}$. Se lavó la muestra, se secó con aire y luego se guardó en un desecador hasta el análisis por Microsonda Electrónica y el análisis de la morfología de los depósitos mediante SEM.

1.6.13 Análisis por XPS de depósitos

Se realizaron los análisis mediante XPS en el Departamento de Materiales-Comisión Nacional de Energía Atómica, CNEA.

Se realizaron las experiencias mediante XPS con el objetivo de ampliar el conocimiento de posibles elementos ó compuestos presentes en la superficie.

La técnica XPS es específica para el estudio de superficies ya que brinda información de los elementos que las componen y del estado de combinación química de los mismos. Su profundidad de análisis es de 20-30 Å y detecta todos los elementos de la tabla periódica excepto H y He. Se analizaron las muestras cincadas con el objeto de determinar los compuestos formados en los diferentes tratamientos. Para ello, en cada muestra se tomó primero un espectro extendido en energías, espectro wide, donde todos los elementos presentes en las superficies en cantidades detectables dieron origen a picos característicos XPS. Luego se midieron los espectros angostos o narrows, abarcando un rango acotado de energías alrededor del máximo de los picos característicos. Mediante la medición de las energías (de ligadura) y recurriendo a tablas ^(8,9), es posible identificar los compuestos formados.

1. En el potencial inicial E_i potenciostatizando en $-0,65V$ durante 1000 s, se lavó, se secó con un secador de aire caliente y se colocó en desecador hasta su análisis.

2. Se polarizó una muestra de acero en un potencial E_g de $-0,95V$, en la zona del pico c_1 durante 1000 s. La muestra se extrajo de la solución, se lava con abundante agua corriente y agua destilada, se seca con papel tissue, y luego se deja en un desecador con sílica gel hasta el análisis.

Luego las muestras preparadas según 1 y 2 se analizan por XPS.

1.6.14 Análisis por SEM ó XPS de electrodepuestos preparados en soluciones 1:1 mezcla de (sulfato de amonio + sulfato de cinc) + (cloruro de amonio + cloruro de cinc)

Se preparó una mezcla de 50 % V/ V, ambas de igual fuerza iónica a pH 4.

Se preparó una mezcla de (cloruro de amonio + cloruro de cinc) y de (sulfato de amonio + sulfato de cinc) ambas de igual fuerza iónica a pH 4.

Se depositó zinc mediante la técnica voltamétrica - potencioestática desde E_i (hasta j estacionaria) y se barrió a 100mV s^{-1} , hasta $E_g -1.15\text{V}$ (que varió según la zona de potencial estudiada) y se potencioestatóizó hasta que la carga Q alcanza 1C cm^{-2} (la carga Q se eligió en todos los casos mayor que este valor). Se lavó con abundante agua, se secó con el secador de aire frío y se guardó en desecador hasta el momento del análisis.

1.6.15 Análisis por las técnicas SEM, XPS, de la muestra preparada en solución de electrodeposición de cloruros con tiourea, se procedió así:

Se preparó una solución de cloruro de sodio + cloruro de cinc, con $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea de igual fuerza iónica que la solución de cloruro de amonio + cloruro de cinc a pH 4. Se preparó la solución con la misma técnica voltamétrica potencioestática a igual E_g y carga Q que en el párrafo anterior y se analizó.

1.7 Análisis de textura

Las determinaciones fueron realizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X (difractogramas y texturas cristalográficas) fueron realizadas en el laboratorio de Difracción de Rayos X de la CNEA-UAM), por la Dra Norma Míngolo.

1.7.1 Descripción del material

El material provisto para las medidas corresponde a muestras planas de sustratos de acero SAE 1010 con depósitos de Zn obtenidos por electrodeposición para diferentes condiciones del baño con /sin aditivos, tiempo de deposición y distintos espesores según se indica en la Tabla 1, para la electrodeposición de cinc en condiciones galvanostáticas.

1.7.2 Diagramas de difracción de rayos X

Se efectuó el registro de los diagramas de difracción de los depósitos de Zn utilizando radiación de CuK_α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) 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. En el capítulo 7, se muestran los registros de las intensidades difractadas en función del ángulo de difracción 2θ para los diagramas correspondientes a los diferentes depósitos de Zn.

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 $x=1/3$, $y=2/3$, $z=1/4$. Dada la profundidad de radiación utilizada, otros picos de muy baja intensidad correspondientes al sustrato son registrados con la estructura cristalina cúbica intracentrada del Fe- α perteneciente al grupo espacial No 229.

A partir de un programa de refinamiento Podwer Cell [1] de los diagramas experimentales se obtuvieron los valores de las posiciones 2θ de los picos de difracción y los parámetros de red a y c de la celda cristalina del Zn.

1.7.2.1 Determinación experimental de texturas cristalográficas por DRX

La determinación experimental de la textura cristalográfica en depósitos de Zn fue realizada con un equipo de rayos X Philips X'Pert PRO, el cual cuenta con un goniómetro adaptado para realizar los movimientos requeridos en la muestra en distintas direcciones del material.

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), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}3)$ y $(11\bar{2}0)$ 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 ^[1].

Un haz monocromático de rayos X (de longitud de onda λ) se irradia sobre la superficie de la muestra ubicada en el centro del goniómetro de textura. El haz

incidente proveniente de la fuente de rayos X y el eje del detector (contador) en dirección al haz difractado forman un ángulo 2θ . Los planos cristalinos $\{hkl\}$ que se encuentran en condición de difractar según la ley de Bragg producen una intensidad difractada proporcional a la intensidad incidente y al volumen V de los cristales con sus planos $\{hkl\}$ en posición de difracción (Figura 6).

Referencias

¹ Practical Electroplating Handbook. Parthasaradhy, N. V.. Published by Prentice Hall (1989). ISBN 10: 0133808661 ISBN 13: 9780133808667. New Hardcover.

² M. R. Thompson. Published by permission of the Director of the Bureau of Standards, 1926. 193-213.

⁽³⁾ A. J. Bard y L. R. Faulkner. J. Electrochemical methods : fundamentals and applications.1980. p. 213.

⁽⁴⁾ J. Mocak, A. M. Bond, Use of MATHEMATICA software for theoretical analysis of linear sweep voltammograms. Journal of Electroanalytical Chemistry 561(2004)191-202.

⁽⁵⁾ Gary A. Mabbott. .An introduction to cyclic voltammetry. Journal of Chemical Education. 60 (1983) 697.

⁽⁶⁾ Janet Osteryoung and O´Dea. Square Wave Voltammetry. Búfalo University. New York. 1985.

⁽⁷⁾ Paul Delahay. New instrumental Methods in electrochemistry. Interscience Publishers, 1954.

⁽⁸⁾ [1] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics, Inc. Edited by J. Chastain and R. King (1995)

⁽⁹⁾ Base de datos on-line [La Surface \(V.G. Scientific – France\)](http://www.lasurface.com/accueil/index.php).
<http://www.lasurface.com/accueil/index.php>

⁽¹⁰⁾ Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido. ZA Mahmud – 2010.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf

⁽¹¹⁾ Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires . 2016.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsdI-282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=technicalreport&d=technicalreport_00016

(¹²) Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf

(¹³) Mahmud, Z.; Gordillo, G. Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf

(¹⁴) Mahmud, Zulema Ángela (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf