



FACULTAD DE QUÍMICA

28

**DESARROLLO DE DEPOSITOS ANTI-CORROSIVOS DE
ALEACIONES ZINC-COBALTO**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

P R E S E N T A:

GABRIEL TREJO CORDOVA

29/1416

MÉXICO D.F.

2001





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

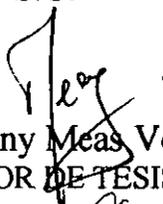
Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas
Desarrollo de Depósitos anti-corrosivos de Aleación Zn-Co

Jurado

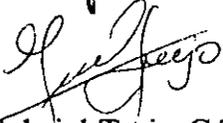
Presidente: Dr. Miguel Saloma Terrazas
Primer Vocal: Dr. Patrik Ozil
Segundo Vocal: Dr. Eric Chainet
Tercer Vocal: Dr. Joan Genescá Llongeras
Secretario: Dr. Raúl Ortega Borges
Primer Suplente: Dr. Pedro Roquero Tejeda
Segundo Suplente: Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Lugar donde se llevo a cabo el trabajo de Investigación:

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ)
S.C.



Dr. Yunny Meas Vong
ASESOR DE TESIS



M. en Q. Gabriel Trejo Córdova
SUSTENTANTE

***Este trabajo fue realizado en el Departamento de Electroquímica del
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica,
bajo la dirección del Dr. Yunny Meas Vong***

Agradezco a los miembros del jurado:

Dr. Miguel Saloma Terrazas

Dr. Patrik Ozil

Dr. Eric Chainet

Dr. Joan Genescá Llongeras

Dr. Raúl Ortega Borges

Dr. Pedro Roquero Tejeda

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Por su revisión y sugerencia hechas a este trabajo

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) por las facilidades otorgadas, especialmente al Dr. Yunny Meas Vong y al Dr. Raúl Ortega por la confianza que me tuvieron para realizar este trabajo

A Dios por darme la vida y la oportunidad de dedicarme a lo que más me gusta LA ELECTROQUÍMICA.

A toda mi familia, a quienes siempre llevo en mi corazón.

A Sandy

“A todos aquellos que dedican parte de su vida al Desarrollo de la Ciencia en México y que sin egoísmo transmiten su conocimiento a las nuevas generaciones”

A mis compañeros y amigos de CIDETEQ

A mis amigochas Lilina y Laura

Contenido

Agradecimientos	
Resumen	
Abstract	
Prologo	
Lista de símbolos	

I.	Introducción general	1
	Bibliografía	4
II.	Fundamentos Teóricos	5
	<i>II.A Fundamentos Teóricos de electrodeposición de Aleaciones</i>	5
	II.A.1 Introducción	5
	II.A.2 Clasificación de las aleaciones	6
	II.A.3 Aleaciones zinc-cobalto	6
	II.A.4 Condiciones Termodinámicas	7
	II.A.5 Condiciones Cinéticas	8
	<i>II.B Fundamentos Teóricos de Electrocrystalización.</i>	10
	II.B.1 Electrocrystalización	10
	II.B.2 Proceso de Nucleación en dos Dimensiones (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.	15
	II.B.3 Proceso de Nucleación en tres dimensiones (3D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento.	20
	II.B.4 Proceso de nucleación en tres dimensiones (3D) limitado por difusión	22
	<i>II.C Importancia de los aditivos en el electrodeposición de aleaciones</i>	28
	<i>II.D Bibliografía</i>	29
III.	Influencia del sustrato y del ácido Bórico sobre el mecanismo de depósito de Zinc y Cobalto	31
	<i>III.A Influencia del sustrato sobre el mecanismo de depósito de zinc y cobalto</i>	31
	III.A.1 Electrodepósitos de zinc	32

III.A.1.a Estudio por voltamperometría	32
III.A.1.b Estudio por cronoamperometría	33
III.A.1.c Caracterización de los Depósitos por SEM	34
III.A.2 Electrodepósitos de Cobalto	35
III.A.2.a Estudio por voltamperometría	35
III.A.2.b Estudio por cronoamperometría	36
III.A.3 Conclusiones	38
<i>III.B Efecto del Ácido Bórico sobre el mecanismo de depósito de zinc</i>	<i>39</i>
III.B.1 Estudio por voltamperometría	39
III.B.2 Estudio por Cronoamperometría	41
III.B.3 Caracterización de los depósitos por SEM	43
III.B.4 Conclusiones	45
III.B.5 Bibliografía	45
IV Electrodepósitos de Zinc.	46
<i>IV.A Introducción</i>	<i>46</i>
<i>IV.B Estudio Termodinámico</i>	<i>48</i>
IV.B.1 Diagrama de zonas de predominio (DZP)	48
IV.B.2 Diagrama de Existencia Predominio (DEP).....	49
IV.B.3 Diagrama tipo Pourbaix a doble amortiguamiento.....	50
IV.B.4 Diagrama de Existencia Predominio (DEP) a pH constante	51
IV.B.5 Diagrama tipo Pourbaix a doble amortiguamiento	52
<i>IV.C Influencia de la concentración de ZnCl₂ sobre el mecanismo de nucleación de zinc...54</i>	<i>54</i>
IV.C.1 Estudio por voltamperometría	55
IV.C.1.a Inversiones de potencial	56
IV.C.1.b Estudio cinético por EDR	58

IV.C.2	Estudio por cronoamperometría	60
IV.C.2.a	Determinación del coeficiente de Difusión	61
IV.C.2.b	Análisis de los Transitorios corriente-tiempo	61
IV.C.3	Caracterización de los Depósitos por SEM	63
IV.C.4	Pruebas de corrosión por curvas de polarización	65
IV.C.5	Conclusión	67
<i>IV.D</i>	<i>Influencia de aditivos Polietoxilados sobre la morfología y mecanismo de nucleación de zinc.....</i>	<i>68</i>
IV.D.1	Estudio por voltamperometría	69
IV.D.1.a	Inversiones de Potencial	70
IV.D.2	Estudio por cronoamperometría	72
IV.D.2.a	Análisis de los transitorios	73
IV.D.2.b	Coefficientes de difusión	74
IV.D.3	Caracterización de los depósitos por SEM	75
IV.D.4	Pruebas de corrosión por curvas de polarización	77
IV.D.5	Conclusión	77
<i>IV.E</i>	<i>Influencia del aditivo PEG 8000 sobre la morfología y mecanismo de nucleación de zinc.....</i>	<i>79</i>
IV.E.1	Estudio por Voltamperometría	79
IV.E.1.a	Estudio en ausencia de aditivo PEG 8000	79
IV.E.1.b	Estudio en presencia de aditivo PEG 8000	81
IV.E.2	Estudio por microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM)	84
IV.E.2.a	Estudio por EQCM en ausencia de aditivo PEG 8000	84
IV.E.2.b	Estudio por EQCM en presencia de aditivo PEG 8000	84
IV.E.3	Caracterización de los depósitos por SEM	86
IV.E.3.a	Estudio en ausencia de aditivo	86

IV.E.3.b Estudio en presencia de aditivo	86
IV.E.4 Estudio por cronoamperometría	88
IV.E.4.a Estudio en ausencia de aditivo	88
IV.E.4.a.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo	89
IV.E.4.a.2 Calculo de N_s y AN_0	89
IV.E.4.b Estudio en presencia de aditivo	90
IV.E.4.b.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo	91
IV.E.4.b.2 Calculo de N_s y AN_0	92
IV.E.5 Discusión	93
<i>IV.F Influencia de la Bencilidenacetona sobre la morfología y mecanismo de nucleación de zinc</i>	95
IV.F.1 Estudio por Voltamperometría	95
IV.F.1.a Inversiones de potencial	97
IV.F.2 Estudio por cronoamperometría	98
IV.F.2.a En ausencia de aditivo	98
IV.F.2.b En presencia de aditivo (0.02 a 0.1 g/L)	98
IV.F.2.b.1 Análisis de los Transitorios corriente-tiempo.....	99
IV.F.2.b.2 Calculo de N_s y AN_0	101
IV.F.2.c En presencia de aditivo (0.2 a 0.4 g/L)	102
IV.F.2.c.1 Análisis de los Transitorios corriente-tiempo.....	102
IV.F.2.c.2 Calculo de N_s y AN_0	103
IV.F.3 Caracterización de los depósitos por SEM	105
IV.F.4 Pruebas de corrosión por curvas de polarización	106
IV.F.5 Conclusión	107
<i>IV.G Influencia de los aditivos PEG 8000 y BA sobre la morfología y mecanismo de nucleación de cin c.</i>	108

IV.G.1 Estudio por Voltamperometría.....	108
IV.G.2 Estudio por Cronoamperometría.....	109
IV.G.1 Análisis de los depósitos por SEM.....	109
IV.G.H Conclusiones	110
IV.G.I Bibliografía	112
V. Electrodepósitos de Cobalto.	116
<i>V.A Estudio termodinámico</i>	<i>116</i>
<i>V.B Influencia de la concentración de iones Co^{2+} sobre el mecanismo de depósito</i>	<i>120</i>
V.B.1 Estudio por voltamperometría	120
V.B.1.a Inversiones de potencial	121
V.B.2 Estudio por cronoamperometría	123
V.B.2.a Análisis de los transitorios corriente-potencial	123
V.B.3 Caracterización de los depósitos por SEM	125
V.B.4 Conclusiones	125
<i>V.C. Influencia del aditivo PEG 8000 sobre la morfología y mecanismo de nucleación de cobalto</i>	<i>126</i>
V.C.1 Estudio por voltamperometría	126
V.C.1.a Inversiones de potencial	128
V.C.2 Estudio por cronoamperometría	129
V.C.2.a Análisis de los Transitorios corriente-tiempo.....	130
V.C.3 Caracterización de los depósitos por SEM	131
V.C.4 Conclusiones	132
<i>V.D Influencia del aditivo BA sobre la morfología y mecanismo de nucleación de cobalto.....</i>	<i>134</i>
V.D.1 Estudio por voltamperometría	134

V.D.1.a	Inversiones de potencial en ausencia de aditivo	135
V.D.1.b	Inversiones de potencial en presencia de aditivo	136
V.D.2	Estudio por cronoamperometría	137
V.D.2.a	Análisis de los transitorios	138
V.D.3	Caracterización de los depósitos por SEM	140
V.D.4	Conclusiones	142
V.E	<i>Influencia de los aditivos PEG 8000 y BA sobre la morfología y nucleación de cobalto</i>	143
V.E.1	Estudio por voltamperometría.....	143
V.E.2	Estudio por cronoamperometría.....	143
V.E.3	Caracterización de los depósitos por SEM.....	144
V.F	Bibliografía.....	145
VI.	Electrodepósitos de Aleaciones zinc-cobalto	147
VI.A	<i>Influencia de la concentración de cobalto</i>	<i>148</i>
VI.A.1	Concentración 0.042M de Co	148
VI.A.1.a	Estudio por voltamperometría	148
VI.A.1.b	Estudio por cronoamperometría	150
VI.A.1.c	Caracterización de los depósitos por SEM	152
VI.A.2	Concentración 0.1M de Co	155
VI.A.2.a	Estudio por voltamperometría	155
VI.A.2.b	Estudio por cronoamperometría	156
VI.A.2.c	Caracterización de los depósitos por SEM	158
VI.A.4	Discusión	159
VI.B	<i>Influencia del aditivo PEG 8000 sobre la morfología y mecanismo de depósitos de la aleación zinc-cobalto</i>	<i>160</i>
VI.B.1	Estudio por voltamperometría	160

VI.B.1.a	Inversiones de potencial	161
VI.B.2	Influencia del aditivo PEG 8000 sobre la densidad de corriente de intercambio (j_0)	162
VI.B.3	Estudio por cronoamperometría	164
VI.B.3.a	Análisis de los transitorios corriente-tiempo.....	165
VI.B.4	Caracterización de los depósitos por SEM.....	166
VI.B.5	Pruebas de corrosión por curvas de polarización	168
VI.B.6	Conclusiones	170
VI.C	<i>Influencia del aditivo BA sobre la morfología y mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto</i>	171
VI.C.1	Estudio por voltamperometría	171
VI.C.1.a	Inversiones de potencial	173
VI.C.2	Influencia del aditivo BA sobre la densidad de corriente de intercambio (j_0)	173
VI.C.3	Estudio por cronoamperometría	176
VI.C.3.a	Análisis de los transitorios	177
VI.C.4	Caracterización de los depósitos por SEM	178
VI.C.5	Análisis superficial por espectroscopia de electrones AUGER	180
VI.C.6	Pruebas de corrosión por curvas de polarización	182
VI.C.7	Discusión	183
VI.D	<i>Influencia de los aditivos PEG 8000 y BA sobre la morfología de los depósitos de la aleación zinc-cobalto</i>	185
VI.D.1	Estudio por voltamperometría.....	185
VI.D.2	Estudio por cronoamperometría	185
VI.D.3	Caracterización de los depósitos por SEM	186
VI.E	<i>Bibliografía</i>	187

VII	Pruebas a nivel piloto para la obtención de recubrimientos de aleaciones zinc-cobalto	189
	<i>VII.A Optimización de las concentraciones de los aditivos PEG 8000 y BA</i>	<i>189</i>
	<i>VII.B Evaluación de las concentraciones optimas por celda Hull</i>	<i>192</i>
	<i>VII.C Análisis de la morfología por microscopia de efecto Túnel (STM)</i>	<i>195</i>
	<i>VII.D Pruebas de corrosión en cámara salina</i>	<i>198</i>
	<i>VII.E Bibliografía</i>	<i>200</i>
VIII	Conclusiones Generales	201

Anexo I

A.I Experimental

A.I.a Celda Electroquímica

A.1.b Técnicas Electroquímicas

A.1.b.1 Voltamperometría

A.1.b.2 Cronoamperometría

A.1.b.3 Microbalanza Electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)

Anexo II

A.II Método de construcción de Diagramas de Existencia Predominio (DEP) y tipo Pourbaix

A.II.a. Sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX (sólo un estado de oxidación)

A.II.b Sistemas M-L-X con especies solubles polinucleares para M y amortiguamiento en pL' y en pX (sólo un estado de oxidación)

A.II.c Sistemas M-L-X con especies Polinucleares para M y amortiguamiento en pL' y pX. Condiciones de saturación. (sólo un estado de oxidación)

A.II.d Sistema M-L-X-e con polinucleación en M a pL' y pX impuestos

A.II.e Equilibrios y constantes termodinámicas utilizadas para construir los diagramas de zinc y cobalto

A.II.f Bibliografía

Anexo III

Producción Obtenida a partir del trabajo realizado

Desarrollo de recubrimientos anti-corrosivos de Aleación Zinc-Cobalto

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio fundamental y de aplicación práctica del desarrollo de un baño electrolítico para la obtención de recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto, protectores contra la corrosión.

La parte fundamental esta basada en el estudio del proceso de formación y crecimiento de los núcleos electrodepositados a diferentes condiciones. Principalmente se estudia la influencia de algunos compuestos orgánicos (Polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular, cetónico-aromático (BA)), sobre el mecanismo de nucleación y la morfología de los primeros cristales. El estudio se hace utilizando la técnica electroquímica de cronoamperometría, analizando la forma de los transitorios corriente-tiempo y utilizando los modelos matemáticos para el estudio de la nucleación, reportados en la literatura. Asimismo, se utilizaron las técnicas de voltametría lineal y de inversiones de potencial, así como la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM), para el estudio del mecanismo de depósito de los metales y de la aleación. El estudio se completo con el análisis de la morfología de los recubrimientos, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de efecto túnel (STM). Asimismo, se utilizo la técnica de espectroscopia de electrones AUGER con el fin de conocer la homogeneidad del depósito y también profundizar en el mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto. Cambios importantes fueron observados en el mecanismo de nucleación y en la morfología de los recubrimientos en función del peso molecular del aditivo utilizado. Los resultados obtenidos muestran que el aditivo PEG de peso molecular 8000 actúa modificando la orientación de los depósitos, mientras que el aditivo BA actúa selectivamente sobre cobalto, incrementando su cinética de deposición. La combinación de estos compuestos en la composición del baño electrolítico, permite la obtención de recubrimientos zinc-cobalto brillantes y de composición homogénea.

La parte aplicada de este trabajo consistió en llevar a nivel piloto los resultados obtenidos durante el estudio fundamental. En esta parte, se determinaron intervalos de concentración de los compuestos PEG y BA , así como intervalos de densidad de corriente, que permitan la operación adecuada del baño electrolítico propuesto para la obtención de recubrimientos de aleación zinc-cobalto. Para esto, se construyo una linea piloto de galvanizado con tanques de 2400 Lts. de capacidad cada uno, Los recubrimientos de aleación zinc-cobalto obtenidos tienen una resistencia a la corrosión de 490 Hrs. en pruebas de cámara salina, antes de observar la corrosión roja.

Abstract

This paper presents a fundamental study about the development of an electrolytical bath to obtain zinc and zinc-cobalt alloy deposit and its practical application.

The fundamental part is based on the study of the formation and growing of electrodeposited nuclei under different conditions. Special interest is given to the study of the influence that some organical components (Poloetilenglicol (PEG) and Bencilidenacetona (BA)) may have on the nucleation mechanisms and on the morphology of the first-formed crystals. The study is done through chronoamperometry electrochemical technique experiments; The analysis of current-time transients obtained and the use of the mathematical models for the study of nucleation reported in literature. Lineal voltammetry, potential inversion and Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) techniques were used too.

An analysis of the morphology of the deposits was also performed to complete the study. These study was carried out through the scanning electron microscopy (SEM) and scanning tunneling microscope (STM) techniques. The spectroscopy AUGER technique was also used in order to observe the homogeneity of the deposit and have a better approach of the deposition mechanism of the zinc-cobalt alloy. Important changes were observed in the nucleation mechanisms as well as in the deposit morphology in relation to the molecular weight of the used additives. The results show that the PEG additive, whose molecular weight was 8000, acts modifying the deposits orientation, while the BA additive acts selectively on cobalt, improving its deposition kinetics. Combining these compounds in the electrolytic bath composition allows to obtain shinny zinc-cobalt deposits of homogeneous composition.

In the second section of this paper, the results obtained in the first section were applied. The optimum concentration ranges of the PEG and BA compounds and the best current density intervals were determined in order to allow the correct operation of the electrolytical bath proposed and a pilot galvanization line fixed for 2400 lts capacity was built.

The zinc-cobalt alloy deposits obtained proved to have a corrosion resistance of 490 hours in the salt spray cabinet test, before red corrosion was observed.

Prólogo

El estudio del electrodepósito de aleaciones es de considerable interés, particularmente en la forma en la que se lleva a cabo el depósito sobre otros metales. Utilizando la técnica de electrodepósito es posible controlar las propiedades de los depósitos, incluyendo composición química y microestructura de la aleación. El control de estos parámetros puede ser realizado a través del potencial, de la densidad de corriente o bien introduciendo sustancias adicionales a la solución, conocidos como aditivos.

El control apropiado de un proceso tan complejo como lo es el electrodepósito de aleaciones es posible sólo sobre la base de un conocimiento correcto del mecanismo de depósito involucrado. La aproximación empírica, empleada hasta ahora en estos estudios, ha demostrado ser insuficiente, por lo que se requiere un mayor análisis teórico y práctico de los principales factores que determinan el mecanismo de electrodepósito de aleaciones.

El electrodepósito de aleaciones permite obtener una gran variedad de microestructuras con sólo variar las condiciones de depósito y composición del baño electrolítico. En la práctica industrial se utilizan comúnmente algunos compuestos orgánicos conocidos como aditivos, estos compuestos a pesar de que se utilizan en concentraciones muy bajas son parte indispensable en la composición de los baños electrolíticos. Los aditivos generalmente son empleados para influir en la morfología del depósito, para obtener depósitos de excelente calidad y con las características físicas deseadas (Resistencia a la corrosión, brillo)

A pesar de la importancia que tienen los aditivos orgánicos sobre el mecanismo de nucleación y sobre la morfología de los recubrimientos, poco trabajo de investigación se ha desarrollado en este sentido, siendo su elección generalmente empírica y de ahí la importancia de este trabajo de investigación.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio realizado sobre el efecto de diversos aditivos sobre el mecanismo y morfología de depósitos de zinc, cobalto y de la aleación zinc-cobalto.

El objetivo principal de este trabajo fue encontrar un sistema de aditivos comunes a zinc y cobalto que permita obtener recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto, resistentes a la corrosión, a partir de baños electrolíticos comunes.

El estudio llevado a cabo para el desarrollo de aditivos se dividió en dos partes. La primera parte, comprende un estudio fundamental de la forma en la que los aditivos modifican la morfología y mecanismo de nucleación de los depósitos de cada uno de los metales y de la aleación zinc-cobalto. El estudio fue realizado utilizando las técnicas electroquímicas de voltamperometría lineal y cronoamperometría, así como la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la técnica de espectroscopía de electrones AUGER para la caracterización de la composición del recubrimiento, adicionalmente se hicieron pruebas de corrosión por curvas de polarización y cámara salina para evaluar los recubrimientos obtenidos.

La segunda parte de este trabajo consistió en llevar las condiciones de laboratorio a mayor escala, es decir, obtener recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto en condiciones similares a las industriales. Para lograr esto, se realizaron experimentos utilizando la técnica de celda Hull para evaluar el comportamiento del baño electrolítico a nivel piloto, así como la calidad de los recubrimientos obtenidos a diferentes densidades de corriente de operación. Asimismo, la

morfología de los recubrimientos fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición de la aleación por Espectrometría de Ionización por plasma (ICP). Ya que uno de los aspectos más importantes de los recubrimientos protectores es precisamente su eficiencia como recubrimiento protector contra la corrosión, se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, utilizando la técnica de cámara salina. Para llevar a cabo el proceso de electrodeposición a nivel piloto, se construyó una línea de galvanizado con tinas de capacidad de 2400 lts.

El trabajo presentado ha sido dividido en varios capítulos, donde se describe de manera detallada el efecto de cada uno de los aditivos estudiados, sobre el mecanismo de nucleación y sobre las características morfológicas y de resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Adicionalmente se incluyen capítulos dedicados a los antecedentes y conclusiones generales. En el **capítulo I**, dedicado a la introducción y antecedentes, se da una breve explicación de los motivos que originaron este trabajo, destacando principalmente, la necesidad de utilizar baños electrolíticos no contaminantes, que permitan obtener tanto de recubrimientos de zinc, como de aleación zinc-cobalto, utilizando la misma infraestructura.

Debido a que uno de los aspectos fundamentales en el estudio de las aleaciones es determinar que parámetros facilitan su formación, así como la forma en que el mecanismo de nucleación (formación de la nueva fase en sus primeros instantes) se modifica, se lleva a cabo un estudio teórico (**capítulo II**) de las condiciones termodinámicas y cinéticas para la formación de aleaciones. Asimismo, se presenta un resumen sobre las diversas teorías de nucleación o de formación de nuevas fases utilizadas en este trabajo. Las teorías de nucleación utilizadas fueron: Nucleación en dos dimensiones (2D) controlada por la adsorción de átomos, nucleación en tres dimensiones (3D) controlada por la adsorción de átomos y nucleación en tres dimensiones (3D) controlada por difusión. El uso de estos modelos de nucleación, permitió hacer una aproximación del proceso de nucleación, (en base al ajuste de los gráficos adimensionales) al mecanismo de nucleación involucrado, a las diferentes condiciones de depósito y la relación existente entre el mecanismo de nucleación y los diferentes parámetros. Es importante mencionar que siendo modelos teóricos, lo que nos indican es una aproximación del fenómeno observado.

Inicialmente se realizó un estudio del efecto del sustrato y del ácido bórico sobre el proceso de electrodeposición de zinc, de cobalto y de la aleación zinc-cobalto. Este estudio (**Capítulo III**) se realizó con el fin de determinar el rol que tiene el ácido bórico en los baños electrolíticos para el depósito de zinc, ya que es un componente común en los baños de electrodeposición de diversos metales. Otro de los parámetros importantes que se estudiaron es este capítulo fue el efecto del sustrato. Como sustrato se trabajó con tres electrodos: carbón vítreo, platino y acero tipo AISI 1018, este estudio se hizo con la finalidad de conocer la influencia que tiene el sustrato sobre el comportamiento electroquímico y sobre la morfología de los recubrimientos. Los resultados obtenidos muestran que el sustrato no modifica el comportamiento electroquímico, ni la morfología de los recubrimientos. De esta manera, se utilizaron los diferentes sustratos, dependiendo del tipo de estudio a realizar, por ejemplo, cuando se estudió la morfología y resistencia a la corrosión de los recubrimientos, se utilizaron sustratos de acero por ser el sustrato de aplicación industrial.

Una vez que se ha determinado el efecto de los componentes básicos en los baños electrolíticos, sobre el electrodeposición de zinc y de zinc-cobalto, así como el efecto del sustrato, el trabajo se enfocó al estudio del efecto de otros parámetros que influyen directamente y son de gran importancia en el control de proceso de electrodeposición, estos parámetros son: concentración de la especie electroactiva, y los aditivos. Tanto la concentración de la especie electroactiva como la concentración y naturaleza de los aditivos tienen una gran influencia sobre la morfología,

comportamiento electroquímico y resistencia a la corrosión de los recubrimientos tanto de zinc, como de zinc-cobalto.

En el **capítulo IV** se hace un estudio sobre el proceso de electrodeposición de zinc. El estudio comprende un análisis termodinámico de las especies de zinc susceptibles de existir en solución a las condiciones de trabajo. Este estudio es realizado utilizando el método gráfico de Diagramas de Zonas de Predominio. Dentro de este capítulo se estudia la influencia de la concentración de zinc y su efecto sobre el mecanismo de nucleación y morfología del recubrimiento. Los resultados muestran la relación entre el mecanismo de nucleación, la morfología y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc, estos resultados permitieron determinar las concentraciones más adecuadas de zinc para obtener recubrimientos con buena calidad protectora.

Ya que los aditivos polietoxilados son utilizados como agentes surfactantes en el electrodeposición de algunos metales en medio ácido, en este trabajo se estudió la influencia de aditivos polietoxilados de diferente peso molecular, esto con el fin de determinar la influencia del peso molecular del aditivo polietoxilado sobre la morfología y resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc. Se observaron cambios importantes en la morfología de los recubrimientos al variar el peso molecular del aditivo. Los resultados obtenidos permitieron elegir al aditivo polietoxilado que diera los mejores resultados en cuanto a resistencia a la corrosión de los recubrimientos, siendo este aditivo el compuesto polietilenglicol de peso molecular 8000.

Una vez seleccionado el aditivo polietoxilado se estudió más a fondo el comportamiento electroquímico de la solución en presencia de este aditivo y su efecto sobre el mecanismo de depósito y de la morfología de los recubrimientos de zinc. Para ello se utilizó la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM), que permite determinar la variación de masa in situ, durante el estudio electroquímico del electrodeposición. Los resultados obtenidos permitieron determinar un intervalo de concentraciones de aditivo PEG 8000 para obtener mejores recubrimientos de zinc. Asimismo, se observó un cambio en la orientación de los cristales en la morfología de los recubrimientos. A los aditivos que actúan como el aditivo PEG 8000, se les conoce comúnmente como agentes surfactantes. De esta manera se propone al aditivo PEG 8000 como aditivo surfactante para el electrodeposición de zinc en medio ácido a base de cloruros.

Otro de los aditivos considerados en este trabajo fue el compuesto bencilidenacetona (BA). Los compuestos cetónico-aromáticos han sido utilizados recientemente como aditivos en el electrodeposición de diversos metales, como por ejemplo níquel. En este trabajo se estudia la posibilidad de utilizarlo como agente abrillantador para el electrodeposición de zinc. Los resultados muestran cambios importantes en la morfología y tamaño de grano de los recubrimientos, observando una disminución en el tamaño de grano al incrementar la concentración del aditivo BA en la solución, de esta manera los recubrimientos obtenidos son compactos y brillantes, mostrando la capacidad de este compuesto para actuar como aditivo refinador del tamaño de grano, lo que comúnmente se le conoce como agente abrillantador.

Los resultados obtenidos en este capítulo permitieron proponer un sistema de aditivos para el electrodeposición de zinc en medio ácido, estos aditivos son: como aditivo surfactante es posible utilizar al compuesto Polietilenglicol de peso molecular 8000 y como aditivo abrillantador, al compuesto Bencilidenacetona.

Un estudio similar fue realizado para el electrodeposición de cobalto (**capítulo V**). El estudio por voltamperometría de inversión de potencial, muestra que es posible la formación de complejos entre cobalto y el aditivo PEG 8000. Asimismo, durante el estudio de la influencia de BA sobre el

electrodeposición de cobalto, se observa un incremento en la cinética de depósito del metal, sin que se observe un incremento en el sobrepotencial de depósito. Este resultado es por demás importante ya que la presencia de BA en la solución permite modificar la cinética de depósito de uno de los metales, siendo posible de esta manera modificar el mecanismo de codeposición de la aleación zinc-cobalto.

Ambos compuestos, PEG 8000 y BA mostraron ser útiles como aditivos para el electrodeposición de zinc y de cobalto por separado, lo que permite suponer que también pueden ser útiles para el electrodeposición de la aleación zinc-cobalto. En el **capítulo VI** se estudia la factibilidad de utilizar ambos compuestos como aditivos para el electrodeposición de la aleación zinc-cobalto. Cuando se utilizó PEG 8000, los recubrimientos presentan una morfología similar a la observada en el caso del zinc puro, es decir los cristales crecen de manera orientada, debido a la adsorción preferencial del aditivo. En este caso no se observó cambio alguno en la cinética de depósito de los metales por la presencia de PEG, siendo mucho mayor el valor de la densidad de corriente de intercambio de zinc, con respecto a la observada para el electrodeposición de cobalto, este resultado justifica el codeposición anómalo de la aleación zinc-cobalto, como comunmente ocurre.

Un cambio muy interesante en la cinética de depósito de la aleación es observada cuando se utiliza BA como aditivo, en este caso, el aditivo BA incrementa la cinética de depósito de cobalto, incrementando su densidad de corriente de intercambio, pero sin modificar su sobre-potencial de depósito. Sin embargo, en el caso del zinc, únicamente incrementa el sobre-potencial de depósito, esto ocasiona que la densidad de corriente de intercambio tanto de zinc, como de cobalto, sean de valor similar, lo que promueve la depósito simultaneo de ambos metales, eliminando de esta manera el codeposición anómalo de la aleación.

Asimismo, el análisis por espectroscopía de electrones AUGER muestra que los recubrimientos obtenidos en presencia de BA son de espesor uniforme en composición. Los resultados obtenidos por espectroscopia AUGER nos permiten proponer que el compuesto BA no solo actúa disminuyendo el tamaño de grano del recubrimiento, sino también actúa específicamente sobre cobalto, incrementando su cinética de depósito, de esta manera se elimina el codeposición anómalo de la aleación, obteniendo recubrimientos más homogéneos en composición.

Una vez evaluado el comportamiento del depósito de la aleación zinc-cobalto en presencia de cada uno de los aditivos considerados, se procedió a implementar el proceso de electrodeposición de la aleación a nivel piloto. En el **capítulo VII** se hace un estudio del comportamiento del baño electrolítico para la obtención de recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto en condiciones similares a las aplicadas a nivel industrial. Inicialmente se realizaron pruebas en celda Hull para evaluar el comportamiento del baño electrolítico a diferentes condiciones de concentraciones de aditivo, esto con el fin de determinar el intervalo de concentraciones que permita la operación del proceso sin que ocurran cambios significativos en la calidad del recubrimiento obtenido, principalmente en la morfología, para esto la morfología fue evaluada en función de la concentración de aditivo y de la densidad de corriente aplicada, observando cambios importantes en el tipo de morfología y tamaño de grano de los depósitos.

Por otra parte, también se evaluó, por esta misma técnica, el intervalo de densidades de corriente donde sea posible obtener recubrimientos de buena calidad. A partir de estos resultados se determinaron intervalos de densidad de corriente, de concentraciones de aditivos y de cobalto, que permitan la operación adecuada del proceso a nivel piloto.

Prólogo

Por último, para llevar a cabo el proceso de electrodeposición de la aleación zinc-cobalto o zinc a nivel piloto, se construyó una línea de galvanizado con tinas de capacidad de 2400 Lts. cada una. Los parámetros de operación fueron los obtenidos por pruebas en celda Hull. Los recubrimientos obtenidos fueron sometidos a pruebas de corrosión en cámara salina, obteniendo recubrimientos con capacidad para soportar durante 490 hrs en cámara salina antes de corrosión roja. Valores que se encuentran dentro de las especificaciones de la normas internacionales para este tipo de recubrimientos. En el **capítulo VIII** se presentan las conclusiones finales de este trabajo.

Lista de símbolos

A	<i>Constante de velocidad de nucleación (s^{-1})</i>
C^o	<i>Concentración de la especie electroactiva en el seno de la solución ($mol\ cm^{-3}$)</i>
D	<i>Coeficiente de difusión ($cm^2\ s^{-1}$)</i>
ESC	<i>Electrodo saturado de calomel (0.24 V vs NHE)</i>
E_λ	<i>Potencial de inversión de barrido (V/ESC)</i>
E_{co}	<i>Potencial de sobre-cruce (V/ESC)</i>
E_{eq}	<i>Potencial de equilibrio (V/ESC)</i>
E	<i>Potencial aplicado (V/ESC)</i>
E⁰	<i>Potencial Estándar (V/ESC)</i>
E^{0'}	<i>Potencial Formal</i>
h	<i>Altura de los cristales (cm)</i>
j_{oM}	<i>Corriente de intercambio del metal M</i>
j_m	<i>Corriente asociada al máximo de los transitorios ($mA\ cm^2$)</i>
j	<i>Densidad de corriente ($mA\ cm^{-2}$)</i>
k_g	<i>Constante de velocidad de crecimiento lateral a la superficie del electrodo ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)</i>
k_{g'}	<i>Constante de velocidad de crecimiento de los núcleos vertical a la superficie del electrodo ($mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$)</i>
k	<i>Constante adimensional</i>
K	<i>Constante de equilibrio</i>
M	<i>Peso molecular ($g\ mol^{-1}$)</i>
NHE	<i>Electrodo estándar de hidrógeno (0.0 V)</i>
No	<i>Densidad numérica de sitios activos (cm^{-2})</i>
Ns	<i>Densidad numérica de sitios formados (cm^{-2})</i>

Capítulo I

Introducción General

I. Introducción General

El estudio del electrodepósito de aleaciones sobre otros metales, es de considerable interés para la industria, ya que, por las características propias del proceso, es posible controlar las propiedades de los depósitos obtenidos, incluyendo composición química, microestructura, propiedades físicas, magnéticas, etc....

El control apropiado de estos parámetros puede ser realizado a través del potencial aplicado, a través de la corriente impuesta, o bien, introduciendo sustancias químicas adicionales a las soluciones, conocidas comúnmente como aditivos.

Estas características hacen del electrodepósito de metales, un proceso muy versátil y relativamente fácil de controlar, creando toda una industria de electrodepósitos (industria de la galvanoplastia), con una gran variedad de aplicaciones, entre las que destacan: obtención de depósitos con propiedades magnéticas, electrograbado de circuitos eléctricos, recubrimientos decorativos y recubrimientos protectores contra la corrosión. Siendo la obtención de recubrimientos protectores contra la corrosión, el objetivo de este trabajo de investigación.

Dentro de la problemática que representa la corrosión tanto desde el punto de vista práctico como económico, la inhibición y el desarrollo de recubrimientos protectores ha sido y sigue siendo un importante campo de estudio. El impacto económico de la corrosión puede ser considerado sobre todo en países en vías de desarrollo, como por ejemplo, México, en donde las pérdidas económicas por corrosión son de aproximadamente 4% del producto interno bruto [1].

Dentro del campo de los recubrimientos protectores, la aplicación de recubrimientos de sacrificio sobre acero y otros sustratos ferrosos se ha establecido como un estándar efectivo y confiable de la industria para la protección de la corrosión [2-3]. Debido a su bajo costo y a que proporciona protección adecuada en condiciones atmosféricas normales, el zinc ha sido el recubrimiento predominante, junto con el cadmio, que es utilizado en los casos en que el zinc no puede proporcionar la protección necesaria contra la corrosión para ciertas aplicaciones. Recientes demandas de mejor calidad y más específicamente de acabados más durables, han llevado al uso de recubrimientos alternativos entre los que destacan las aleaciones de zinc obtenidas por electrodepósito, las cuales presentan mayor resistencia a la corrosión a espesores menores o iguales que los depósitos de zinc [4].

Generalmente, las aleaciones utilizadas para fines de protección, son una combinación de zinc con un metal del grupo del hierro. Entre ellas, las aleaciones Zn-Fe, Zn-Ni y Zn-Co [5], son las más ampliamente utilizadas, principalmente en la industria automotriz debido a su alta resistencia térmica, bajo coeficiente de fricción y alta resistencia mecánica [6-9]. En estas aleaciones el contenido de zinc es generalmente entre 85 y 99%, a estas composiciones el zinc mantiene al acero a un potencial anódico y permanece además menos activo que el zinc puro. Así, las aleaciones de zinc se comportan como recubrimientos de sacrificio aplicados sobre componentes de acero, pero se corroerán más lentamente que el zinc, al ser expuestas a un ambiente corrosivo.

La posibilidad de aplicación industrial de las aleaciones de zinc, depende en gran medida de su composición y de su estructura [10]. Dichos parámetros pueden ser algunas veces difíciles de controlar, debido al codepósito anómalo implicado en el proceso de formación de aleaciones de zinc con metales del grupo del hierro (Fe, Ni, Co). El codepósito anómalo, consiste en que el zinc, el metal menos noble, se deposita de manera preferencial que el otro metal, más noble. El mecanismo más aceptado para explicar este fenómeno, es el mecanismo de supresión de hidróxido,

según el cual, el codepósito anómalo ocurre debido a la formación y adsorción de una película de hidróxido de zinc, que favorece la reducción de zinc, inhibiendo la reducción de otro metal. La formación del hidróxido es posible, debido al aumento de pH que ocurre a nivel de la doble capa como resultado de la evolución de hidrógeno en el cátodo [11]. El hecho de que el depósito ocurra de manera anómala depende de las condiciones de depósito de la aleación (temperatura, relación de concentraciones en el baño de depósito, etc...)[12-13].

A pesar del uso creciente que presentan las aleaciones de zinc a nivel mundial. En México prácticamente no se encuentran desarrolladas o se dispone únicamente de formulaciones comerciales de importación que adicionalmente están compuestas a base de sustancias químicas contaminantes como por ejemplo; amonio o fosfatos en altas concentraciones. Este hecho constituye un problema para la industria de la galvanoplastia, debido a la tendencia de sustitución de recubrimientos de zinc por recubrimientos de aleaciones zinc-níquel o zinc-cobalto y a las normas ecológicas, cada vez más exigentes en cuanto a la conversión a procesos menos contaminantes. Adicionalmente, los baños electrolíticos para obtener recubrimientos de zinc son de composición diferente a los baños electrolíticos para obtener aleaciones de zinc, por lo que la conversión de recubrimientos de zinc a los de aleaciones de zinc, implica un costo adicional en infraestructura. Las aleaciones zinc-cobalto presentan un interés particular, ya que son las aleaciones que tienden a desplazar a los recubrimientos de zinc, principalmente en la industria automotriz de México. Debido al bajo contenido de cobalto en la aleación (0.3 a 0.8%) el costo de preparación de aleaciones zinc-cobalto es bajo, por lo que pueden ser ampliamente utilizadas para componentes que requieran una mayor resistencia a la corrosión y a un bajo costo.

Es por ello que resulta importante para la industria de la galvanoplastia en México, el desarrollo de baños electrolíticos no contaminantes que permitan obtener recubrimientos de zinc y de aleaciones de zinc-cobalto a escala industrial.

El problema central en el desarrollo de baños de electrodeposición para recubrimientos protectores, radica en comprender el mecanismo de acción de los diferentes constituyentes en el baño electrolítico. Los componentes mayoritarios definen parámetros importantes como son: el estado químico en que se encuentra el ión metálico a depositar (complejación), el pH de la solución, la conductividad.

Los componentes minoritarios, conocidos comúnmente como aditivos, son principalmente mezcla de compuestos orgánicos y se les atribuyen diferentes efectos, entre los que destacan los siguientes [14-17]:

- a) **Propiedades nivelantes:** Adsorción preferencial en la superficie del metal en el que se llevará a cabo el depósito, por ejemplo, en sitios activos de alta densidad de corriente local, permitiendo la obtención de recubrimientos más homogéneos.
- b) **Refinadores en el tamaño de grano:** Los compuestos orgánicos presentes en el baño, pueden controlar las etapas iniciales de crecimiento de los cristales, modificando el tamaño de grano, por lo que es posible obtener superficies brillantes si los depósitos están formados por cristales pequeños y homogéneos.
- c) **Propiedades surfactantes:** Los compuestos orgánicos utilizados pueden modificar la tensión superficial del electrolito, favoreciendo, por ejemplo, la adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, por lo tanto, modificando las características de la interfase electrodo/electrolito.

De lo anterior se desprende que los efectos de los aditivos pueden ser múltiples, dependiendo de las propiedades de los compuestos que lo constituyen. Generalmente, se emplean mezclas de compuestos orgánicos con el fin de tener una combinación adecuada de propiedades y de propiciar el efecto sinérgico de la presencia simultánea de ellos.

Dado que el efecto de los aditivos orgánicos es determinado por su estructura molecular, por la estructura de la superficie del sustrato y por los parámetros del proceso de depósito (potencial o corriente aplicada), es necesario realizar estudios para determinar el mecanismo de acción de los aditivos sobre los sitios activos de la superficie del electrodo. A pesar de la importancia de los aditivos, existen pocos estudios acerca de su funcionamiento y su selección para aplicación industrial generalmente se realiza de manera empírica.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de un baño electrolítico no contaminante, que permita obtener recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto, a partir del mismo baño electrolítico base.

Siendo parte fundamental en el desarrollo de un baño electrolítico la elección adecuada de los aditivos, la primera parte de este trabajo muestra el estudio fundamental y la factibilidad de utilizar un sistema de aditivos común para zinc y zinc-cobalto. Durante el estudio fundamental se analiza la influencia de aditivos de tipo polietoxilado (PEG) de diferente peso molecular, así como un compuesto cetónico-aromático (BA), sobre el mecanismo de depósito de los metales y de la aleación. Para este estudio se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltamperometría lineal con inversiones de potencial, curvas de polarización, así como la técnica de cronoamperometría (transitorios corriente-tiempo), siendo la cronoamperometría, la técnica más apropiada para estudiar la formación de nuevas fases. El análisis de los transitorios corriente-tiempo obtenidos a diferentes potenciales y diferentes aditivos, permite determinar la influencia de diversos parámetros sobre el mecanismo de formación de los primeros cristales, p.e. la cinética de nucleación; determinando el número de sitios activos sobre la superficie del electrodo o bien determinando la velocidad de nucleación.

Asimismo, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudia la influencia de los aditivos sobre la morfología de los depósitos masivos obtenidos a diferentes condiciones, encontrando una relación entre el tipo de aditivo, mecanismo de nucleación, morfología del recubrimiento y resistencia a la corrosión. Uno de los objetivos planteados en este trabajo, es incorporar la técnica de Microscopía de Efecto Túnel (STM), al estudio (a escala nanométrica) de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de formación de los depósitos. Por otra parte, con el propósito de conocer la homogeneidad del depósito y de profundizar en el mecanismo de depósito, se utilizó la técnica de espectroscopia de electrones AUGER, que permite obtener un perfil de composición de la aleación en función de la profundidad del recubrimiento.

Siendo el objetivo principal de este trabajo, el desarrollo de un baño electrolítico para la obtención de recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto con aplicación industrial. La segunda parte de este trabajo consistió en evaluar a nivel piloto la capacidad del baño electrolítico propuesto para obtener ambos tipos de recubrimientos. Para lograr esto, se evaluaron las concentraciones de los aditivos y la densidad de corriente que permitan obtener recubrimientos a nivel industrial. Para ello se utilizó la técnica de celda Hull, microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología y la técnica de pruebas de corrosión en cámara salina.

Los resultados obtenidos permitieron evaluar la factibilidad de utilizar un sistema de aditivos comunes para obtener recubrimientos de zinc y de aleaciones zinc-cobalto, obteniendo

recubrimientos de zinc y de zinc-cobalto con capacidad para soportar hasta 280 y 490 Hrs., respectivamente, en cámara salina, antes de observar la corrosión roja.

Bibliografía

1. Tejada, S., Olivares, E. L., Guevara, E. Memorias del X Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica. SPA Lourdes, SLP., 1-3 agosto de 1995 pp. 24
2. T. J. Natorski., *Metal finishing.*, March (1993) 15
3. G. W. Loar, K. R. Romer., Tetuhiro J. Aue., *Plating and Surf. Fin.*, March. (1991) 74
4. A. Y. Hisny, M. E. El-Rafei, T. A. Ramadan., B.A. El-Gafari., *Metal Finishing* Nov. (1995) 55
5. N. Zaki., ASM Handbook ., *Surface Engeneering* 5 (1994) 264
6. W. H. Safranek., The propiedades of electrodeposited metals and alloys. AESF (1990) 466
7. G. D. Wilcox., D. R. Gabe., *Corrosion Sci.*, 35 (1993) 1251
8. M. R. Kalantary., *Plating and Surf. Fin.*, June (1994) 80
9. R. Stard., *Plating and Surf. Fin.*, Feb. (1978) 30
10. D. Landolt., *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1075
11. M. L. Alcalá, E. Gómez, E. Vallés., *J. Electroanal. Chem.*, 370 (1994) 73
12. E. Gómez, E. Vallés., *J. Electroanal. Chem.*, 397 (1995) 177
13. C. Karwas, T. Hepel., *J. Electrochem. Soc.*, 136 (1989) 1672
14. S. Swarhirajan., *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 671
15. K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya, K. Matzuda., *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 2981
16. H.W. Wang, T. J. O'Keefe., *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 900
17. L. Oniciu, L. Muresan., *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 565

Capítulo II

Fundamentos Téóricos

II.A Fundamentos teóricos de Electrodeposición de aleaciones**II.A.1 Introducción**

El estudio del electrodeposición de aleaciones es de considerable interés, particularmente en la forma en la que se lleva a cabo el depósito sobre otros metales. Utilizando la técnica de electrodeposición, es posible controlar las propiedades de los depósitos, incluyendo la composición química y microestructura de la aleación. El control de estos parámetros puede ser realizado a través del potencial o de la densidad de corriente aplicados, o bien introduciendo sustancias adicionales a la solución, conocidos como aditivos.

A través del estudio de la estructura y de las propiedades obtenidas bajo varias condiciones de electro-reducción (electrodeposición), se ha mostrado que las aleaciones obtenidas por electrodeposición pueden exhibir propiedades que no son predichas por los diagramas de fases. Este aspecto de la electro-reducción la hace más ventajosa para los modernos requerimientos de la ingeniería, involucrando propiedades especiales como por ejemplo; magnéticas y eléctricas.

Existe una gran diversidad en la estructura de las fases de las aleaciones obtenidas por métodos electroquímicos, esto se debe principalmente, a que las condiciones para llevar a cabo el depósito de la aleación pueden variar considerablemente, dependiendo de las condiciones de depósito.

Más de 100 sistemas de aleaciones binarias y terciarias han sido estudiadas desde el punto de vista de la posibilidad de producir aleaciones por electrodeposición. Sin embargo, sólo unas pocas han tenido importancia tecnológica. La explicación para este hecho, es que la producción de aleaciones, comparado con el electrodeposición de metales puros, es un proceso mucho más complejo y requiere un mayor control para llevarse a cabo. Naturalmente, el control apropiado de un proceso tan complejo como lo es el electrodeposición de aleaciones, es posible sólo sobre la base de un conocimiento correcto del mecanismo de depósito involucrado, la aproximación empírica empleada hasta ahora en estos estudios ha mostrado ser insuficiente, por lo que se requiere un mayor análisis teórico y práctico de los principales factores que determinan el mecanismo de electrodeposición de aleaciones.

La principal cuestión a este problema, también llamado codeposición de dos metales, puede ser resuelta sobre la base de los datos referentes a los procesos de reducción de pares de metales en estado puro. Atención especial puede ser centrada sobre las características termodinámicas y cinéticas del proceso y que son determinadas inicialmente por la composición del electrolito.

Recientes investigaciones han mostrado que la estructura y propiedades de las aleaciones electrodepositadas son diferentes en comparación con los obtenidos por métodos térmicos en las mismas condiciones. Esto es debido a que un cambio en las condiciones de electrodeposición, puede cambiar la estructura de las fases de la aleación.

Son varias las variables que tienen un efecto significativo sobre la estructura de la fase electrodepositada, algunos de ellos son:

- a). La naturaleza y concentración de los iones en solución.
- b). Las condiciones de electrólisis, tales como sobre-voltaje o densidad de corriente.

c). La presencia de sustancias con superficie activa, conocidas como aditivos.

II.A.2 Clasificación de las aleaciones

La forma en la que se lleva a cabo el codepósito de la aleación puede variar dependiendo de los parámetros cinéticos y termodinámicos. Brenner [1] ha propuesto que la composición de las aleaciones obtenidas por electrodeposición depende de varios factores y difieren usualmente debido a la composición del electrolito. Brenner distingue principalmente dos tipos de codepósito: Normal y Anormal. En el caso del codepósito normal, las proporciones relativas de los metales en la aleación electrodepositada son cualitativamente similares a los esperados sobre la base de los potenciales de equilibrio de los metales en solución. El codepósito normal es subdividido en codepósito regular (controlada por difusión), codepósito irregular (controlado por activación).

En el codepósito anormal, la composición del depósito difiere a partir de lo esperado de las condiciones de equilibrio. Este tipo de comportamiento incluye el codepósito anómalo e inducido. El codepósito anómalo sucede cuando el metal menos noble se deposita preferencialmente y su concentración relativa en la aleación es mayor que en el electrolito. El codepósito inducido sucede cuando un elemento puede ser codepositado en forma de aleación pero no como metal puro.

La clasificación de Brenner esta basada esencialmente en consideraciones termodinámicas, sin embargo no son suficientes para describir la transferencia de carga y el transporte de masa durante el proceso.

Recientemente Landolt [2] ha propuesto una teoría para el codepósito de metales basada en la teoría de potenciales mezclados, y esta basada principalmente en las corrientes parciales debido a cada componente de la aleación.

Esta teoría involucra tanto aspectos cinéticos como termodinámicos, por lo que describe de mejor manera el proceso de electrodeposición de las aleaciones. Esta teoría permite explicar la ocurrencia del llamado codepósito anómalo, es decir, el depósito preferencial del metal termodinamicamente menos noble, como una concurrencia natural de ciertos tipos de comportamiento cinético de todos los componentes, según esta teoría, el codepósito anómalo ocurre si la densidad de corriente de intercambio del componente menos noble (A) es menor que la del otro componente (B). En la práctica, el codepósito anómalo es observado en muchos sistemas de aleaciones, principalmente en las aleaciones de zinc con metales del grupo del hierro (hierro, cobalto y níquel).

II.A.3 Aleaciones zinc-cobalto

El depósito simultáneo de zinc con cobalto presenta la particularidad de que el metal menos noble, zinc (por su valor de potencial de equilibrio) se deposita de manera preferencial.

Normalmente, cuando un baño de electrodeposición contiene dos iones metálicos de diferente movilidad con concentración similar, el depósito preferencial del metal más noble es esperado. Esta conclusión esta basada en el hecho de que estos metales tienen diferentes potenciales de equilibrio; esta es una base puramente termodinámica. Esta situación corresponde a un depósito normal. La situación inversa ocurre en el depósito de zinc y metales como: hierro, níquel y cobalto y es conocida como codepósito anómalo. El depósito anómalo puede ser definido como el depósito

preferencial del metal menos noble a partir de un baño electrolítico conteniendo dos iones metálicos diferentes [1].

Muchas hipótesis se han sugerido para explicar el codepósito anómalo. Brenner [1] sugirió una de las hipótesis más aceptadas para explicar el codepósito anómalo: la influencia inhibitoria de zinc sobre el depósito del metal más noble y la influencia de la evolución de hidrógeno.

A partir del trabajo de Brenner, muchas investigaciones se han realizado para comprender el proceso de codepósito anómalo. Una de las teorías más aceptada es el mecanismo de supresión de hidróxido [3-4]. De acuerdo con esta teoría el codepósito anómalo ocurre cuando el pH del baño electrolítico en la superficie del electrodo se incrementa (debido a la formación de gas hidrógeno) suficientemente para formar hidróxido del metal. Siendo así, el hidróxido de zinc se adsorbe preferencialmente sobre la superficie del cátodo, formando una película que retarda el depósito del metal más noble (níquel o cobalto) pero promoviendo el depósito de zinc.

Como resultado, el recubrimiento obtenido esta formado de dos capas: la primera región o región inferior, corresponde a una capa de zinc y oxígeno, debido a la formación de hidróxido de zinc, posteriormente existe una capa de zinc metálico y gradualmente un incremento de cobalto hasta formar una capa de concentraciones constante de zinc y cobalto, como se muestra en la siguiente figura.



Fig. II.1: Representación esquemática de la composición de un recubrimiento de zinc-cobalto

II.A.4 Condiciones Termodinámicas para la formación de aleaciones [5]

La condición necesaria para que se lleve a cabo la descarga simultanea de dos iones metálicos diferentes, es que los valores de los potenciales estándar de ambos metales sean lo suficientemente cercanos, esta condición puede ser escrita por la siguiente ecuación:

$$E_A^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln a_A + \eta_A = E_B^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln a_B + \eta_B \quad (II.1)$$

Donde E_A^0 y E_B^0 son los potenciales estándar de los metales, a_A y a_B son las actividades de los iones metálicos descargados, η_A y η_B son los sobrevoltajes catódicos, R es la constante de los gases, T la temperatura y F la constante de Faraday.

Cuando el valor del potencial estándar de los metales es muy diferente y el metal en el cátodo, no interactúa con el otro ion metálico, de acuerdo con la ecuación anterior, el potencial de depósito puede aproximarse cambiando la actividad de los iones electroactivos, p.e. adicionando algún agente complejante. Esto es posible, debido a la acción específica con la que los agentes

complejantes adicionados afectan los procesos de depósito. En algunos casos, los potenciales son cercanos como resultado de un cambio en el potencial del metal más noble. Esto, debido a la disminución de concentración en la superficie del cátodo durante la electrolisis. En particular, un considerable cambio en el potencial de descarga del metal más electropositivo puede ser obtenido cuando se trabaja a corriente límite de difusión.

Existen diversos factores que afectan las propiedades termodinámicas del proceso de descarga de iones metálicos durante la reducción simultánea de dos o más metales. Uno de estos factores es la actividad iónica en la solución: El potencial de equilibrio depende de la actividad iónica en la solución, que a su vez depende no sólo de la concentración de la sal del metal, sino también de la concentración total de las partículas cargadas en solución. El uso de agentes complejantes es la forma más utilizada para modificar la actividad iónica y el potencial de equilibrio.

II.A.5 Condiciones cinéticas para la formación de aleaciones [6]

En 1966 Roey y Gudín [7] refutaron la teoría del mecanismo de supresión de hidróxido para el codepósito anómalo de aleaciones y presentan una explicación cinética para el codepósito anómalo. Esta explicación está basada en el hecho de que la reacción de depósito de metales del grupo del hierro (hierro, níquel, cobalto) son más polarizables que el depósito de zinc, es decir, es más difícil de que ocurra.

Otra manera para explicar tanto el codepósito normal como el codepósito anormal, está basada en la ecuación de Butler-Volmer (B.V.). Para dos metales distintos M_{e1} y M_{e2} (El potencial de equilibrio de M_{e1} es mayor que el de M_{e2} , por lo tanto, M_{e1} es más noble que M_{e2}). La ecuación B.V. para la corriente catódica de depósito es:

$$i_1 = -i_{01} \exp[-\alpha_1 z_1 F(E - E_{e1}) / RT] \quad (II.2)$$

$$i_2 = -i_{02} \exp[-\alpha_2 z_2 F(E - E_{e2}) / RT] \quad (II.3)$$

Donde: i_1 e i_2 Son las densidades de corriente catódicas o de depósito (parámetro cinético).

i_{01} e i_{02} Son las densidades de corriente de intercambio (parámetro cinético)

α_1 y α_2 Son los coeficientes de transferencia de masa (parámetro cinético)

z_1 y z_2 Son el número de electrones recibidos por el ion metálico, depende de la naturaleza del metal y del mecanismo de reacción de transferencia de carga.

E Es el potencial de depósito actual o potencial actual de depósito.

E_{e1} , E_{e2} Son los potenciales de equilibrio (parámetro termodinámico)

Considerando el depósito simultáneo de los dos metales, la relación de corrientes con que los dos metales son depositados es dada por:

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_{01}}{i_{02}} \exp[-\alpha_1 z_1 F(E - E_{e1}) / RT + \alpha_2 z_2 F(E - E_{e2}) / RT] \quad (VII.4)$$

Esta expresión permite verificar que la relación de corrientes depende tanto de parámetros cinéticos como termodinámicos y de la naturaleza de los iones metálicos. Esto muestra que la conclusión hasta ahora aceptada no puede estar basada sólo en parámetros termodinámicos.

El electrodeposición simultaneo de zinc con metales del grupo del hierro (hierro, cobalto y níquel) ocurre como se muestra en la siguiente figura.

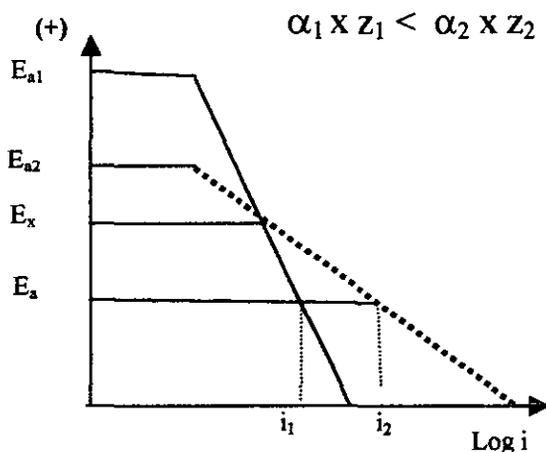


Fig.II.2: Representación esquemática de las pendientes de Tafel para el codepósito anómalo

Cuando el potencial aplicado es más positivo que E_x . El metal M_{e1} es depositado de manera preferencial, lo que corresponde a una depósito normal.

Cuando el potencial aplicado es igual a E_x , la misma cantidad de M_{e1} y M_{e2} son depositados.

A potenciales más negativos que E_x , el metal menos noble, M_{e2} es predominantemente depositado y que corresponde a una codepósito anómalo. Desde un punto de vista termodinámico, el depósito del metal más noble es más favorable pero cinéticamente el depósito del menos noble es la que se realiza. Este tipo de codepósito es el que ocurre durante el depósito de la aleación zinc-cobalto.

En la figura se puede observar que la pendiente de cada gráfico depende del coeficiente α , por lo que la variación en las pendientes permite modificar el mecanismo de codepósito.

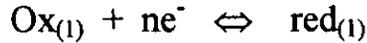
Como se mencionó en secciones anteriores. La adición de un compuesto químico denominado aditivo permite modificar la superficie del electrodo, de esta manera también es posible modificar la cinética de depósito de cada uno de los metales.

II.B Fundamentos Teóricos de la Electrocrystalización

II.B.1 Electrocrystalización

El término electrocrystalización fue introducido por Fischer [7] en 1950 para describir un proceso de cristalización en que la transferencia de masa es acompañada por la transferencia de carga.

Con el propósito de apreciar más claramente algunos de los pasos involucrados en un proceso de electrocrystalización, se considera la reacción catódica simple, mostrada en la siguiente reacción:



Que se muestra esquemáticamente en la siguiente figura (Fig. II.B1):

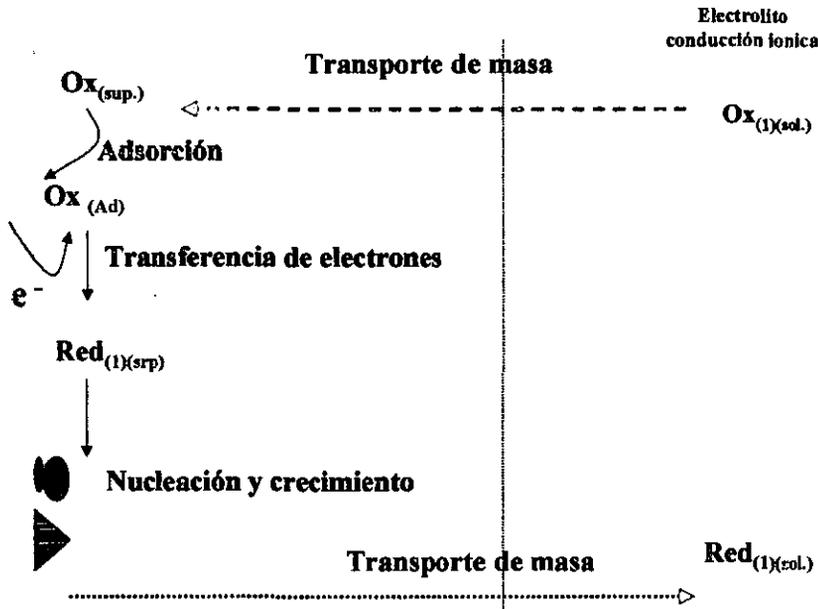


Fig. II.B.1: Representación esquemática de los pasos involucrados en la electrocrystalización. Considerando una reacción catódica

Durante el proceso de electrocrystalización pueden ser distinguidas diversas etapas [8]:

- La especie $\text{Ox}_{(1)}$ es transportada desde el seno de la solución (conductor iónico) hasta la interfase metal/solución.
- Posteriormente ocurre la transferencia de carga en la interfase metal/solución para formar la especie $\text{red}_{(1)}$. Si el proceso es de reducción de un ión metálico (depósito), los átomos del ión metálico son nucleados y crecen para formar un depósito sobre la superficie del electrodo. En este caso el producto de la reacción permanece sobre la superficie del electrodo.
- Si la especie formada $\text{red}_{(1)}$ no es depositada, entonces puede ocurrir que sea desorbida de la interfase y posteriormente transportada desde la interfase hasta el seno de la solución.

Son diversos los factores que influyen sobre los diferentes pasos del proceso de electrocrystalización, modificando de esta manera el tipo de depósito sobre el cátodo. Estos factores son: densidad de corriente aplicada (j), concentración del ión metálico ($C_{M^{n+}}$), agitación, temperatura, pH, otros cationes y aniones complejantes, inhibidores y aditivos.

Todos estos factores pueden interferir en el estudio cinético del proceso de electrocristalización. Desde un punto de vista cinético, es decir considerando la etapa limitante del proceso de reducción, es posible el desarrollo de diversos modelos teóricos que describan el proceso de electrocristalización considerando la geometría del cristal en crecimiento.

A nivel microscópico las superficies metálicas presentan una serie de irregularidades como las mostradas en la siguiente figura (Fig. II.B.2) [9]:

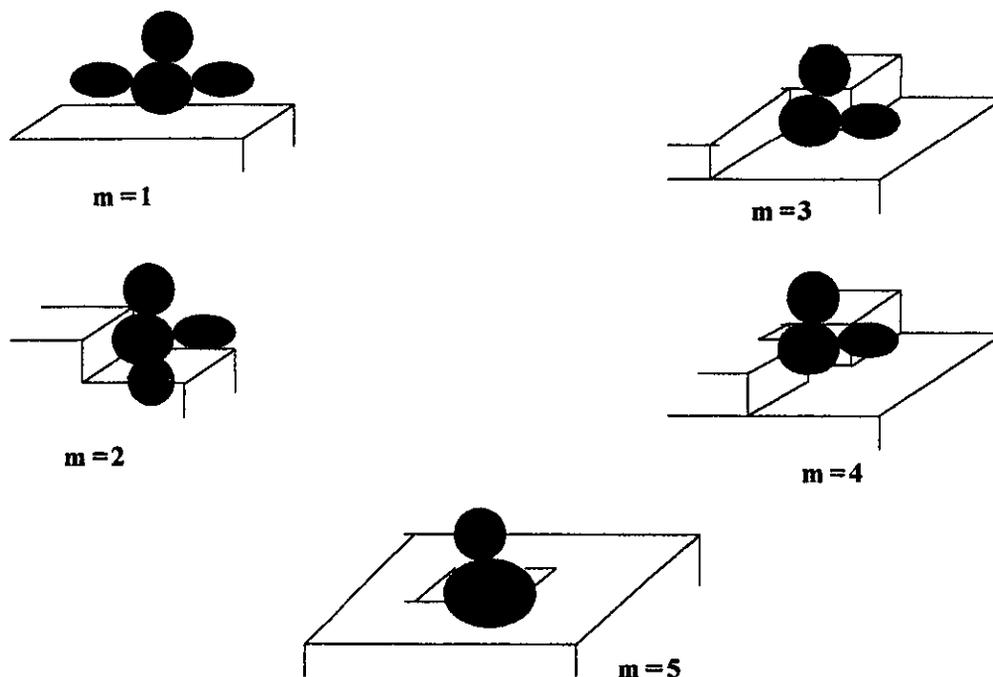


Fig. II.B.2: Representación esquemática de los lugares donde puede situarse el ión solvatado, con diferente número de coordinación (m)

En estas condiciones, la situación energéticamente más favorable para llevar a cabo el depósito, será aquella que presentan los átomos que están rodeados por el mayor número posible de otros átomos, ya sea de la misma o de diferente naturaleza (átomos del mismo o diferente metal).

Como se muestra en la figura anterior, la situación más favorable corresponde al máximo número de coordinación ($m=5$), mientras que la menos estable corresponde a la de número de coordinación, $m=1$, y que se conoce como átomo adsorbido o ad-átomo.

Para alcanzar la posición más estable el átomo tiene que seguir una serie de pasos secuenciales, como son: desprenderse de su esfera de solvatación, partiendo desde la posición inicial en que esta adsorbido, hasta alcanzar una posición más estable. Como se muestra en la figura II.B.3, el átomo realiza movimientos hasta provocar la pérdida de la esfera de solvatación, en ese momento la carga del átomo será prácticamente nula y quedará incorporada a la red del sustrato. Asimismo, es importante observar que el proceso de depósito puede ser a través de una incorporación directa o a través de una especie adsorbida.

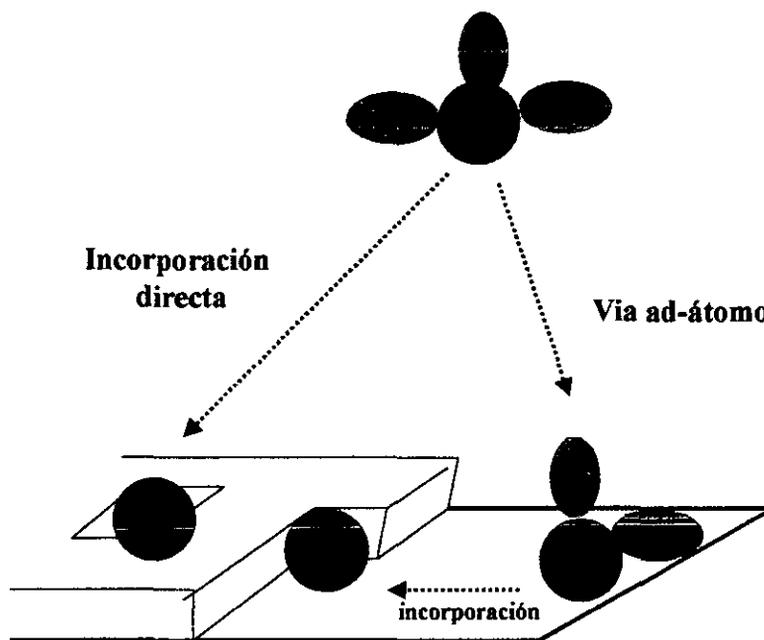


Fig. II.B.3: Representación esquemática de las posiciones sucesivas de un ión antes recibir la transferencia de carga [9]:.

El crecimiento del depósito sigue las irregularidades existentes en los planos del sustrato. De esta manera el crecimiento masivo del depósito se da sobre las irregularidades existentes en los planos del sustrato, siguiendo la topografía existente [10].

El estudio de la electrocristalización ofrece una especial ventaja en relación al estudio de la transformación de fases. Esta ventaja es la habilidad para controlar adecuadamente el grado de saturación aplicado al sistema, controlando el potencial eléctrico, es decir, el sobre-potencial impuesto sobre el sustrato en el que se va a llevar a cabo el depósito.

Existen diversas técnicas electroquímicas que permiten conocer varios aspectos del proceso de electrocrecimiento de cristales, entre estas están: barrido por voltamperometría lineal [11-13]; métodos galvanostáticos [14-15], y métodos potenciales [16-18].

Debido a la alta sensibilidad del proceso de nucleación con los cambios en el área y por lo tanto en la corriente del proceso, las técnicas potencioestáticas, es decir, aquellas que permiten mantener el sobrevoltaje constante (cronoamperometría), ofrecen la posibilidad de determinar parámetros cinéticos de la nucleación electroquímica.

En la siguiente figura (Fig. II.B.4) se muestra un conjunto de transitorios corriente-tiempo típicos, obtenidos durante la aplicación de un pulso potencioestático suficientemente catódico para observar la nucleación.

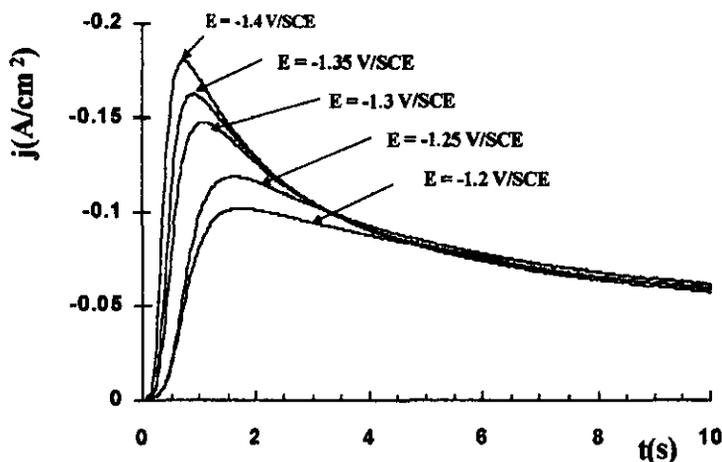


Fig. II.B.4: familia de transitorios corriente-tiempo típicos para procesos de nucleación

Cuando el sobre-potencial aplicado es suficiente para la formación de una nueva fase, el transitorio muestra una forma compleja que involucra un fenómeno de nucleación: después de una corriente inicial, básicamente relacionada con la carga de la doble capa, la corriente decae durante el tiempo de inducción y posteriormente se incrementa debido a la formación y crecimiento de los núcleos (formación de una nueva fase) ya que se incrementa el área electroactiva del electrodo. El proceso de nucleación llega a un máximo y posteriormente decae siguiendo la forma $t^{-1/2}$ relacionado con la formación de un plano difusional.

El proceso de nucleación electroquímico esta basado en el análisis de los transitorios de corriente en el intervalo de sobre-potencial donde el depósito del metal es solamente realizado por un proceso faradaico. La selección del intervalo de sobre-potencial es particularmente importante en el electrodeposición de metales, ya que permite el estudio del proceso de nucleación sin la interferencia de otros procesos, como por ejemplo, la evolución de hidrógeno. Generalmente el intervalo de potenciales se selecciona a partir de un estudio electroquímico por voltamperometría.

El análisis de la respuesta de la corriente en función del tiempo que pasa a través de un electrodo, al que se le ha impuesto un potencial, permite determinar entre otras cosas, la dimensionalidad del depósito (dos dimensiones, 2D, o en tres dimensiones, 3D). Así como la cinética del proceso (velocidad de nucleación (ANo), densidad numérica de núcleos formados (Ns) y densidad de sitios activos (N₀).

Los dos casos límite de nucleación que se consideran en este trabajo corresponden a nucleación progresiva y nucleación instantánea (Fig. II.B.5)

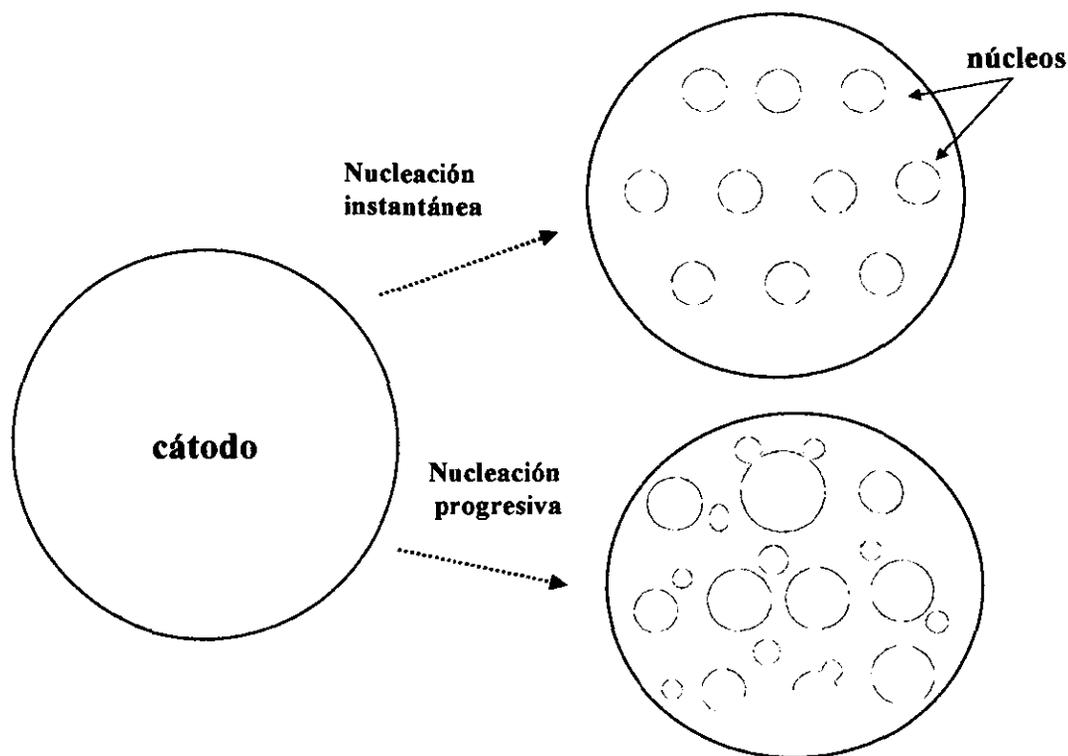


Fig.II.B.5: Representación esquemática del proceso de formación de núcleos para una nucleación instantánea y una nucleación progresiva.

En el caso más simple que corresponde a una nucleación de tipo instantánea, se asume que tan pronto se imponga el potencial (E_c) a la superficie del electrodo (sustrato), se formará instantáneamente una densidad (N_0) de núcleos y no se crea ningún centro de crecimiento nuevo al transcurrir el tiempo de la perturbación en el potencial (Fig. II.B.5)

El otro caso a considerar supone que la nucleación y el crecimiento de los cristales ocurren simultáneamente y se conoce como nucleación progresiva (Fig. II.B.5): en una nucleación de tipo progresivo los nuevos centros de crecimiento (núcleos) se incrementan exponencialmente con el tiempo, en una forma dada por la siguiente ecuación [17]:

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (\text{II.5})$$

Donde A es la constante de velocidad de aparición de los núcleos. Es decir se admite que N_0 sea la densidad numérica total de centros activos inicialmente existentes en la superficie del electrodo y se supone que la velocidad de aparición de centros estables de crecimiento ($N(t)$) siguen una cinética de primer orden.

Existen diferentes modelos matemáticos desarrollados para describir el fenómeno de nucleación o formación de cristales en sus estados iniciales. Estos modelos permiten la descripción del proceso de nucleación en dos o tres dimensiones y en función de la etapa limitante del proceso. Estos modelos son descritos en la siguiente sección:

II.B.2 Proceso de nucleación en dos dimensiones (2D) limitado por la incorporación de ad-átomos a los centros de crecimiento [19, 27]

El proceso de nucleación en dos dimensiones ocurre cuando la etapa limitante del proceso global de electrocristalización es la velocidad de crecimiento de los núcleos críticos, que en el caso más simple ocurre por expansión periférica de centros cilíndricos que crecen lateralmente a través de la superficie del sustrato, formando una capa en dos dimensiones (2D) (Fig. II.B.6). En este caso, se supone que la velocidad de crecimiento (número de moles de especie electrodepositada por unidad de tiempo para formar un núcleo) es proporcional al área (A) sobre la cual ocurre el depósito y que el área de crecimiento podría ser modificada por el traslape de los núcleos adyacentes.

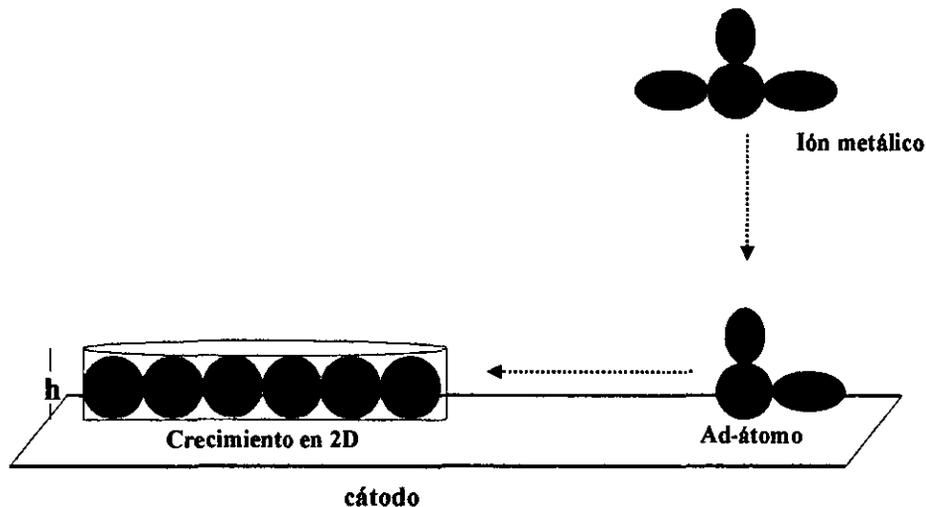


Fig. II.B.6: Representación esquemática de un proceso de nucleación en dos dimensiones limitado por la incorporación de ad-átomos.

La expresión para la corriente en este proceso de crecimiento esta dada por la siguiente ecuación:

$$i = zAFK_g \tag{II.6}$$

Donde K_g es la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), zF es la carga molar del depósito y (A) área del sustrato.

Por otro lado, la constante K_g , también es igual a la velocidad de cambio de carga acumulada sobre la superficie (nueva fase) con respecto al tiempo (ley de Faraday).

$$\frac{i}{zF} = v = \frac{d\eta_m}{dt} \tag{II.7}$$

Donde η_m es el número de moles de especie depositante y v es la velocidad de la reacción.

La expresión para la corriente puede ser expresada en función de la densidad (ρ) y del volumen (V) del depósito:

$$i = zF \frac{\rho}{M} \left(\frac{dV(t)}{dt} \right) \tag{II.8}$$

Para la formación de un núcleo cilíndrico aislado de radio r bajo las condiciones de crecimiento periférico, se tiene que el área (A_c) y el volumen V , pueden ser definidos de la siguiente manera:

$$A_c = 2\pi rh \quad (\text{II.9})$$

$$V_c = \pi r^2 h \quad (\text{II.10})$$

Donde h es la altura del núcleo cilíndrico. Se considera que la altura de los núcleos son independientes del tiempo ya que el crecimiento sólo ocurre de manera lateral. Sustituyendo las expresiones de área y volumen se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_g M}{\rho} \quad (\text{II.11})$$

integrando, se obtiene:

$$r = \frac{K_g M}{\rho} t \quad (\text{II.12})$$

sustituyendo r en la siguiente ecuación:

$$A_c = 2\pi rh$$

se obtiene:

$$A_c = 2\pi \frac{K_g M}{\rho} ht \quad (\text{II.13})$$

Sustituyendo en la ecuación para la corriente total:

$$i = zFK_g A = zFK_g \left[2\pi \frac{K_g M}{\rho} ht \right] \quad (\text{II.14})$$

$$i = \frac{2\pi zFK_g^2 hM}{\rho} t \quad (\text{II.15})$$

La ecuación anterior corresponde a la corriente asociada al crecimiento de un núcleo cilíndrico aislado. A partir de la ecuación anterior se determina que la corriente se incrementa linealmente con el tiempo que dure la perturbación del potencial.

El desarrollo anterior se realizó considerando únicamente un núcleo, sin embargo, a un tiempo dado (t), después de impuesta la perturbación en el potencial (E_c) un gran número de núcleos son formados sobre la superficie del sustrato, por lo tanto es necesario generalizar la ecuación anterior para N núcleos.

En el caso de nucleación instantánea la densidad de corriente total esta dada por:

$$i(t) = \frac{2\pi zFN_0 K_g^2 hM}{\rho} t \quad (\text{II.16})$$

Para el caso de nucleación progresiva, el cambio de velocidad del número de sitios (N) con el tiempo se obtiene diferenciando la ecuación siguiente en función del tiempo:

$$N(t) = N_0(1 - \exp(-At)) \quad (\text{II.17})$$

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 e^{-At} \quad (\text{II.18})$$

Para tiempos pequeños $N \ll N_0$, por lo tanto:

$$\frac{dN}{dt} = AN_0 \quad (\text{II.19})$$

Debido a que la nucleación y el crecimiento de cristales ocurre simultáneamente, entonces la densidad de corriente total, al tiempo t , después de comenzar el depósito puede ser escrita como:

$$i = \int_0^t i(\mu) \left(\frac{dN}{dt} \right) d\mu \quad (\text{II.20})$$

Donde $i(\mu)$ es la corriente de crecimiento local de los núcleos, sustituyendo para una nucleación de tipo progresivo, se obtiene:

$$i = \int_0^t \frac{2\pi z F K_g^2 M h}{\rho} t (AN_0) dt \quad (\text{II.21})$$

$$i = \frac{\pi z F K_g^2 AN_0 h M}{\rho} t^2 \quad (\text{II.22})$$

Donde K_g corresponde a la velocidad de crecimiento de un núcleo, A corresponde a la velocidad de aparición de núcleos.

Tanto la ecuación para nucleación instantánea como para nucleación progresiva predicen que la corriente se incrementa para cualquier tiempo. Este hecho no tiene significado físico, ya que en algún momento durante el proceso de depósito bidimensional, los centros de crecimiento vecinos se traslaparán y por lo tanto el área disponible para el crecimiento no se incrementará más con el tiempo, t (nucleación instantánea) o t^2 (nucleación progresiva), sino por el contrario, la corriente tendería a disminuir.

Bewick, Fleischmann and Thirsk [14]: (BFT) han adaptado la teoría de Avrami [16]: para mostrar que cuando ocurre un traslape aleatorio entre núcleos, entonces la fracción de la superficie cubierta por los centros de crecimiento (s) esta relacionada con la fracción que sería cubierta en la ausencia de traslape S_{ext} , mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dS}{dS_{ext}} = 1 - S \quad (\text{II.23})$$

donde:

(nucleación instantánea) $S_{ext} = N_0 \pi r^2 \quad (\text{II.24})$

(nucleación progresiva) $S_{ext} = \pi \int_0^t r(\mu)^2 \left(\frac{dN}{dt} \right) \quad (\text{II.25})$

Sustituyendo r en términos de t , se encuentra la variación temporal S_{ext} . En el caso de una nucleación instantánea, se tiene:

(nucleación instantánea) $S_{ext} = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \quad (\text{II.26})$

Haciendo lo mismo para una nucleación progresiva:

$$(nucleación\ progresiva) \quad S_{ext} = \frac{\pi M^2 AN_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3 \quad (II.27)$$

Las ecuaciones anteriores representan la superficie del sustrato que estaría cubierta si no hubiese traslape de núcleos para ambos tipos de nucleación.

De esta manera las expresiones para obtener la fracción de la superficie del sustrato cubierto por centros de crecimiento, considerando que existe un traslape aleatorio, es la siguiente:

Para nucleación Instantánea:

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) \quad (II.28)$$

Para nucleación progresiva:

$$S = 1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 AN_0 K_g^2}{3\rho^3} t^3\right) \quad (II.29)$$

Para obtener la ecuación general que describa los transitorios teóricos correspondientes a una nucleación en dos dimensiones limitada por la incorporación de ad-átomos y que considera el traslape de los centros de crecimiento, se sustituye la dependencia temporal de la superficie del sustrato ($S=S(t)$) en la ecuación general de corriente.

$$i(t) = \frac{zF\rho h}{M} \frac{dS(t)}{dt} \quad (II.30)$$

La expresión general para nucleación en dos dimensiones esta dada por las siguientes ecuaciones para los dos casos límite:

Nucleación Instantánea 2D limitada por la incorporación de ad-átomos

$$i(t) = \frac{2zFh\pi MN_0 K_g^2}{\rho} t * \exp\left(\frac{-\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2\right) t^2 \quad (II.31)$$

Nucleación Progresiva 2D limitada por la incorporación de ad-átomos

$$i(t) = \frac{zFh\pi MAN_0 K_g^2}{\rho} t^2 * \exp\left(\frac{-\pi M^2 AN_0 K_g^2}{3\rho^3} t^3\right) t^3 \quad (II.32)$$

Las ecuaciones anteriores muestran que el efecto del traslape en el tiempo esta contenido en el termino exponencial. En ambos casos la corriente pasa por un máximo, el cual se alcanza a partir de los efectos opuestos de incrementar el área periférica y el traslape. A tiempos muy cortos, la corriente se incrementa linealmente con el tiempo (nucleación instantánea) o con t^2 (nucleación progresiva) debido a que el termino exponencial en ambos casos es prácticamente igual a uno. Por otro lado, a tiempos grandes ($t > t_m$) el termino exponencial predomina y el logaritmo de la corriente disminuye linealmente con t^2 (instantánea) o con t^3 (progresiva).

Análisis teórico de los transitorios potencioestáticos

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas para el análisis de los transitorios corriente-tiempo obtenidos experimentalmente, es su comparación contra los gráficos teóricos de nucleación instantánea y progresiva. Esta comparación se realiza utilizando el modelo de gráficos adimensionales.

La técnica de gráficos adimensionales esta basada en el análisis del punto máximo de los transitorios (i_m y t_m), corriente máxima y el tiempo asociado al máximo respectivamente. Este análisis permite obtener información importante acerca de la cinética del proceso de nucleación.

Diferenciando e igualando a cero las ecuaciones de los transitorios para nucleación instantánea y progresiva se obtiene:

Nucleación Instantánea:

$$i_m = (2\pi N_0)^{\frac{1}{2}} zFhK_g \exp\left(-\frac{1}{2}\right) \quad (\text{II.33})$$

$$t_m = \frac{\rho^2}{(2\pi N_0)^{\frac{1}{2}} MK_g} \quad (\text{II.34})$$

Nucleación Progresiva

$$i_m = zFh \left(\frac{4K_g^2 \pi A N_0 \rho}{M} \right)^{\frac{1}{3}} \exp\left(-\frac{2}{3}\right) \quad (\text{II.35})$$

$$t_m = \left[\frac{2\rho^2}{\pi M^2 A N_0 K_g^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.36})$$

Como se puede apreciar en las ecuaciones anteriores los parámetros cinéticos que describen el proceso de nucleación (A , N_0 y K_g) pueden ser estimados en forma conjunta: $(AN_0K_g^2)$ para nucleación progresiva o $N_0 K_g^2$ para nucleación instantánea.

Utilizando las coordenadas de los máximos de los transitorios, las ecuaciones generales de los transitorios para nucleación instantánea y progresiva pueden ser transformadas en expresiones adimensionales.

En el caso de nucleación instantánea la ecuación adimensional obtenida es la siguiente:

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right) \exp \left[\frac{-1}{2} \left\{ \frac{t^2 - t_m^2}{t_m^2} \right\} \right] \quad (\text{II.37})$$

De la misma manera para nucleación progresiva se obtiene:

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left[\frac{-2}{3} \left\{ \frac{t^3 - t_m^3}{t_m^3} \right\} \right] \quad (\text{II.38})$$

La comparación entre los datos experimentales y los gráficos adimensionales se realiza graficando i/i_m vs t/t_m (Fig. II.B.7), tanto para los resultados experimentales como los modelos teóricos. Esta forma de análisis es la más conveniente para identificar el mecanismo de nucleación en los dos casos límite de electrocristalización: instantánea y progresiva.

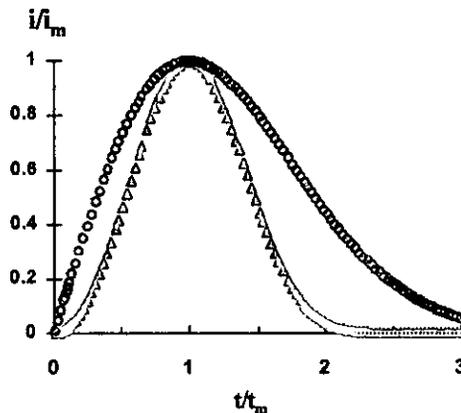


Fig. II.B.7: Gráficos adimensionales típicos para nucleación en dos dimensiones (2D). (OOO) instantánea y (ΔΔΔ) progresiva

II.B.3 Proceso de nucleación en tres dimensiones (3D) limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento [19, 20-23].

El efecto de traslape en la respuesta de los transitorios para el crecimiento en tres dimensiones (3D) (conos circulares rectos) ha sido considerada por Armstrong, Fleisschmann y Thirsk [13]. En este caso se considera que los centros de crecimiento tienen una geometría de cono circular recto, en el cual el crecimiento paralelo a la superficie del sustrato ocurre con la constante de velocidad K_g y el crecimiento perpendicular a la superficie ocurre con la constante de velocidad K_g' (Fig. II.B.8).

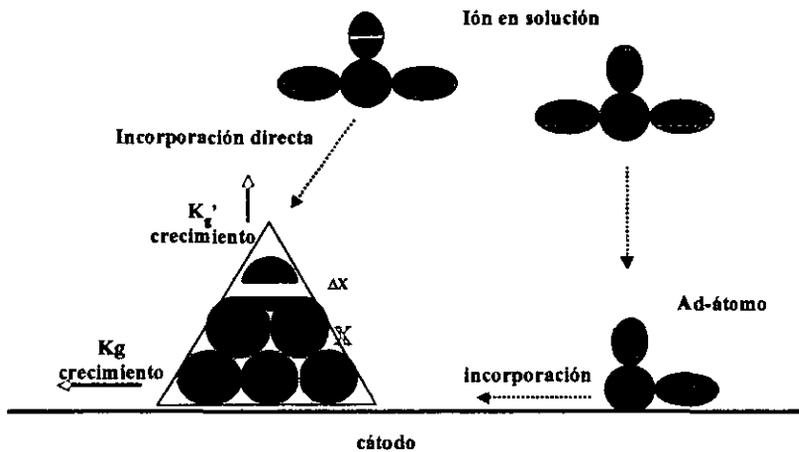


Fig. II.B.8: Representación esquemática de un proceso de nucleación en tres dimensiones limitado por la incorporación de ad-átomos [27].

De la figura II.B.8 se puede notar que un incremento en ΔX esta asociado a una altura (X).

$$X = \frac{MK_g' \mu}{\rho} \tag{II.39}$$

Donde μ es el tiempo de crecimiento del núcleo.

Para determinar la densidad de corriente total se realiza un estudio similar al mostrado en la sección anterior, obteniendo expresiones para la densidad de corriente total tanto para nucleación instantánea como progresiva.

Para nucleación Instantánea se obtiene la siguiente expresión:

$$i(t) = zFK'_g \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2}\right) \right] \quad (\text{II.40})$$

De la ecuación anterior se puede observar que a tiempos cortos la ecuación se reduce a:

$$i(t) = \frac{zF\pi M^2 K_g^2 N_0 K'_g}{\rho^2} t^2 \quad (\text{II.41})$$

Mientras que a tiempos largos se aproxima asintóticamente a zFK'_g formando una meseta con un valor de estado estacionario para la densidad de corriente. Una representación esquemática del transitorio potencioestático de la ecuación completa es mostrada en la figura II.B.9:

Nucleación progresiva

La densidad de corriente total debida a la nucleación progresiva de centros de crecimiento 3D en conos circulares rectos, esta dada por la siguiente ecuación:

$$i(t) = zI'K'_g \left[1 - \exp\left(\frac{-\pi M^2 AN_0 K_g^2 t^3}{3\rho^2}\right) \right] \quad (\text{II.42})$$

A tiempos cortos esta ecuación se reduce a la siguiente:

$$i(t) = \frac{zFK'_g \pi M^2 AN_0 K_g^2}{3\rho^2} t^3 \quad (\text{II.43})$$

De manera similar a la nucleación instantánea, a tiempos largos, la ecuación de corriente total se aproxima asintóticamente a zFK'_g como se muestra en la siguiente representación esquemática (Fig. II.B.9).

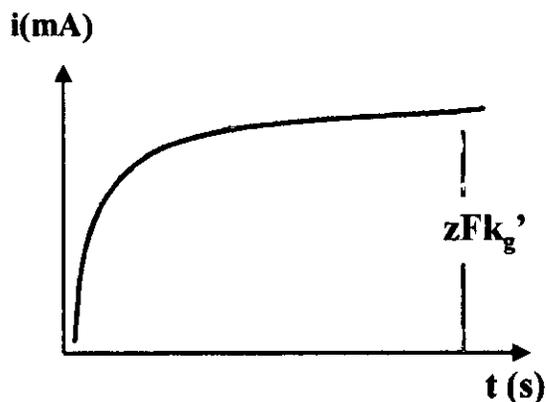


Fig.II.B.9: Representación esquemática de un proceso de nucleación en tres dimensiones controlado por la adsorción de ad-átomos a tiempos largos.

Debido al comportamiento de los transitorios potenciostáticos, el análisis no puede realizarse utilizando el modelo de gráficos adimensionales. En el caso de nucleación 3D con centros de crecimiento con geometría de conos circulares rectos, la única forma para clasificar en proceso de electrocristalización, en nucleación instantánea o progresiva, es llevar a cabo un estudio a tiempos cortos de los transitorios, cuando aún no se ha dado el traslape de los centros de crecimiento, ya que a tiempos largos ambos tipos de nucleación se aproximan asintóticamente al mismo valor.

El criterio para identificar el tipo de nucleación, ya sea en nucleación progresiva o nucleación instantánea, consiste en graficar los datos experimentales de la densidad de corriente con estado estacionario (tiempos menores al desarrollo de la meseta) en función de t^2 o t^3 , ya que de acuerdo a las ecuaciones anteriores se esperaría una relación lineal entre corriente y t^2 para nucleación instantánea y con t^3 para una nucleación de tipo progresiva.

II.B.4 Proceso de nucleación en tres dimensiones (3D) limitado por la difusión de especie electroactiva [24-26].

El estudio anterior, tanto en nucleación 2D como 3D, se considera que la etapa más lenta del proceso de electrocristalización es la formación de la nueva fase o dicho de otra manera, la incorporación de los átomos a la estructura cristalina. Sin embargo, no es el único proceso que puede limitar el proceso de electrocristalización. En esta sección se considera el caso en que el proceso de transferencia de especie electroactiva desde el seno de la solución a la interfase metal/solución (difusión) es la etapa lenta, es decir la que controla el proceso de nucleación y los núcleos crecen en forma hemisférica.

La principal dificultad en el análisis matemático de este proceso de nucleación y crecimiento de cristales, es que, aún cuando el proceso de nucleación ocurre en el plano de la superficie del electrodo, el crecimiento de los núcleos y la difusión de la especie electroactiva, se extiende hacia el seno del electrolito. El tratamiento matemático de este proceso no es posible resolverlo utilizando el teorema de Avrami, utilizado para describir el traslape entre núcleos en crecimiento en el caso de una nucleación 2D. Scharifker et al. han desarrollado un formalismo teórico que describe las características principales de los transitorios de corriente tiempo que involucra una nucleación en tres dimensiones limitada por la difusión de la especie electroactiva, considerando el traslape de las zonas de difusión alrededor de los núcleos de crecimiento.

La aproximación hecha por Scharifker para tratar este problema, considera el área equivalente de una superficie plana a través de la cual difunde la misma cantidad de materia que sería transferida hacia un centro hemisférico en crecimiento.

El traslape de los centros de los campos difusionales de núcleos individuales es reducido de este modo a un problema en dos dimensiones, para el cual el teorema de Avrami es aplicable.

Los transitorios de corriente son obtenidos considerando la difusión lineal de la especie electroactiva al área real de los campos de difusión proyectados. Una representación esquemática de este proceso es mostrada en la siguiente figura.

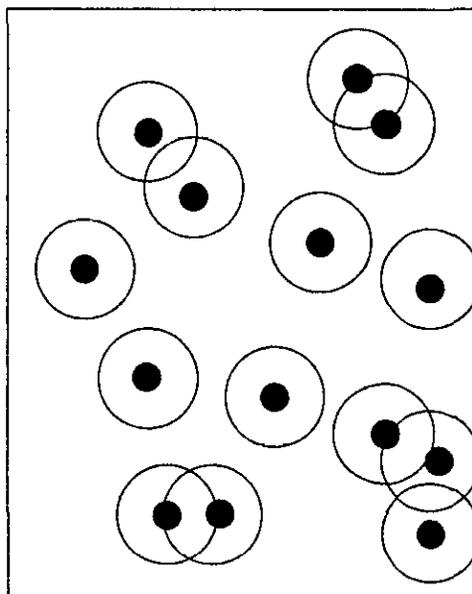


Fig. II.B.10: Representación esquemática de los núcleos, en un plano, mostrando las zonas de difusión

En la figura II.B.10, una zona de difusión hemisférica radiando de cada centro crece a una velocidad radial, tal que su radio, δ , está descrito en función del tiempo por la siguiente relación:

$$\delta(t) = (kDt)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.44})$$

Donde k es una constante determinada por las condiciones experimentales.

A tiempos cortos (antes del traslape de las zonas de difusión) la densidad de corriente estará dada, en el caso de nucleación instantánea por la ecuación siguiente:

$$i(N, t) = \frac{z\pi F(2DC^{\beta})^{\frac{3}{2}} NM^{\frac{1}{2}}}{\rho^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp\left(\frac{-zF\eta}{RT}\right) \right]^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.45})$$

Pero a medida que el radio de las zonas de difusión crezcan y se traslapen, la reposición de materia en el plano cerca de la superficie del electrodo está restringida y la única fuente de especie electroactiva es aquella que llega al electrodo perpendicularmente, como se muestra en la figura (Fig. II.B.11).

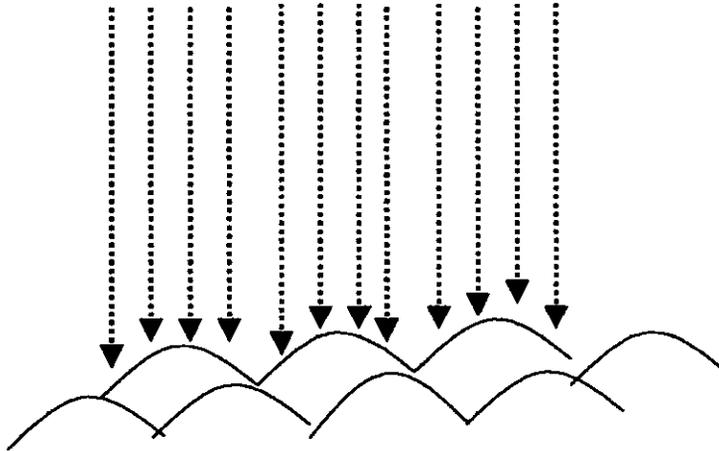


Fig. II.B.11: Representación esquemática de las zonas de difusión durante el crecimiento de cristales.

El flujo de difusión correspondiente y la corriente pueden entonces ser expresadas en términos de difusión semi-infinita a la fracción de área del electrodo dentro del perímetro circular de las zonas de difusión crecientes. El área plana de una zona de difusión está descrita por la siguiente ecuación:

$$S(t) = \pi\delta^2(t) = \pi kDt \quad (\text{II.46})$$

Después de un tiempo t igual a cero, N centros fueron instantáneamente nucleados por unidad de área, entonces, al tiempo posterior t , la fracción del área cubierta por zonas de difusión (θ_{ex}), sin tomar en cuenta el traslape de estas zonas estará dado por la siguiente ecuación:

$$\theta_{ex}(t) = N\pi kDt \quad (\text{II.47})$$

Si los N centros están aleatoriamente distribuidos sobre la superficie del electrodo, la fracción real del área cubierta, θ , puede ser relacionada con θ_{ex} a través del teorema de Avrami.

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad (\text{II.48})$$

Que en el caso particular considerado se puede expresar como:

$$\theta(t) = 1 - \exp(-N\pi kDt) \quad (\text{II.49})$$

De esta manera, la densidad de flujo radial a través de límites de las zonas de difusión estará dado por flujo de difusión plana, equivalente a un electrodo de área fraccional θ . La conservación de la masa requiere que la cantidad de materia que entra a las zonas de difusión sea igual a la cantidad incorporada dentro del núcleo creciente y la densidad de corriente de toda el área del electrodo es por lo tanto:

(nucleación instantánea)

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^{\alpha}\theta}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^{\alpha}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (\text{II.50})$$

Para tiempos cortos $N\pi kDt \ll 1$, entonces la ecuación puede ser simplificada a la siguiente forma:

$$i(t) = 1 - \exp(-N\pi kDt) \approx N\pi kDt \quad (\text{II.51})$$

Por lo tanto:

En el limite cuando el producto Nt tiende a cero:

$$Nt \rightarrow 0$$

$$i(t)_{Nt \rightarrow 0} = zFD^{\frac{3}{2}}C^{\alpha}Nkt^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.52})$$

Esta densidad de corriente debe ser la misma que aquella debida a N núcleos hemisféricos aislados (ec. 45). Igualando estas expresiones, es posible definir a k como:

$$k = \left(\frac{8\pi^{\alpha}M}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.53})$$

Para nucleación progresiva se tiene que $N(t) = AN_0t$ y :

$$\theta_{ex}(t) = \int_0^t AN_0\pi k' Dtdt = \frac{AN_0\pi k' Dt^2}{2} \quad (\text{II.54})$$

por lo tanto:
(nucleación progresiva)

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^{\alpha}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \left[1 - \exp\left\{ \frac{-AN_0\pi k' Dt^2}{2} \right\} \right] \quad (\text{II.55})$$

Considerando, que a tiempos cortos el producto AN_0t tiende a cero es posible definir k' como:

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi^{\alpha}M}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.56})$$

Las ecuaciones anteriores para la densidad de corriente, describen la densidad de corriente para procesos de nucleación instantánea y progresiva respectivamente. En ambos casos la corriente pasa por un máximo. A tiempos cortos, los transitorios se aproximan a los predichos por el crecimiento de núcleos que no inter actúan, mientras que a tiempos y sobre-potenciales grandes se aproximan a la forma límite dada por la ecuación de Cottrell:

$$i(t) = \frac{zFD^{\frac{1}{2}}c^{\alpha}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{II.57})$$

La ecuación anterior corresponde a una difusión semi-infinita hacia una superficie plana.

Modo de análisis de los transitorios corriente-tiempo controlados por difusión

Al igual que en el caso de nucleación 2D, la corriente i_m y el tiempo t_m correspondientes al máximo del transitorio, pueden ser evaluados en la primera derivada para obtener expresiones para las coordenadas de los máximos que permitan evaluar parámetros cinéticos del proceso de nucleación 3D controlado por difusión.

Las expresiones resultantes para estas cantidades, tanto para nucleación instantánea como progresiva se muestran a continuación:

Para nucleación Instantánea:

$$t_m = \frac{1.2564}{N\pi k D} \quad (\text{II.58})$$

$$i_m = 0.6538zFDc^{\alpha}(kN)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.59})$$

Para nucleación Progresiva

$$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_0\pi k' D} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.60})$$

$$i_m = 0.4615zFD^{\frac{3}{4}}c^{\alpha}(k'AN_0)^{\frac{1}{4}} \quad (\text{II.61})$$

Las ecuaciones anteriores permiten evaluar los parámetros cinéticos del proceso de nucleación para nucleación instantánea o progresiva, según a cual corresponda.

La manera de identificar el tipo de nucleación es, utilizando el modelo de gráficos adimensionales para ambos tipos de nucleación, por comparación de los resultados experimentales.

Gráficos adimensionales para nucleación 3D controlada por difusión

Una de las particularidades más importantes de los gráficos adimensionales para nucleación 3D controlada por difusión es que el producto $i_m^2 t_m$ no contiene las cantidades k , k' , AN_0 , o N , por lo que puede ser utilizado como un diagnostico conveniente para establecer rápidamente el tipo de comportamiento de la nucleación:

(nucleación Instantánea)

$$i_m^2 t_m = 0.1629(zFC)^2 D \quad (\text{II.62})$$

(nucleación progresiva)

$$i_m^2 t_m = 0.2598(zFC)^2 D \quad (\text{II.63})$$

de los cristales esta limitado por difusión, se observa una situación no estable, debido a perturbaciones observadas sobre el crecimiento de la superficie.

II.D Bibliografía

- 1). Brenner, A., "Electrodeposition of Alloy: Principles and Practice", Vol. I, p. 714; vol. 2 p. 656. Academic Press. N. Y. 1963.
- 2). D. Landolt., *Electrochim. Acta.*, **39** (1994) 1075
- 3). K. Higashi, H. Fukushima and T. Urakawa., *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 2081
- 4). H. Yan, J. Downes, P. J. Boden and S. J. Harris., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1577
- 5). White., Bockris and Conway "Modern Aspects of Electrochemistry". Vol. 27., 1995, Plenum Press, New York
- 6). Zehbour Panossian., *Metal Finishing*. June (1999) 88
- 7). H. Fischer, *Z. Elektrochem.* **54** (1950) 459
- 8). Frank c: Walsh and Maura E. Herron., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991)217
- 9). R. Winand., *Transaction Mining and metallurgy*. **84** (1975) 67
- 10). R. Weil, *Plating* ., July (1974) 654
- 11). R. G. Barradas, F. C. Benson and s. Fletcher., *J. Electroanal. Chem* ., **80** (1977) 305
- 12). G. Nguyen Van Huong and M. J. Gonzalez-Tejera., *J. Electroanal. Chem.*, **244** (1988) 249
- 13). R. G. Barradas, F. C. Benson and S. Fletcher., *Electrochim. Acta.*, **22** (1977) 1197
- 14). F. Lentelme, J. P. Hanselin and M. Chemla., *J. Electroanal. Chem.*, **97** (1979) 49
- 15). A. Milchev, and V. Tsakova. *Electrochim. Acta.*, **30** (1985) 133
- 16). A. Milchev., B. Scharifker, and G. Hills., *J. Electroanal. Chem.*, **132** (1982) 277.
- 17). G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker., *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 255
- 18). "Techniques for Characterization of of electrodes and Electrochemical processes". Editores: T. Vargas and R. Varma. (1991) J. Wiley and Sons Inc.
- 19). R. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk., *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208.
- 20). A. Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk., *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 2200

21. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177
22. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann. *Electrochim. Acta.*, **27** (1982) 1513
23. M. Y. Abyaneh, J. Hendrikx, W. Visscher and E. Barendrecht., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2654
24. B.R. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta.*, **28** (1983)879
25. B. R. Scharifker and J. Mostany., *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 879
26. G. Guanawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. R. Scharifker., *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 225
27. M. Palomar Pardavé., Ph.D. Tesis Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F. 1998
28. L. Oniciu, L. Muresan., *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565
29. T. C. Franklin., *Surface and Coatings Technology.*, **30** (1987) 415

Capítulo III

**Influencia del sustrato y
del Ácido Bórico sobre
el mecanismo de Depósito
de Zinc y Cobalto**

III Influencia del sustrato y del ácido bórico sobre el mecanismo de depósito de zinc y de cobalto

Siendo el zinc el componente de mayor concentración en los baños electrolíticos para la obtención de aleaciones zinc-cobalto, se realizó un estudio preliminar de la influencia de algunos componentes básicos; tales como: ácido bórico y el sustrato, sobre el mecanismo de crecimiento de los cristales.

A pesar de que existen muchos estudios acerca del electrodeposición de zinc, pocos de ellos se enfocan al estudio del mecanismo de crecimiento y crecimiento del depósito, particularmente en condiciones similares a las utilizadas en los baños de depósito industriales (altas concentraciones).

El conocimiento de las características de los primeros cristales, durante la formación de un depósito metálico es de suma importancia, ya que permite explicar y predecir la morfología final de un depósito masivo. En estudios anteriores se ha mostrado que tanto la temperatura como la concentración de especie electroactiva, modifican el mecanismo de crecimiento de los cristales y por lo tanto modifican también la morfología final del depósito masivo [1-3]. Asimismo, el sustrato sobre el cual se lleva a cabo el depósito, juega un papel importante en las características finales y en el mecanismo de crecimiento de los cristales. Conocer la influencia de los parámetros en el mecanismo de crecimiento de los primeros cristales, es necesario para establecer las mejores condiciones en que se formarán los depósitos con las características deseadas: resistencia a la corrosión, adherencia, brillo, etc...

Debido a las regulaciones ecológicas actuales, se ha incrementado el uso de soluciones no contaminantes para la obtención de recubrimientos de zinc y de sus aleaciones, principalmente para sustituir a las soluciones cianuradas de alta toxicidad.

El uso de baños electrolíticos a base de cloruros se presenta como una alternativa interesante para la sustitución de baños contaminantes. Uno de los componentes básicos en los baños a base de cloruros es el ácido bórico, el cual es agregado para prevenir el incremento de pH en la interfase metal/solución, es decir, actúa como amortiguador, siendo poco claro su modo de actuar durante el electrodeposición. Asimismo, el sustrato sobre el cual se lleva a cabo el depósito, es otro de los parámetros importantes a considerar durante el estudio del mecanismo de crecimiento de los metales.

En esta sección se estudia la influencia del sustrato (carbón vítreo, platino y acero AISI 1018) y del ácido bórico sobre el mecanismo de crecimiento de zinc y cobalto. Este estudio permitirá elegir la concentración más adecuada de ácido bórico y el tipo de sustrato más adecuado, para el estudio electroquímico y morfológico de los depósitos de zinc, cobalto y la aleación zinc-cobalto.

III.A Influencia del sustrato sobre el mecanismo de depósito de zinc y de cobalto

En esta sección se estudia la influencia del sustrato sobre el mecanismo de crecimiento y la morfología de los depósitos de zinc y cobalto. Los sustratos considerados son: Carbón vítreo (C.V.), Platino (Pt) y acero AISI 1018. Este estudio permitirá determinar la influencia del sustrato sobre el

mecanismo de depósito, el mecanismo de crecimiento y sobre la morfología de los depósitos de zinc y cobalto, lo que permitirá elegir el sustrato más conveniente para el estudio posterior.

III.A.1 Electrodepósitos de zinc

Experimental

Para el estudio electroquímico, se utilizó una solución con concentración 0.1M de $ZnCl_2$ en 2.8 M de KCl. El pH de la solución fue ajustado a 5.0. Como electrodos de trabajo se utilizaron electrodos de C.V, Pt y acero AISI 1018 de 0.07, 0.031 y 0.053 cm^2 de área geométrica, respectivamente. Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino y un electrodo saturado calomel como electrodo de referencia.

III.A.1.a Estudio por Voltamperometría

El estudio por voltamperometría se realizó en el intervalo de potenciales de -0.5 a -1.5 V/ESC a 30 m/s. La figura III.A.1 muestra el comportamiento típico observado durante el barrido de potencial sobre los diferentes sustratos considerados.

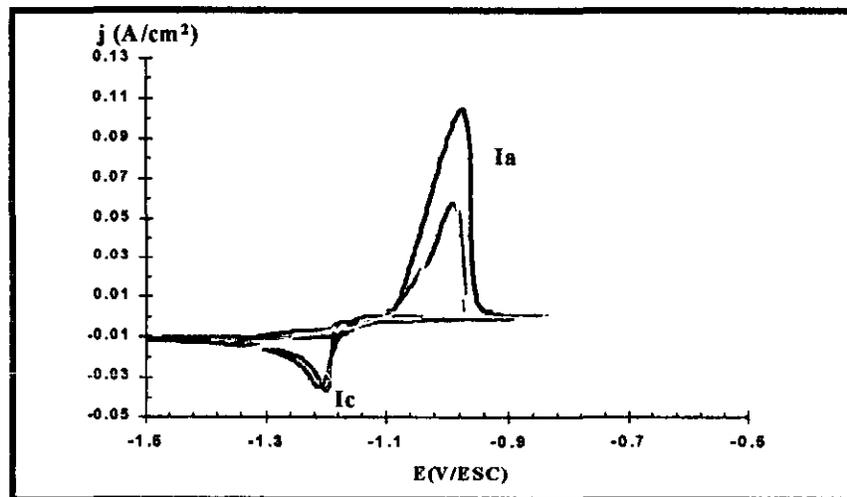


Fig.III.A.1: Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución 0.1M $ZnCl_2$ en 2.8M KCl sobre diferentes sustratos. () platino, (—), acero AISI 1018, (---), $v = 30$ mV/s

Durante el barrido catódico, se observa únicamente la formación de un pico de reducción (I_c), asociado a la reducción de zinc. Al hacer la inversión de potencial en sentido anódico, se observa la formación de un pico anódico (I_a), debido a la oxidación del zinc previamente depositado. Asimismo se observa el sobre-cruce característico de procesos de crecimiento. Un comportamiento similar es observado sobre los diferentes sustratos estudiados. Por otra parte, se observa que el potencial de pico catódico para el electrodo de platino es ligeramente más anódico que el observado para acero y CV, mientras que el valor del potencial de pico catódico para el CV y acero es muy similar.

III.A.1.b Estudio por *cronoamperometría*

En la figura III.A.2 se muestra el comportamiento típico de los transitorios potencioestáticos, obtenidos sobre los diferentes sustratos. En los tres casos considerados, se observa el comportamiento típico de procesos de crecimiento [6], observándose un incremento de la corriente, debido al crecimiento de la nueva fase, hasta llegar a un máximo, que corresponde al traslape de las zonas de difusión de los núcleos, posterior al máximo, se observa una disminución de la corriente, siguiendo el comportamiento de un proceso controlado por difusión.

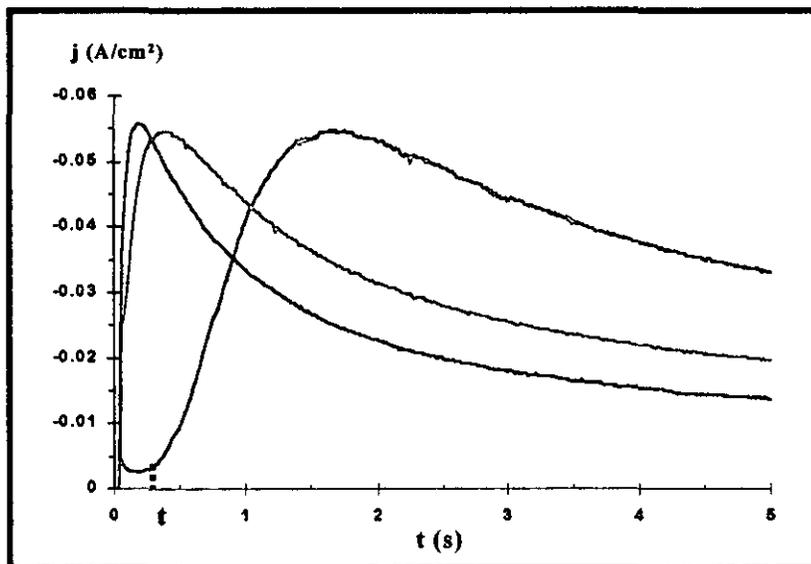


Fig.III.A.2: Transitorios potencioestáticos obtenidos durante la reducción de zinc, a partir de una solución 0.1M ZnCl_2 en 2.8 M KCl , sobre diferentes sustratos (—) carbón vítreo, (—) acero AISI 1018, (—) platino. $E = -1.2 \text{ V/ESC}$ (τ , tiempo de inducción)

Como se puede observar en la figura, cuando se utilizó como electrodo CV, el tiempo requerido para la activación y formación de los primeros cristales, t , se incrementa, esto debido a que se requiere un mayor sobre potencial para llevar a cabo el depósito de zinc, sobre este sustrato.

El análisis de los transitorios corriente-tiempo es realizado, utilizando el modelo de gráficos adimensionales para nucleación 3D controlados por difusión (ver cap. III.B). En la figura III.A.3 se muestra el comportamiento observado durante la comparación de los resultados experimentales con los modelos de crecimiento progresiva e instantánea 3D [6].

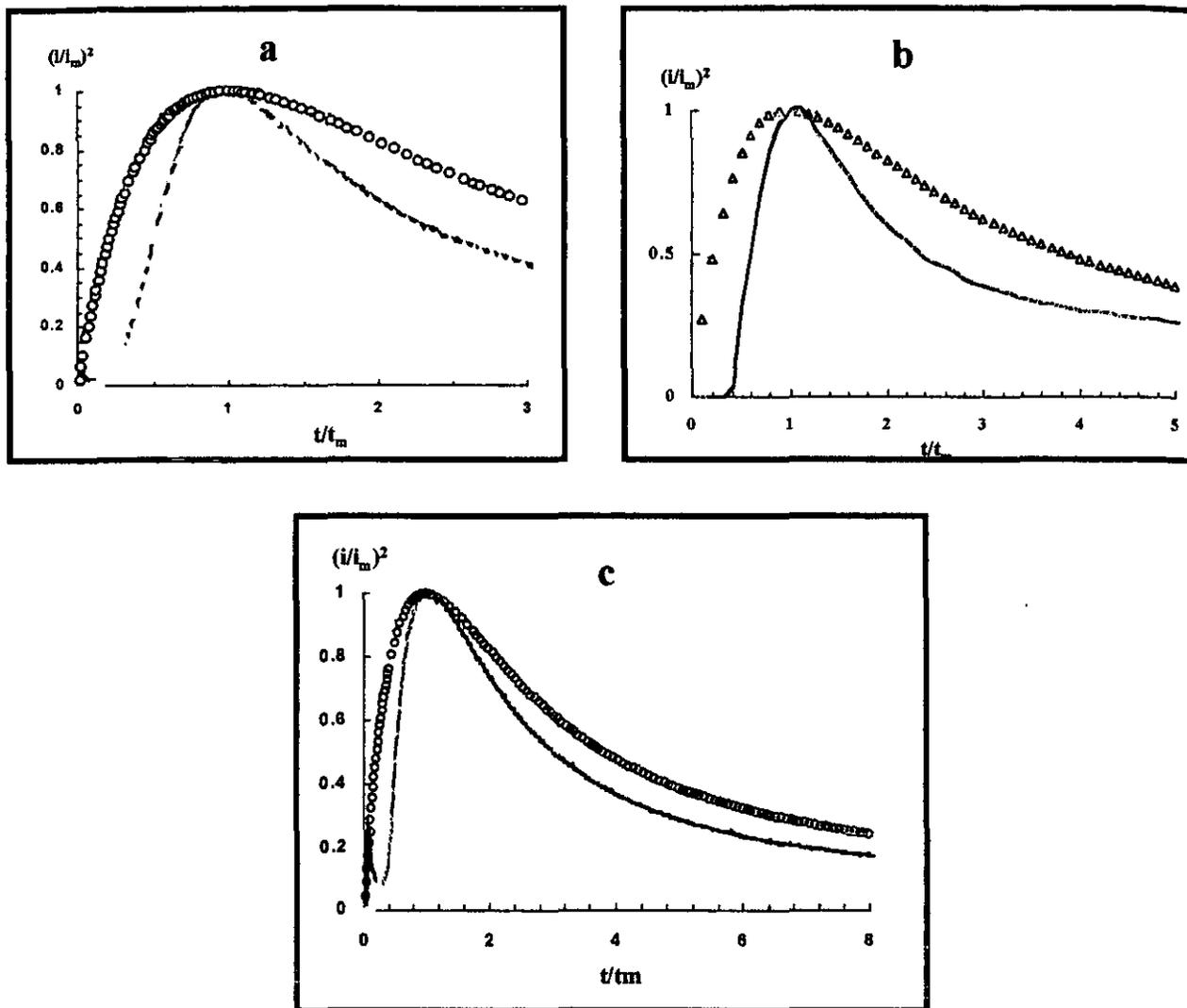


Fig.III.A.3: Gráficos adimensionales típico, obtenidos durante la reducción de zinc, sobre diferentes sustratos. a). carbón vítreo, b). platino, c) acero AISI 1018. (000) instantánea, () progresiva, (—) experimental.

Se observa que para los tres sustratos considerados, el mecanismo de crecimiento ocurre a través de una nucleación de tipo progresiva. Cuando se utilizó acero como sustrato, la parte descendente de los transitorios no se ajusta a ninguno de los dos modelos. Sin embargo, la parte ascendente del transitorio, se ajusta perfectamente. Siendo esta parte de los transitorios la que representa el crecimiento de los primeros núcleos, es posible hacer la aproximación a una nucleación de tipo progresiva. De esta manera, el sustrato no modifica el mecanismo de crecimiento de zinc.

III.A.1.c Caracterización de los depósitos por SEM

Con el fin de determinar la influencia del sustrato sobre las características morfológicas de los recubrimientos, se realizó un estudio por SEM. Los recubrimientos de zinc fueron obtenidos sobre Pt y acero AISI 1018. Los recubrimientos fueron obtenidos a condiciones potencioestáticas de -1.2 V/ESC durante 60 seg. Este tiempo corresponde a la parte descendente de los transitorios. En la figura III.A.4, se muestran los resultados por SEM del análisis de la morfología de los recubrimientos de zinc sobre Pt y acero AISI 1018.

En ambos casos se observa la formación de cristales hexagonales característicos de zinc. Asimismo, se observan cristales de diferente tamaño, comportamiento típico de una nucleación de tipo progresiva. Por otra parte, se observa un recubrimiento mayor de la superficie, cuando se utilizó acero como electrodo (Fig. III.A.4b).

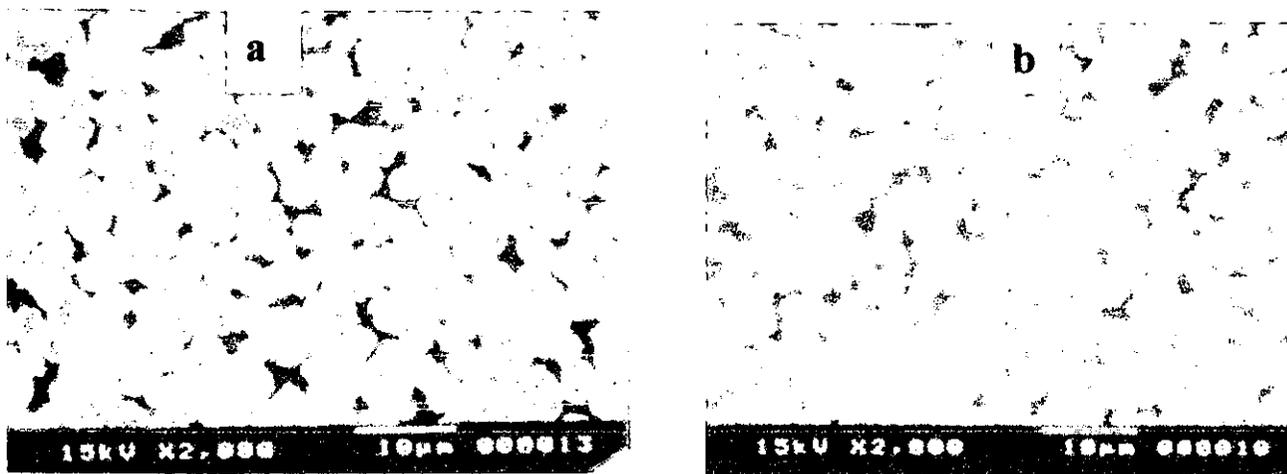


Fig.III.A.4. Análisis por SEM de los recubrimientos obtenidos a partir de una solución 0.1 M de $ZnCl_2$ en 2.8 M KCl, sobre diferentes sustratos. a). Pt, b) acero AISI 1018 E = -1.2 V/ESC, t = 60 seg.

Estos resultados permiten proponer que la morfología del recubrimiento no se ve afectada de manera significativa por el sustrato.

III.A.2 Electrodepósitos de cobalto

Un estudio similar fue realizado para los depósitos de cobalto. El estudio se realizó a partir de una solución de 0.1M de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en 2.8 M de KCl. pH = 5.0. Utilizando como electrodos de trabajo. CV, Pt y acero AISI 1018.

III.A.2.b Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría se realizó en el intervalo de potencial de 0.5 a -1.5 V/ESC con una velocidad de barrido de 30 mV/s.

La figura III.A.5 muestra los voltamperogramas obtenidos sobre los diferentes sustratos considerados. Durante el barrido catódico se observa la formación de únicamente un pico de reducción (I_c). El potencial donde ocurre este pico de reducción es de valor similar tanto para acero como para platino. Sin embargo, cuando se utilizó CV como sustrato, se observa un desplazamiento catódico del potencial, requiriendo un mayor sobre-potencial para el depósito de cobalto. Asimismo, a potenciales más catódicos, se observa un hombro de reducción, probablemente debido a la formación de hidróxido, ya que a este potencial se tiene una importante influencia de la evolución de hidrógeno. Durante el barrido anódico, se observa la formación de un pico anódico (I_a), que corresponde a la oxidación del cobalto depositado previamente. Asimismo, se observa el potencial de sobre-cruce característico de los procesos de crecimiento.

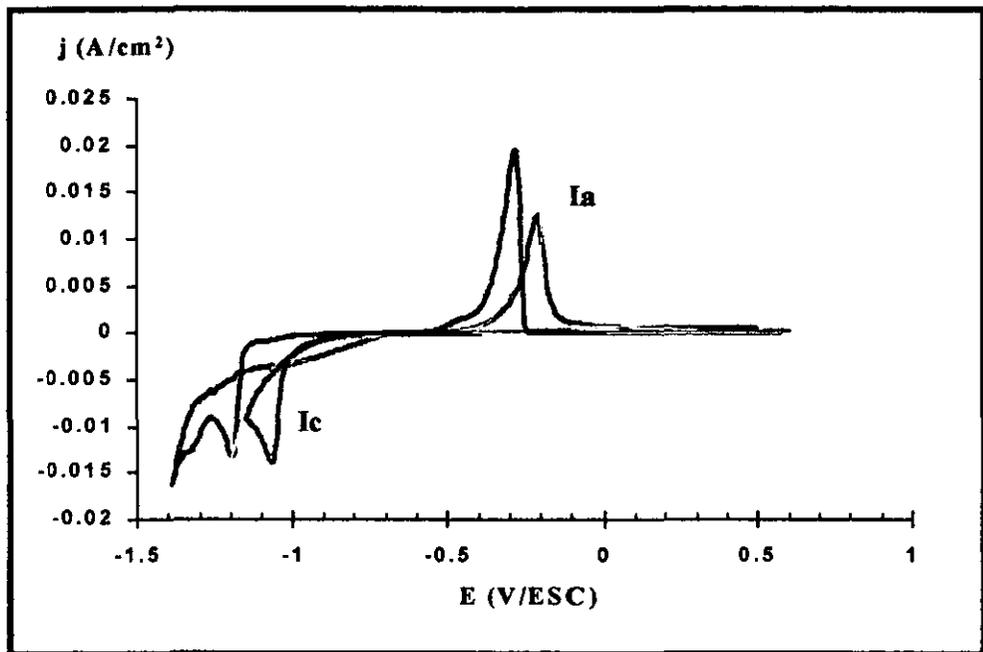


Fig.III.A.5 Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución 0.1M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8 M KCl, sobre diferentes sustratos. () platino, (—), acero AISI 1018, (—) carbón vítreo, $v = 30 \text{ mV/s}$

III.A.2.c Estudio por cronoamperometría

La figura III.A.6 muestra los transitorios corriente-tiempo obtenidos sobre los diferentes sustratos. Para los electrodos de Pt y acero el potencial aplicado fue de -1.15 V/ESC . Cuando el electrodo de trabajo fue CV, se aplico un potencial de -1.17 V/ESC . La figura muestra como la parte ascendente de los transitorios presentan el comportamiento típico de procesos de crecimiento 3D controlados por difusión.

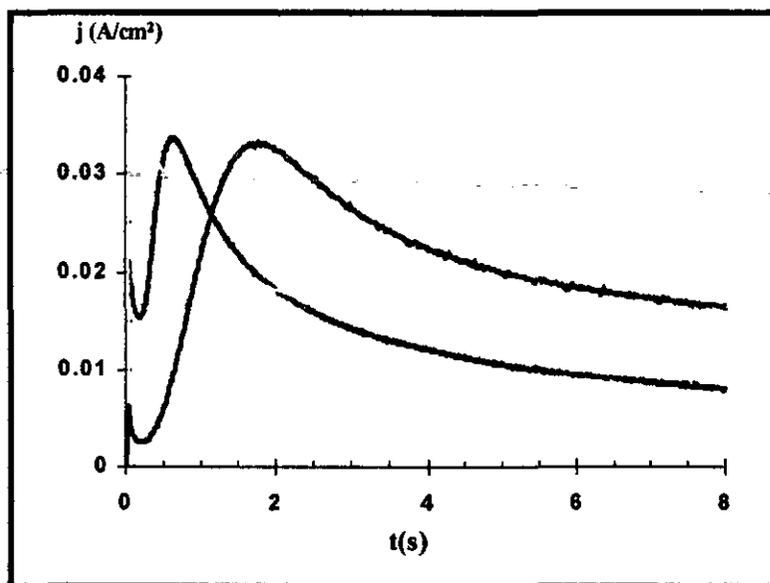


Fig.III.A.6: Transitorios potencioestáticos, obtenidos durante la reducción de cobalto, a partir de una solución 0.1M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8 M KCl, sobre diferentes sustratos. (—) acero AISI 1018, () platino. $E = -1.15 \text{ V/ESC}$. (—) carbón vítreo $E = -1.2 \text{ V/ESC}$.

El análisis de los transitorios utilizando el método de gráficos adimensionales (ver cap. III.B), es mostrado en la figura III.A.7. Se observa que para los tres sustratos considerados, el mecanismo de crecimiento es a través de una nucleación de tipo progresivo, por lo que el sustrato no modifica el mecanismo de crecimiento de cobalto.

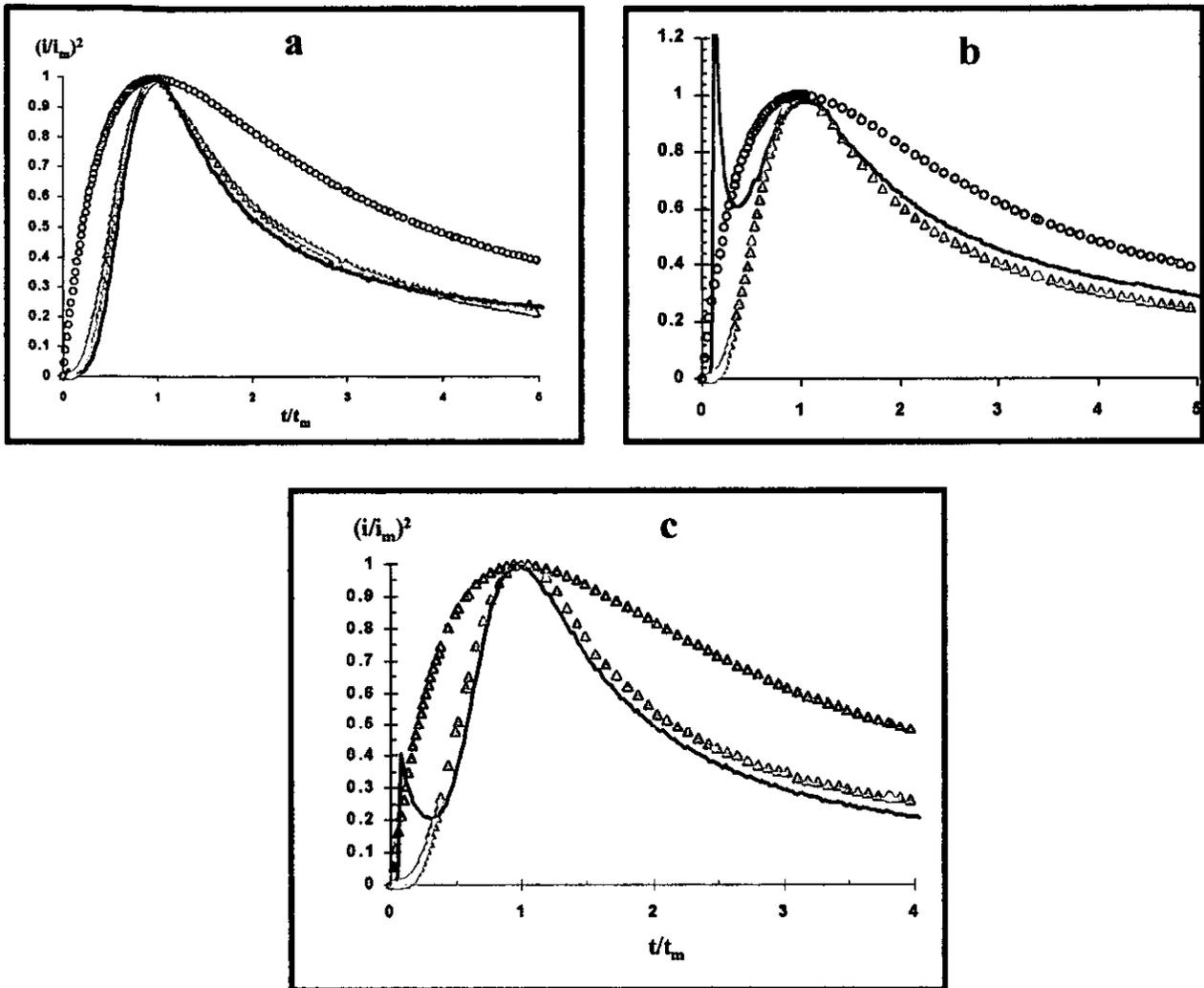


Fig.III.A.7: Gráficos adimensionales típico, obtenidos durante la reducción de cobalto, sobre diferentes sustratos. a) acero AISI 1018, b). platino, c) carbón vítreo. (000) instantánea, ($\Delta\Delta\Delta$) progresiva, (—) experimental.

III.A.3 Conclusiones

Los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia del sustrato, sobre el mecanismo de depósito de zinc y de cobalto, muestran que los sustratos considerados: carbón vítreo, platino y acero AISI 1018, no modifican el mecanismo de depósito de los metales, observándose un comportamiento similar durante el estudio por voltamperometría. Cuando se utilizó carbón vítreo como sustrato, se observó que se requiere un mayor sobre-potencial, para llevar a cabo el proceso de reducción. Cuando se utilizó platino o acero, el sobre-potencial requerido es prácticamente el mismo. Asimismo, el mecanismo de crecimiento no depende del sustrato, observándose un mecanismo de crecimiento de tipo progresiva en todos los casos considerados, tanto para zinc como para cobalto. De esta manera es posible utilizar cualquiera de los sustratos considerados, sin que se modifique el mecanismo de depósito y de crecimiento.

Por otra parte, el estudio de la morfología de los recubrimientos obtenidos sobre platino y acero, muestra que en ambos casos se trata de cristales hexagonales, típicos de zinc, observándose cristales de menor tamaño, cuando se utilizó acero como sustrato.

Puesto que los sustratos utilizados no modifican el mecanismo de depósito y de crecimiento, ni la morfología de los recubrimientos, es posible utilizar cualquiera de los sustratos (dependiendo del estudio a realizar), sin que esto modifique el proceso de depósito. De esta manera, a lo largo de este trabajo y para el estudio de la corrosión y morfología de los recubrimientos, se utilizara como sustrato acero AISI 1018, mientras que para el estudio electroquímico, es posible utilizar tanto electrodos de carbón vítreo, como de platino, dependiendo de la técnica utilizada.

III.B Efecto del Ácido Bórico sobre el mecanismo de depósito de zinc

El ácido bórico es un constituyente típico en los baños de depósito de diversos metales, incluyendo al zinc, el papel que juega el ácido bórico en el electrodeposición de metales y aleaciones ha sido analizando en la formación de depósitos de níquel (Ni) y de aleación Zn-Ni. Generalmente se considera que su función es amortiguar el pH de la solución. Sin embargo, se desconoce la forma precisa en la que actúa durante el proceso de electrodeposición. Recientes estudios han mostrado que el ácido bórico se adsorbe sobre la superficie del electrodo, modificando así la morfología resultante y las características de composición [7].

Experimental

Los experimentos se realizaron en soluciones de KCl 2.8M ajustadas a pH de 5.0 en presencia de 0.1M de $ZnCl_2$. A diferentes concentraciones de ácido bórico. El intervalo de concentraciones de ácido bórico (5 g/L (0.08M) a 25 g/L (0.4M)) abarca las condiciones comúnmente empleadas en los baños de depósito industriales. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica, como electrodo auxiliar un alambre de platino y un electrodo saturado de calomel como electrodo de referencia. El estudio se realizó por voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El estudio de la morfología de los cristales se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM).

III.B.1 Estudio por voltamperometría

Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica muestran que los procesos de reducción de zinc (II) (pico I_c) y de oxidación del depósito de zinc (pico I_a), en todo el intervalo de concentraciones de ácido bórico estudiado, son procesos simples que ocurren en una sola etapa. Asimismo, se observa la formación de un sobre-cruce, característico de procesos de crecimiento. Un voltamperograma típico es mostrado en la figura III.B.1.

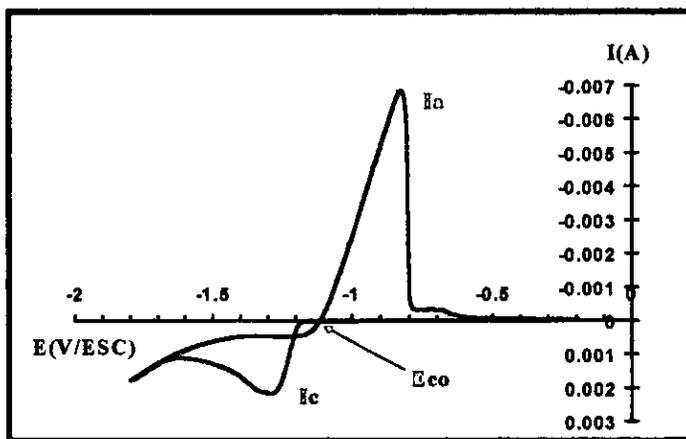


Fig.III.B.1. Voltamperograma típico obtenido a partir de una solución 0.1 M $ZnCl_2$ en 2.8 M KCl, en presencia de H_3BO_3 , sobre un electrodo de platino. $v = 30\text{ mV/s}$

El estudio de la variación de la corriente pico catódica (I_c) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, muestra un comportamiento lineal a las diferentes concentraciones de ácido consideradas (fig.III.B.2), por lo que el proceso de reducción es controlado por la transferencia de masa a las diferentes concentraciones de ácido consideradas. Asimismo, cuando está presente ácido bórico en la solución, se observa una disminución en la corriente catódica, indicando de esta manera que el ácido se adsorbe sobre la superficie del electrodo, bloqueando sitios de crecimiento.

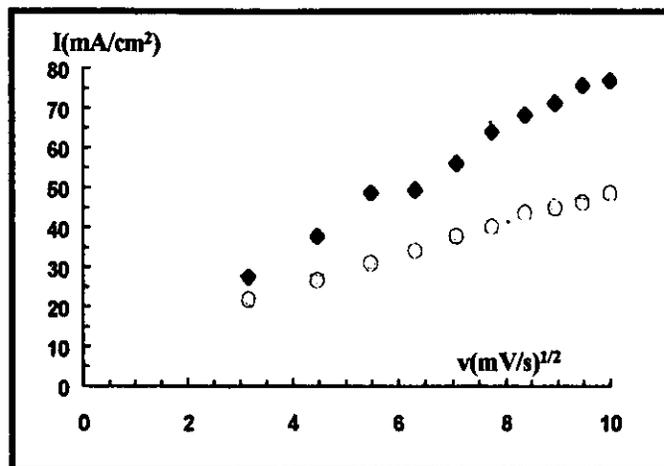


Fig.III.B.2. Variación de la corriente pico catódica, en función de la velocidad de barrido, a diferentes concentraciones de ácido bórico (H_3BO_3). (♦) sin ácido bórico, (○) 5g/L, (◻) 25 g/L

Por otro lado, con el propósito de analizar la cinética de formación de los primeros cristales, se realizaron inversiones en el sentido del barrido a diferentes potenciales, conocidos como potenciales de inversión (E_λ). Un voltamperograma obtenido en estas condiciones es mostrado en la figura III.B.3.

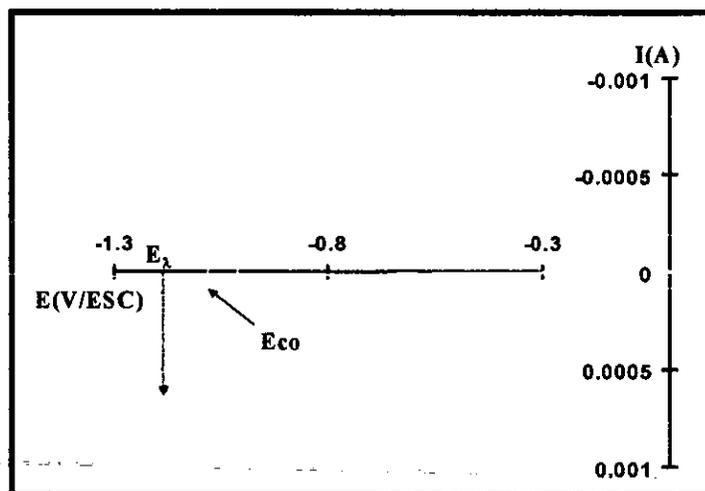


Fig.III.B.3. Voltamperograma típico, indicando el potencial de inversión (E_λ) y el potencial de sobre-cruce (E_{co}), obtenido a partir de una solución con ácido bórico.

El potencial de sobre-cruce (E_{co}), característico de un proceso de crecimiento es independiente del potencial de inversión (E_λ) (Fig. III.B.4), indicando que el proceso de crecimiento de los núcleos es controlado por la transferencia de carga, dependiendo solamente del potencial impuesto y no del tiempo de crecimiento [4-5].

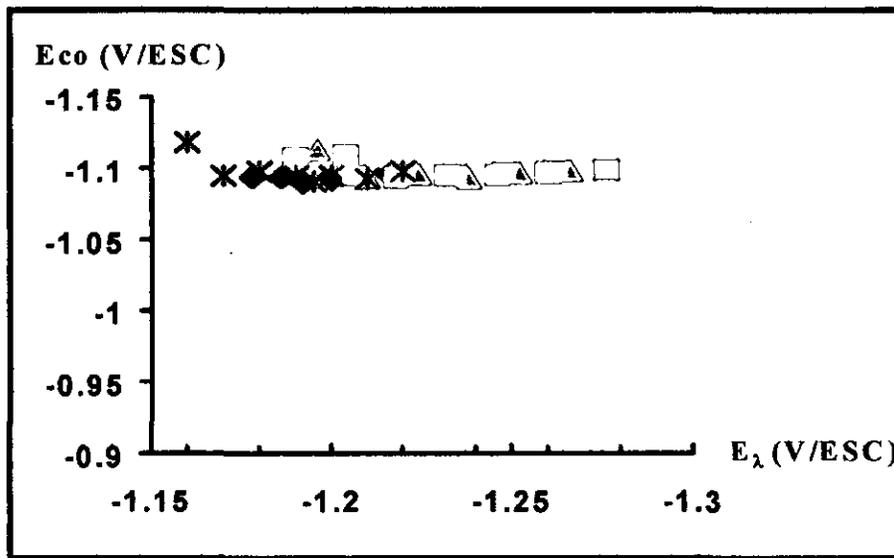


Fig.III.B.4. Variación del potencial de sobre-cruce (E_{co}) en función del potencial de inversión (E_{λ}), para diferentes concentraciones de ácido bórico. (**) sin ácido bórico, (□□) 5 g/L (⋄⋄) 15 g/L, (●●) 25 g/L de ácido bórico

El valor observado para E_{co} , a las diferentes concentraciones de ácido bórico tiene un valor prácticamente constante a -1.095 V/ESC, valor muy cercano al obtenido a partir del estudio termodinámico (-1.097 V/ESC) para la reducción de la especie $ZnCl_4^{2-}$ a $Zn(0)$ [3]. A partir de estos resultados, es posible proponer que el ácido bórico no forma complejos con el zinc en las condiciones estudiadas en este trabajo. Siendo posible proponer que el mecanismo de reducción de zinc es a través de la siguiente reacción:



III.B.2 Estudio por cronoamperometría

Los transitorios obtenidos por cronoamperometría presentan la forma característica de procesos de crecimiento en tres dimensiones controlados por difusión (Fig. III.B.5); Inicialmente se observa una corriente debida a la carga de la doble capa, hasta llegar a un mínimo, posteriormente, se observa un incremento de la corriente debido al crecimiento y formación de los nuevos núcleos, hasta llegar a un máximo, que corresponde al traslape de las zonas de difusión de los núcleos. Posterior al máximo se observa una disminución de la corriente como un proceso controlado por difusión.

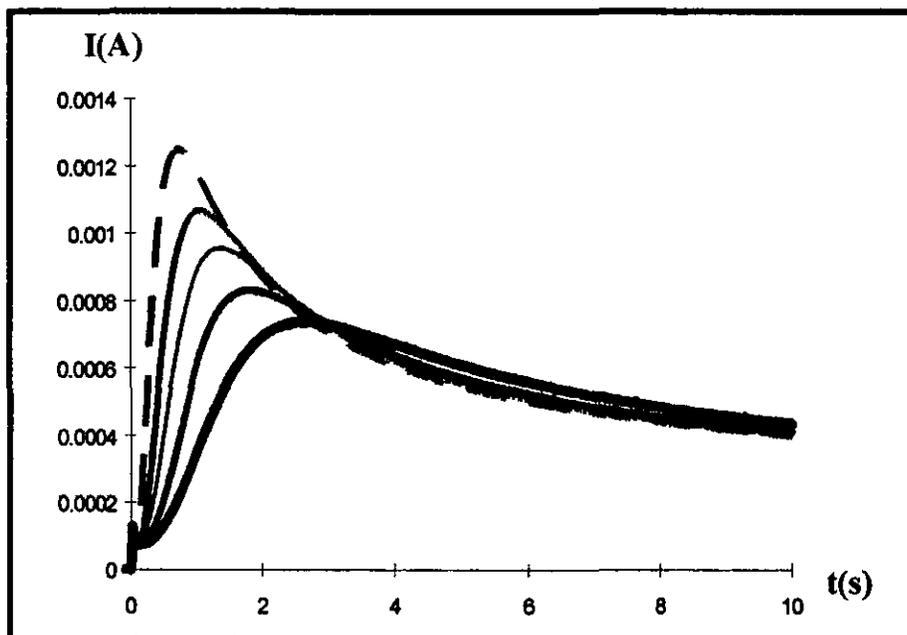


Fig. III.B.5. Familia de transitorios corriente-tiempo típica, obtenida a partir de una solución 0.1 MZnCl₂ en 2.8 M KCl y 25 g/L ácido bórico. Sobre un electrodo de platino, en el intervalo de potenciales de -1.15 a -1.2 V/ESC.

El tipo de crecimiento involucrado se determinó mediante la comparación de los resultados experimentales con los obtenidos por aplicación del modelo de gráficos adimensionales [6]. En la figura III.B.6 se muestra un gráfico adimensional típico, obtenido durante la reducción de zinc en presencia de ácido bórico. Se observa que los resultados experimentales se ajustan al modelo de crecimiento progresiva.

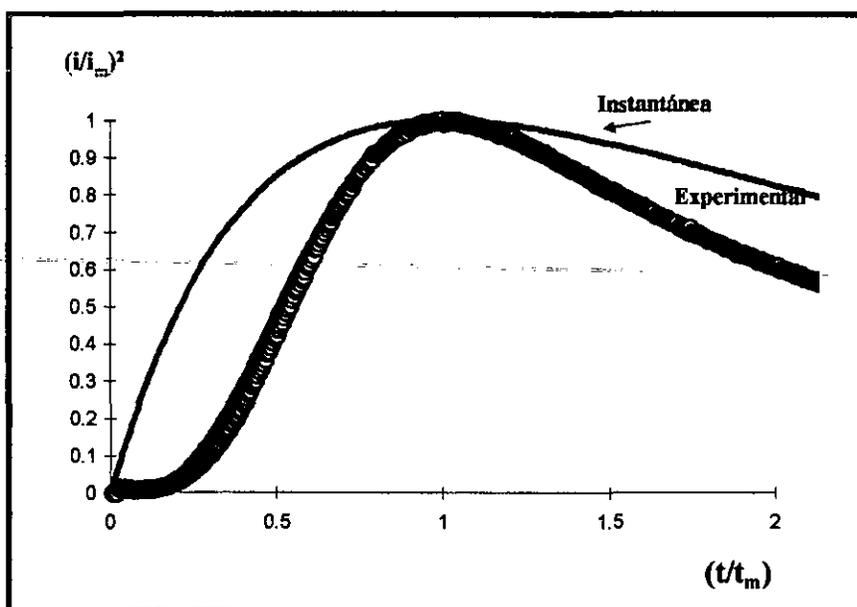


Fig. III.B.6. Gráfico adimensional típico, obtenido durante la reducción de zinc, a partir de una solución en presencia de ácido bórico.

Asimismo, el modelo de gráficos adimensionales permite determinar la densidad numérica de sitios formados (N_s). La figura III.B.7 muestra la variación de N_s en función del potencial aplicado, en ausencia y a diferentes concentraciones de ácido bórico. Se observa que en todos los

casos hay un incremento lineal de N_s con el potencial aplicado, comportamiento típico de procesos de crecimiento controlados por difusión [6]. Asimismo, se observa una disminución de N_s cuando esta presente el ácido bórico, debido al bloqueo de sitios activos por la adsorción del ácido sobre la superficie del sustrato.

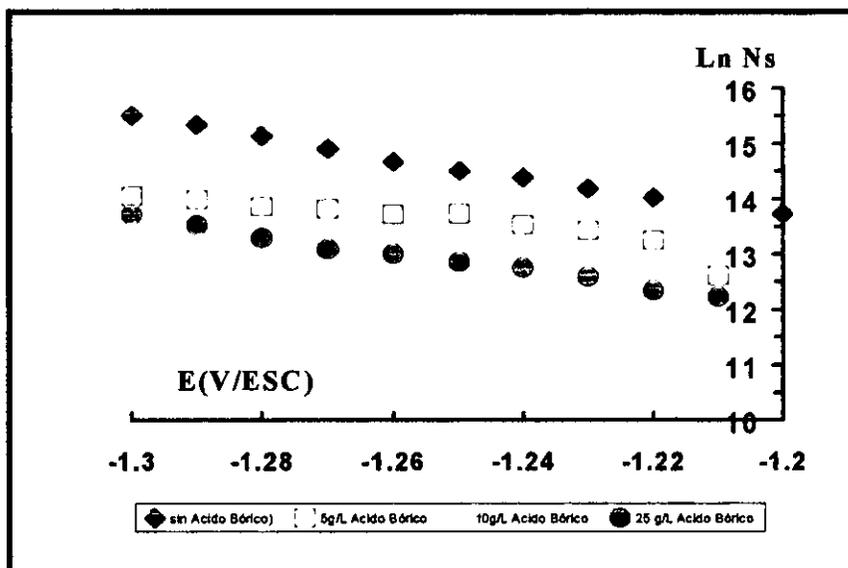


Fig. III.B.7. Variación de N_s en función del potencial aplicado, para la reducción de zinc sobre Pt, a partir de una solución 0.1 M $ZnCl_2$ en 2.8 M KCl con diferentes concentraciones de ácido bórico.

La disminución de N_s involucra un incremento en el tamaño de grano del depósito, por lo que en presencia de ácido bórico los depósitos son de tamaño de grano mayor, como lo muestra el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Fig. III.B.8).

III.B.3 Caracterización de los depósitos por SEM

En la figura III.B.8 se observa como los cristales tienen una forma hexagonal, característica de cristales de zinc. Asimismo se observa que los cristales son de diferente tamaño, característicos de una nucleación de tipo progresiva, tal como se observó durante el estudio por cronoamperometría. A concentraciones mayores de 20 g/L de ácido bórico no se observa un cambio importante en la morfología y en el tamaño de los cristales.

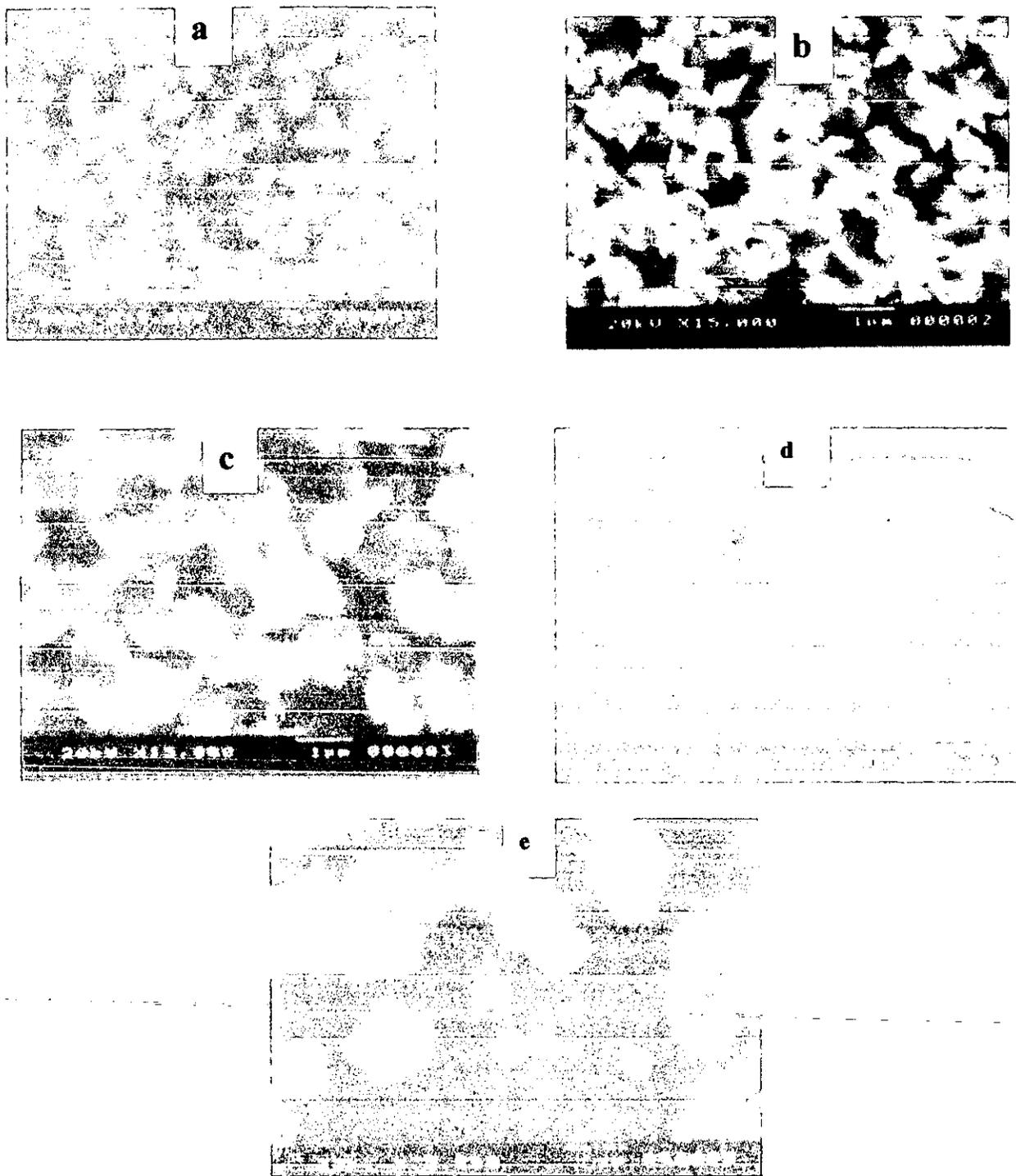


Fig. III.B.8. Análisis por SEM de los recubrimientos de zinc, obtenidos a partir de una solución 0.1 MZnCl₂ en 2.8 M KCl a diferentes concentraciones de ácido bórico. a) sin ácido bórico, b) 5 g/L, c) 15 g/l, d) 20 g/L e) 25 g/L de ácido bórico E = -1.15 V/ESC t = 60 seg.

III.B.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que en el medio estudiado, el proceso de formación del depósito de zinc ocurre en una sola etapa y que la presencia de ácido bórico no modifica el tipo de crecimiento, observándose una nucleación de tipo progresiva, tanto en ausencia como en presencia de ácido. El mecanismo de acción del ácido bórico aún no se ha establecido, sin embargo, el estudio termodinámico de formación de complejos y el análisis del potencial de sobre-cruce, demuestra que el ácido bórico no forma complejos con zinc. De los resultados obtenidos puede considerarse que el ácido bórico se adsorbe en la superficie del sustrato bloqueando sitios activos de crecimiento, promoviendo la formación de cristales de mayor tamaño.

A partir de los resultados obtenidos es posible seleccionar la concentración adecuada del ácido bórico. Esta concentración está en el intervalo de 20 a 25 g/L. Donde ya no ocurren cambios significativos en la morfología de los cristales.

III.C Bibliografía

1. Gabriel Trejo, Adrián Gil and Ignacio González., *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3404
2. G. Trejo, A. F. Gil and I. González., *J. of Appl. Electrochem.* **26** (1996) 1287
3. G. Trejo, R. Ortega B., Y. Meas V., P. Ozil., E. Chainet. And B. Nguyen., *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 4090
4. S. Fletcher., *Electrochim. Acta.*, **28** (1983) 917
5. S. Fletcher and G. S. Halliday., *J. Electroanal. Chem.* **159** (1983) 167}
6. B. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta.*, **28** (1983) 879
7. C. Karwas and T. Hepel., *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1672

Capítulo IV

Electrodepósitos de Zinc

IV Electrodepósitos de Zinc

IV.A Introducción

Debido a su bajo costo y gran eficiencia, los recubrimientos de zinc y sus aleaciones son ampliamente utilizados como recubrimientos protectores del acero contra la corrosión. La forma en que estos recubrimientos protegen al acero del medio ambiente es por protección catódica.

Considerable investigación se ha realizado sobre los factores que afectan la calidad de los depósitos, por ejem. orientación cristalográfica, naturaleza del sustrato, temperatura, aditivos, composición, etc.. [1-3]. Para el electrodepósito de zinc sobre carbón vítreo a bajos potenciales, a partir de soluciones conteniendo 3M de $ZnCl_2$ o 3M de $ZnBr_2$, Mc Breen y Gannon [4] mostraron que el sobre-potencial de crecimiento es menor cuando se utiliza $ZnCl_2$, que cuando se utiliza $ZnBr_2$, debido probablemente a que la constante de estabilidad de $ZnBr_2$ es mayor. En ambos sistemas, la nucleación observada es de tipo instantánea 3D, con un subsecuente crecimiento controlado por difusión. En otro estudio, la velocidad de crecimiento y la densidad numérica de sitios activos para el electrodepósito de zinc, a partir de cloruro de zinc, en un electrolito a base de cloruro de sodio, es incrementada al incrementar la concentración de cloruros [5].

El tipo de crecimiento y la cinética de depósito son sensibles a la presencia de impurezas, tales como: aditivos orgánicos e inorgánicos a bajas concentraciones. De manera general, los aditivos modifican el sobre-potencial de depósito y cambian la velocidad de crecimiento y el crecimiento del depósito [6-8], por ejemplo, la presencia de pequeñas cantidades de cloruro de amonio en los baños electrolíticos de cloruro de zinc, reducen los costos y mejoran considerablemente la calidad de los depósitos obtenidos a través de la formación de complejos [9].

El uso de aditivos en los baños electrolíticos es extremadamente importante, debido a los efectos que producen sobre el crecimiento y estructura de los depósitos. El efecto de la presencia de los aditivos se refleja en las propiedades físicas y mecánicas de los depósitos, por ejemplo, tamaño de grano, brillo, orientación de los cristales, compactación, resistencia a la corrosión y composición química [10.]

La función y mecanismo de interacción de los aditivos es poco conocida y se realiza generalmente de manera empírica. En recientes años el estudio formal del efecto de los aditivos se ha incrementado, especialmente para el electrodepósito de metales tales como: cobre, níquel, plata [11].

El zinc es generalmente depositado a partir de soluciones acuosas que contienen sales, amortiguadores (buffers), agentes surfactantes, abrillantadores o agentes niveladores, todos ellos identificados comúnmente como aditivos. En un baño electrolítico cada componente tiene una función específica: las sales proveen los iones metálicos a depositar, los amortiguadores, controlan el pH a un valor fijo y los aditivos actúan como catalizadores o inhibidores en el proceso de electrodeposición, produciendo depósitos suaves, de grano fino.

Este trabajo fue realizado para estudiar el depósito electroquímico de zinc en un medio no contaminante a base de cloruros. También se estudia la influencia de diferentes compuestos orgánicos sobre el proceso de crecimiento y sobre la características morfológicas de los recubrimientos, esto con el propósito de determinar su factibilidad como aditivos durante el electrodepósito de zinc brillante a partir de un baño electrolítico concentrado en cloruros.

El estudio electroquímico fue realizado utilizando las técnicas electroquímicas siguientes: voltametría lineal y de inversiones de potencial, cronoamperometría, utilizando los modelos matemáticos de crecimiento 2D y 3D para su análisis, curvas de polarización para el estudio de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos. Asimismo se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la influencia de los diferentes parámetros sobre la morfología de los recubrimientos.

IV.B

Estudio Termodinámico

Antes de iniciar el estudio del comportamiento electroquímico de un baño electrolítico para electrodeposición de metales, es necesario determinar su composición, así como la especiación de las especies del ion metálico susceptibles de existir a las condiciones experimentales, esto permitirá conocer de manera precisa las especies químicas presentes a las condiciones de trabajo y hacer una propuesta de mecanismo del proceso (en este caso de reducción), más apegada a la realidad en base a un estudio formal de la solución.

Con el propósito de determinar las especies de zinc susceptibles de existir en solución a las diferentes condiciones de trabajo consideradas, se realizó un estudio termodinámico. Este estudio se realizó utilizando el método gráfico de Diagramas de Zonas de Predominio (DZP), Diagramas de Existencia Predominio (DEP) y Diagramas tipo Pourbaix, utilizando para su construcción las constantes termodinámicas reportadas en la literatura [12] y utilizando el modelo de equilibrios múltiples multirreaccionantes [13-18].

Una descripción detallada de las bases teóricas para la construcción de estos diagramas es mostrada en el anexo II.

El estudio se realizó considerando los intervalos de concentraciones mencionados en la parte experimental ($pZn \in (1.69, 0.22)$ y $pCl \in (-0.44, -0.6)$ y $pH = 5.0$, A manera de ejemplo se consideraron concentraciones y condiciones de amortiguamiento que se encuentran entre los límites de los intervalos de trabajo considerados.

IV.B.1 Diagrama de zonas de Predominio (DZP)

Un DZP para el sistema $Zn(II)/Cl/H_2O$, es mostrado en la figura IV.B.1. Un diagrama de este tipo se obtiene graficando el logaritmo negativo de la concentración de Cl^- (pCl) en función del pH . En este diagrama las líneas verticales indican la zona de predominancia de las especies de zinc no complejadas con Cl^- , mientras que las líneas horizontales indican las zonas de predominancia de los complejos $Zn-Cl$ de diferente estequiometría.

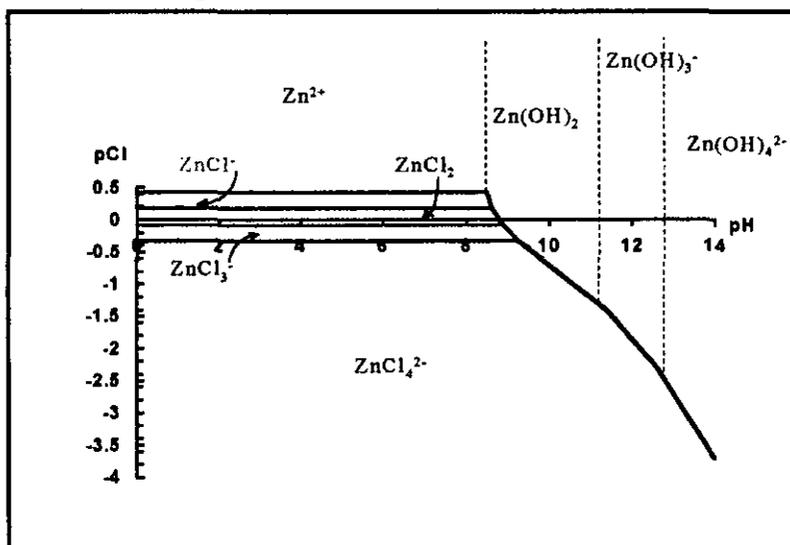


Fig. IV.B.1: Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) para el sistema $Zn(II)/Cl/H_2O$

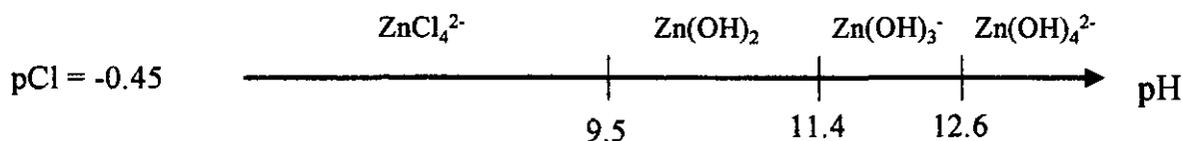
A partir de un diagrama como el anterior, es posible construir diagramas de Existencia Predominio (DEP) a diferentes condiciones, ya que es posible mantener constante la concentración de Cl o bien el pH de la solución, lo que da origen a un Diagrama de Existencia Predominio (DEP) a condiciones de amortiguamiento simple. Un DEP aparece cuando se considera a las especies insolubles.

IV.B.2 Diagrama de Existencia Predominio (DEP) con amortiguamiento en cloruros

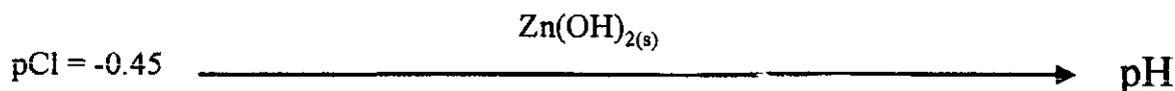
Un DEP permite determinar las fases que pueden existir a diferentes condiciones de trabajo, en el caso que se esta tratando, un DEP contempla la formación tanto de especies insolubles como de especies solubles de zinc.

Para la construcción de un DEP, se fija la concentración total de cloruros en solución. En este caso la concentración utilizada es de 2.8M es decir $pCl' = -0.45$

Haciendo un corte a $pCl = -0.45$ en el DZP obtenido anteriormente, se obtiene un diagrama unidimensional para las especies solubles de Zn^{2+} (Zn^{2+} se define como las especies de zinc generalizadas [2-5])



Adicionalmente se considera el diagrama unidimensional para las especies insolubles de zinc.



A partir de los diagramas unidimensionales anteriores, es posible construir un diagrama DEP, para ello se utiliza el modelo de equilibrio químico generalizado [2]. Un diagrama DEP contempla la existencia tanto de especies insolubles como solubles, graficando pZn vs pH . En el DEP mostrado en la figura IV.B.2, las líneas verticales representan las zonas de predominio de las especies solubles, mientras que la línea continua representa la línea de solubilidad, por lo tanto por debajo de esta línea se encuentran las especies insolubles y por arriba las especies solubles. En el diagrama se puede observar como en el intervalo de concentraciones de $ZnCl_2$ de 0.01 a 0.6 M ($pZn = 2.0$ a 0.22 respectivamente) la especie insoluble $Zn(OH)_{2(s)}$ aparece en el intervalo de pH de 6.8 a 7.5, por lo que es posible trabajar a pH menor de 7.0 sin la interferencia del precipitado de hidróxido.

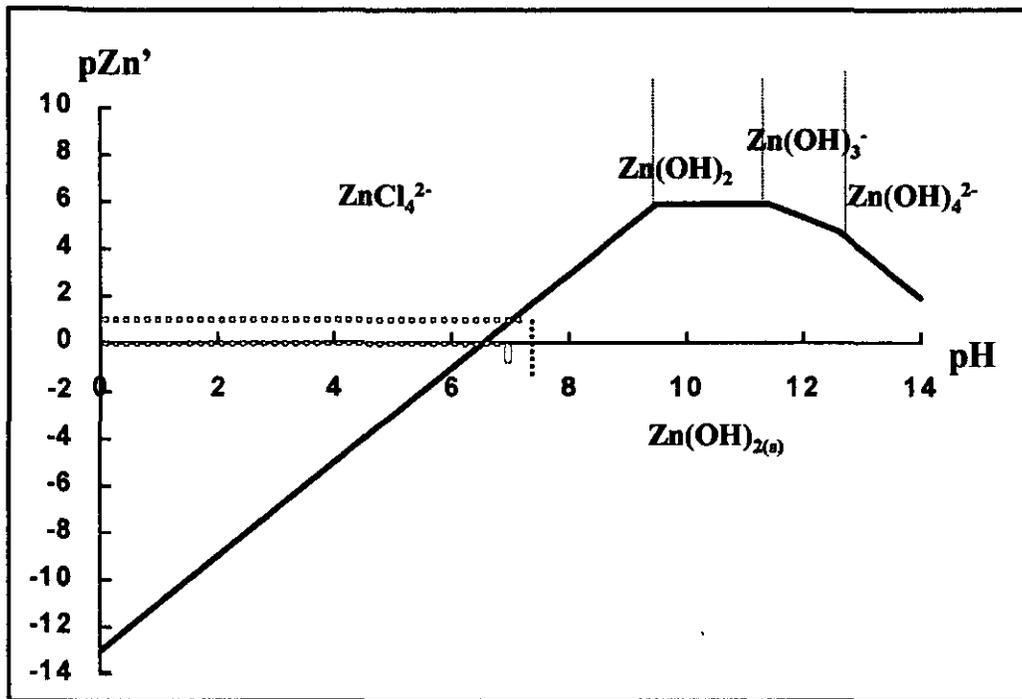
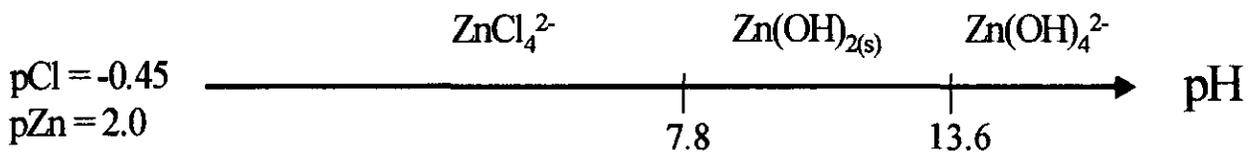


Fig. IV.B.2: Diagrama de Existencia Predominio (DEP) para el sistema Zn(II)/Cl/H₂O con amortiguamiento simple. PH = -0.45

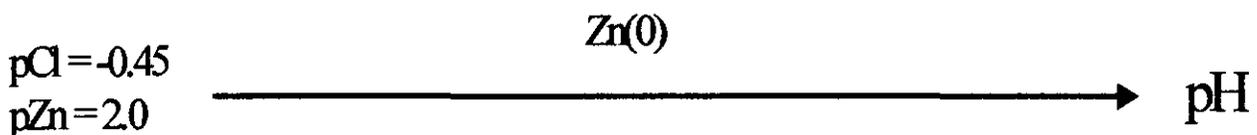
IV.B.3 Diagrama tipo Pourbaix (con doble amortiguamiento)

Tanto el diagrama DZP como el diagrama DEP permiten conocer de manera rápida la composición de una solución a diferentes condiciones de trabajo, sin embargo, no nos permiten conocer a que potenciales es posible llevar a cabo un proceso de reducción u oxidación a diferentes condiciones. Es por ello que se requiere un diagrama que relacione el potencial de las especies electroactivas con las condiciones de trabajo (pH, concentración). Este diagrama es un diagrama conocido como tipo Pourbaix y puede ser construido a partir de los diagramas anteriores.

Un diagrama tipo Pourbaix (E vs pH) es construido a partir del diagrama DEP anterior. Haciendo un corte a una concentración constante de zinc (p.e. pZn = 2.0) se obtiene el diagrama unidimensional siguiente.



y considerando que el zinc metálico Zn(0) no depende del pH:



A partir de estos diagramas unidimensionales se construye un diagrama tipo Pourbaix a doble amortiguamiento (pZn = 2.0 y pCl = -0.45). La figura IV.B.3 muestra un diagrama obtenido a

estas condiciones para el sistema $\text{Zn(II)}/\text{Zn(0)}/\text{H}_2\text{O}$. En este diagrama las líneas verticales representan las zonas de predominio de las especies de zinc bivalente, mientras que la línea continua representa el equilibrio oxido-reducción para el sistema $\text{Zn(II)}/\text{Zn(0)}$.

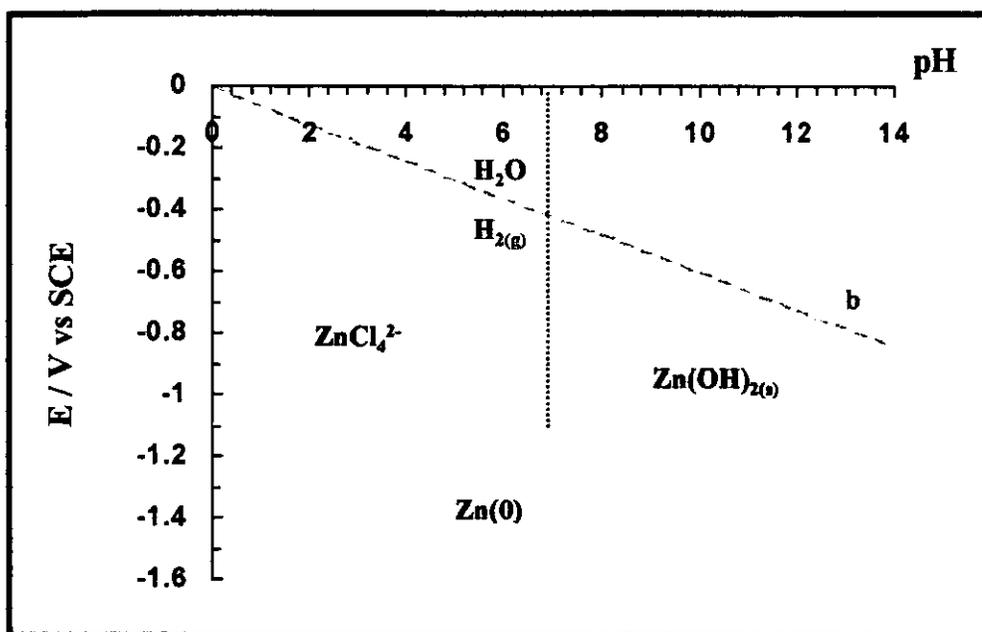


Fig. IV.B.3: Diagrama tipo Pourbaix para el sistema $\text{Zn(II)}/\text{Zn(0)}/\text{H}_2\text{O}$ a doble amortiguamiento ($\text{pZn}' = 2.0$, $\text{pCl}' = -0.45$)

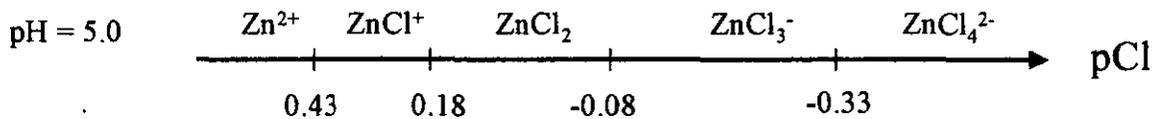
En el diagrama se observa como a pH menor de 7.0 se tiene la reducción de la especie soluble ZnCl_4^{2-} a Zn(0) , mientras que a pH mayor o igual a 7.0 se observa la presencia de la especie $\text{Zn(OH)}_2(s)$. Cuando el pH es igual a 7.5 y potencial de -1.12 V/ESC, se tiene la reducción de ambas especies.

La utilidad de este tipo de diagramas es que permite conocer de manera precisa el mecanismo de reducción u oxidación que se lleva a cabo a diferentes condiciones experimentales, dando valiosa información para la interpretación de los mecanismos propuestos.

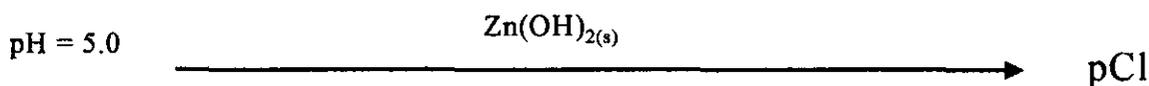
IV.B.4 Diagrama de Existencia Predominio a pH constante

Un punto importante es que cuando se lleva a cabo la labor experimental para depositar zinc, estas se realizan a pH constante de 5.0, por lo que es recomendable la construcción de un diagrama DEP a pH cte., y en función de la concentración de cloruros y de zinc.

Un DEP a pH de 5.0 se construye haciendo un corte a $\text{pH} = 5.0$ en el DZP mostrado anteriormente (fig. IV.B.1), esto da como resultado un diagrama unidimensional con amortiguamiento ($\text{pH} = 5.0$)



Y considerando el diagrama unidimensional siguiente para las especies insolubles:



El diagrama se obtiene graficando pZn vs pCl, este diagrama es mostrado en la figura IV.B.4. En el diagrama las líneas verticales punteadas representan la zona de predominio de las especies solubles, mientras que la línea sólida representa la línea de solubilidad, por lo que por debajo de esta línea se encuentran las especies insolubles y por arriba se encuentran las especies solubles. Este diagrama permite determinar la especie del cloro-complejo de zinc predominante a diferentes concentraciones de zinc y de cloruro. Considerando los intervalos de concentraciones tanto de zinc como de cloruros, se puede decir que la especie predominante en todo el intervalo de concentraciones considerado en este trabajo y a las condiciones experimentales, es la especie ZnCl₄²⁻

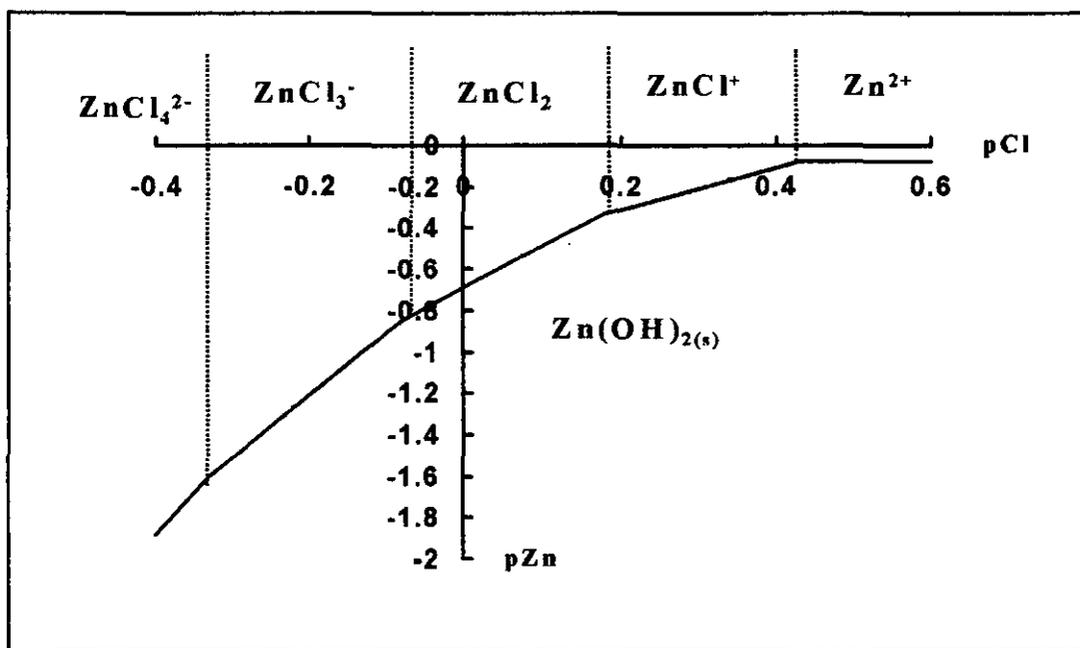
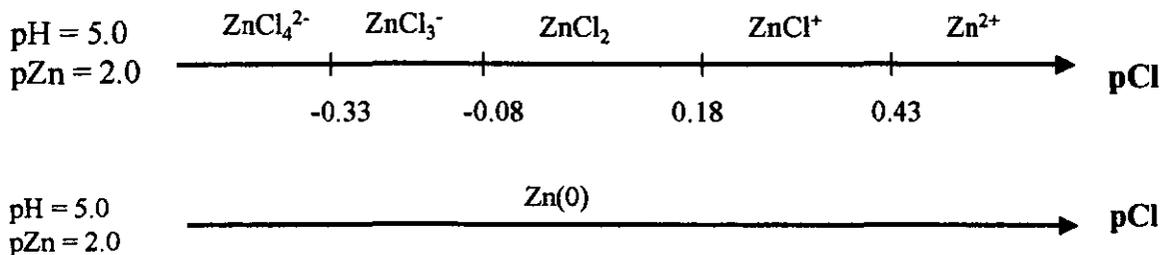


Fig. IV.B.4: DEP para el sistema Zn(II)/Cl/H₂O a pH = 5.0

IV.B.5 Diagrama tipo Pourbaix (a doble amortiguamiento)

A partir del DEP de la sección anterior, se construye un diagrama tipo Pourbaix a doble amortiguamiento (pZn = 2.0 y pH = 5.0), En este diagrama se grafica el potencial formal aparente en función de la concentración de cloruros. Del diagrama anterior se obtiene un diagrama unidimensional a doble amortiguamiento:



Considerando los equilibrios representativos en las diferentes zonas de predominio, se obtiene el diagrama tipo Pourbaix mostrado en la figura IV.B.5. En este diagrama las líneas verticales indican la zona de predominio de los cloro-complejos de zinc, la línea continua indica el equilibrio oxido-reducción del sistema Zn(II)/Zn(0), como se puede observar a la concentración de cloruros considerada, la especie de zinc que es reducida, es el cloro-complejo $ZnCl_4^{2-}$, a todas las concentraciones de zinc consideradas la especie cloro-compleja de zinc es la misma.

Este estudio termodinámico realizado permite proponer que en todo el intervalo de concentraciones, tanto de cloruros como de zinc, y considerando un pH constante de 5, la especie predominante en la solución es el cloro complejo $ZnCl_4^{2-}$, como se tratará con más detalle en las secciones siguientes.

Es importante mencionar que este estudio es realizado para las especies en solución y no necesariamente es lo que ocurre en la interfase metal /solución, ya que pueden ocurrir fenómenos adicionales como son: evolución de hidrógeno e incremento del pH interfacial.

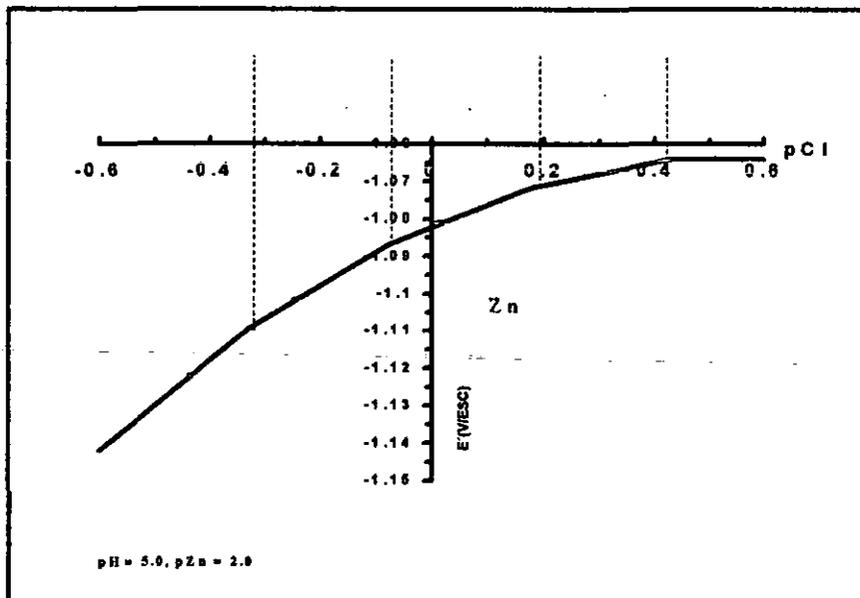


Fig. IV.B.5: Diagrama tipo Pourbaix para el sistema Zn(II)/Zn(0) a doble amortiguamiento ($pZn = 2.0$ y $pH = 5.0$)

Nota: En el anexo II se presentan los fundamentos teóricos para la construcción de los diagramas, así como los valores de las constantes de formación utilizadas para su construcción.

A pesar de que el ácido bórico es un componente indispensable en los baños electrolíticos, no se realiza un estudio termodinámico de las especies complejas ácido bórico-zinc, ya que no existen datos reportados en la literatura.

IV.C Influencia de la concentración de $ZnCl_2$ sobre el mecanismo de nucleación de Zinc

El electrodeposición de metales es un fenómeno complejo influenciado por un gran número de factores que modifican las velocidades de nucleación y crecimiento de los cristales, así como los factores cinéticos del proceso de electrodeposición.

La eficiencia protectora de los recubrimientos depende de diversos factores como son: morfología, empaquetamiento, espesor, composición, etc. cada uno de ellos es fuertemente influenciado por la composición del baño electrolítico. Uno de los parámetros importantes durante el control del baño es la concentración del ión metálico a depositar, ya que una disminución de éste provoca diversos problemas de operación, como son: alto sobre-voltaje, baja eficiencia y depósitos de mala calidad.

En esta sección se estudia la influencia de la concentración de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) en el baño electrolítico, sobre el proceso de nucleación en condiciones de concentración cercanas a las empleadas en los procesos industriales de electrodeposición de zinc. El estudio electroquímico fue realizado usando voltamperometría lineal y transitorios corriente-tiempo (cronoamperometría). El coeficiente de transferencia de carga, así como la densidad de corriente de intercambio y el potencial formal para la reducción de zinc, fueron evaluados a partir de los resultados experimentales. Asimismo, el proceso de nucleación fue analizado por comparación de los transitorios con modelos de gráficos adimensionales para nucleación instantánea y progresiva en tres dimensiones (3D).

En esta parte del trabajo se utilizó como sustrato un electrodo de carbón vítreo, principalmente con el propósito de estudiar el mecanismo de nucleación del zinc sin la interferencia de la evolución de hidrógeno.

Los resultados muestran que el proceso de nucleación y la densidad de número de sitios activos dependen de la concentración de $ZnCl_2$. Asimismo el análisis de la morfología de los depósitos por SEM, muestra un cambio de la morfología en función de la concentración, obteniendo depósitos más compactos a concentraciones de 0.4 M de $ZnCl_2$. Por otro lado, la evaluación de la resistencia a la corrosión pone de manifiesto la influencia del proceso de nucleación sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc.

Experimental

Para el estudio del efecto de la concentración de $ZnCl_2$ sobre el comportamiento electroquímico del baño electrolítico, se utilizaron soluciones de $ZnCl_2$ a diferentes concentraciones: 0, 0.01, 0.2, 0.4, 0.6 M en 2.8 M de KCl y 0.34M H_3BO_3 , pH = 5.0 ajustado con HCl. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo, un electrodo saturado de calomel, como referencia y como contra electrodo un alambre de platino. Las condiciones y el dispositivo experimental es como se describe en el anexo 1.

Para las pruebas de corrosión y análisis de la morfología se utilizó como sustrato electrodos de acero AISI 1080 de 1 cm² de área geométrica.

IV.C.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de -1.7 a 0.5 IV/ESC a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre un electrodo de carbón vítreo (C.V.) ($A = 0.07\text{cm}^2$). La figura IV.C.1 muestra el comportamiento típico obtenido por voltamperometría. Se observa que el proceso de reducción ocurre en un solo paso (pico I_c) asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0) . Este pico es desplazado a potenciales más anódicos al incrementar la concentración de ZnCl_2 en la solución. Asimismo, el barrido anódico muestra que en todos los casos sólo se observa un pico de oxidación, el cual es desplazado hacia potenciales más positivos al incrementar la concentración. Un sobre-cruce entre el barrido anódico y el barrido catódico también es observado, este sobre-cruce es característico de procesos de nucleación [19].

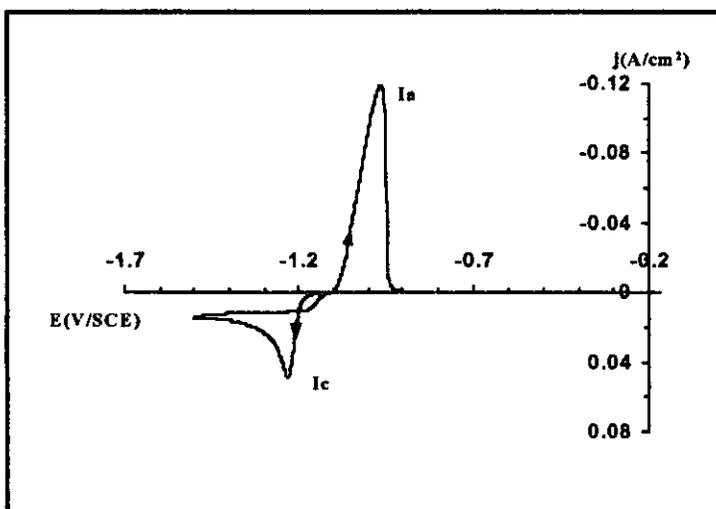


Fig. IV.C.1: IVoltamperograma típico obtenido sobre un electrodo de CIV, a partir de una solución de ZnCl_2 . $IV = 30\text{ mIV/s}$

El estudio del comportamiento del pico I_c , asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0) , muestra un incremento lineal de la densidad de corriente pico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, (j_{pc}) vs ($v^{1/2}$) (fig. IV.C.2)

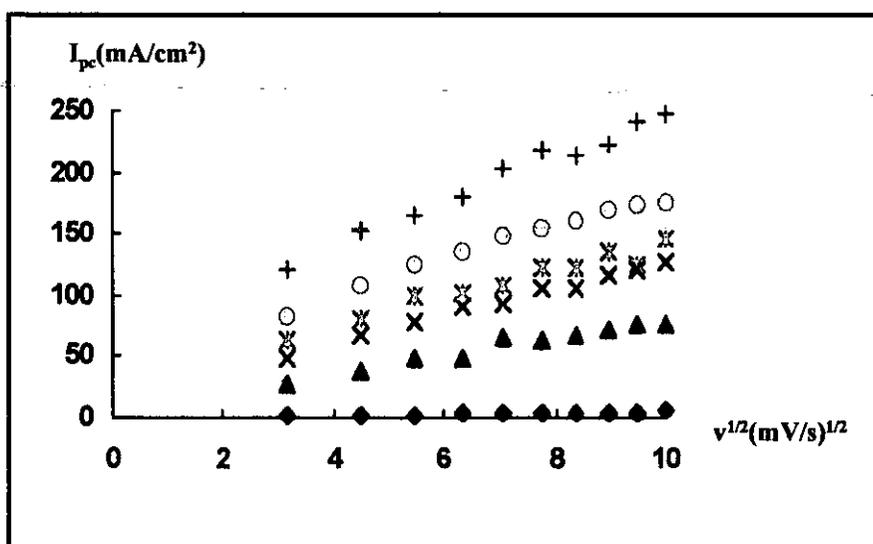


Fig. IV.C.2: IVariación de j_{pc} en función de la IVelocidad de barrido ($IV^{1/2}$) a diferentes concentraciones de ZnCl_2 . \blacklozenge) 0.01, \blacktriangle) 0.1, \times) 0.2, $*$) 0.3, \circ) 0.4 y $+$) 0.6 Mol/L

Cuando la densidad de corriente es extrapolada a $v^{1/2} = 0$ se observa que la ordenada al origen es diferente de cero y se incrementa cuando la concentración de $ZnCl_2$ es incrementada. Este resultado indica que un proceso adicional ocurre cuando se incrementa la concentración, este puede ser atribuido al fenómeno de nucleación involucrado, ya que el crecimiento de una nueva fase modifica la difusión de las especies, comportamientos similares han sido observados por G.J. Hills et al. durante el depósito de plata a partir de sales fundidas [19]. Por otra parte, se observa un cambio de pendiente en las gráficas por lo que es posible la presencia de un proceso asociado.

IV.C.1.a Inversiones de Potencial

El comportamiento del potencial de sobre-cruce (E_{co}) fue estudiado con el propósito de establecer el tipo de control cinético durante el crecimiento de los núcleos. Para este estudio, el potencial de inversión (E_λ) fue fijado al pie del pico de reducción ($E_\lambda > E_{pc}$). La figura IV.C.3 muestra un voltamperograma obtenido en estas condiciones. Cuando $E_\lambda > E_{pc}$ el número de núcleos formados puede ser restringido y el proceso de depósito en este intervalo de potencial no es controlado por la transferencia de masa.

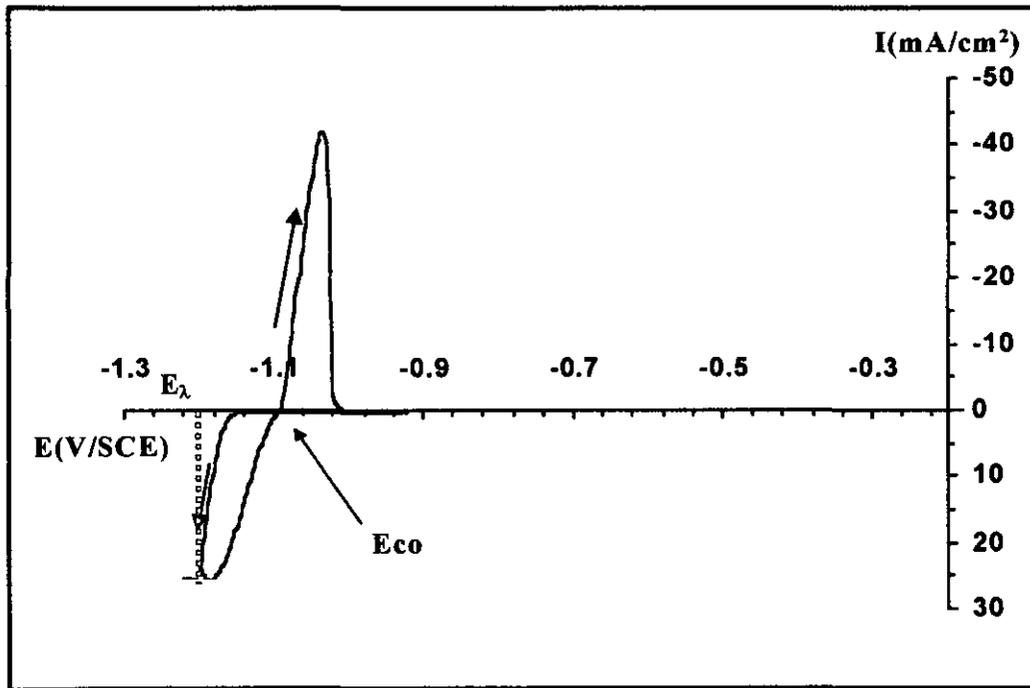


Fig. IV.C.3: Voltamperograma típico, indicando el potencial de sobre-cruce (E_{co}) y el potencial de inversión (E_λ). Obtenido a partir de una solución en presencia de $ZnCl_2$, $v = 30 \text{ mV/s}$

A partir de los resultados obtenidos se puede observar que el potencial de sobre-cruce es independiente del potencial de inversión a las concentraciones consideradas (fig. IV.C.4). A partir de estos resultados y de la teoría de Fletcher [20-21] se concluye que la velocidad de crecimiento de los núcleos es independiente del tiempo de nucleación, en el intervalo de E_λ considerado, por lo tanto, la velocidad de crecimiento de núcleos es controlado por la transferencia de carga y es determinada solo por el potencial impuesto.

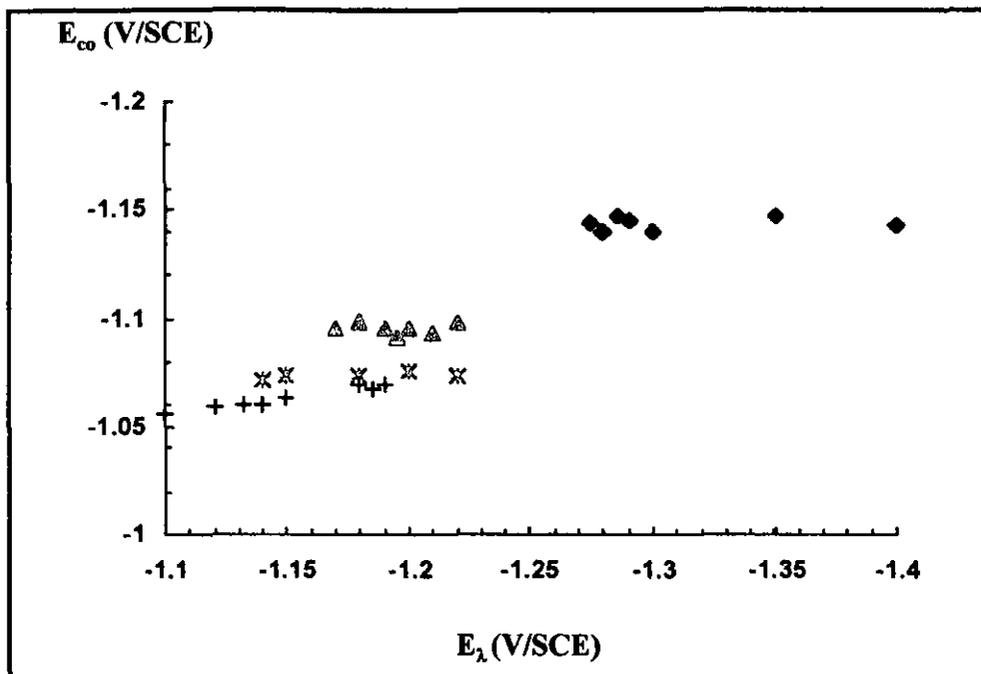
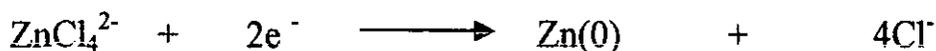


Fig. IV.C.4: Variación de E_{co} en función del potencial de inversión (E_λ) aplicado . A diferentes concentraciones de $ZnCl_2$. +) 0.01, *) 0.2, Δ) 0.2,) 0.3 y \blacklozenge) 0.6 Mol/L

En este caso, E_{co} corresponde al potencial formal del sistema metal/ion metálico ($E_{co} = E^{0'}$) y es desplazado anódicamente cuando la concentración de la especie electroactiva se incrementa. Este comportamiento puede ser predicho por la ecuación de Nernst, obtenida a partir del diagrama tipo Pourbaix (mostrada en la secc. IV.B), para el sistema que involucra a las especies predominantes:



Con un potencial formal dado por la siguiente ecuación:

$$E^{0'}_{ZnCl_4^{2-}/Zn(0)} \text{ (IV/ESC)} = -1.01 - 0.03pZn + 0.12pCl \quad (IV.1)$$

Donde -1.01 es el valor correspondiente al potencial aparente del sistema metal/ion metálico con respecto al electrodo ESC

$E^{0'}_{ZnCl_4^{2-}/Zn(0)}$ representa el potencial formal, en voltios vs ESC. Para el sistema $ZnCl_4^{2-}/Zn(0)$

Los resultados obtenidos para E_{co} son mostrados en la tabla I, el valor experimental de E_{co} es muy similar al obtenido a partir de la ecuación 1. Esto muestra la utilidad de esta técnica para evaluar el potencial formal estándar ($E^{0'}$) del sistema metal / ion metálico.

ZnCl ₂ (mol/L)	E ⁰ ZnCl ₄ ²⁻ /Zn(0) (IV/SCE)	E _{co} (V/SCE)
0.01	-1.124	-1.145
0.05	-1.104	-1.104
0.10	-1.097	-1.095
0.20	-1.091	-1.078
0.30	-1.089	-1.074
0.40	-1.088	-1.070
0.60	-1.089	-1.060

Tabla IV.C.I: Variación de E_{co} a diferentes concentraciones de ZnCl₂

IV.C.1.b Estudio cinético por electrodo de disco rotatorio (RDE)

La técnica voltamperometría con RDE fue usada para caracterizar los parámetros cinéticos para el electrodeposición de zinc.

Para llevar a cabo este estudio se utilizó un disco de C.V. sobre el cual fue previamente depositado una capa de zinc. Una familia típica de curvas de polarización es mostrada en la siguiente figura:

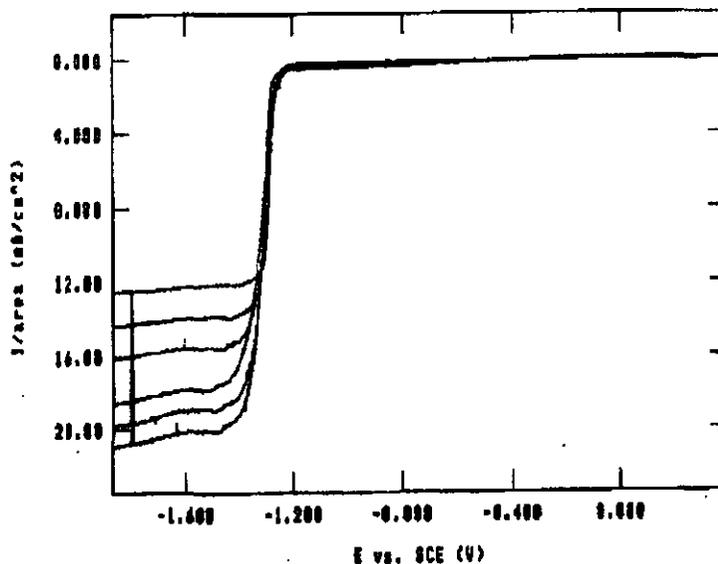


Fig. IV.3.5: Familia de curvas de polarización típicas obtenidas por RDE, a diferentes velocidades de rotación, para la reducción de 0.1M de Zn, en 2.8M KCl + 0.32M H₃BO₃ pH = 5.0, IV = 3 mv/s

Los gráficos de Tafel obtenidos a partir de las curvas de polarización muestran una región restringida al control por transferencia de carga, en el intervalo de potencial de -1.2 a -1.25 V. Una región de control mixto es observada a potenciales más catódicos, en esta región ambos procesos: transferencia de carga y transferencia de masa contribuyen a la corriente total. Sin embargo, la densidad de corriente asociada a la transferencia de carga (j_{ct}) puede ser determinada a partir de la densidad de corriente total utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ct}} + \frac{1}{j_L} \quad (IV.2)$$

Donde j_L es la densidad de corriente límite debido al control de masa y medido en la meseta de los curvas de polarización, cuando la concentración es $0.4M$ o menor. A concentraciones mayores, la meseta no es observada, debido a que la transferencia de masa por migración es más importante en estas concentraciones. La densidad de corriente de intercambio (j_0) y el coeficiente de transferencia de carga (α) puede ser calculada a partir de la ecuación de Tafel siguiente:

$$\log j_{ct} = \log j_0 - \frac{\alpha_v n F}{2.3 RT} \eta \quad (IV.3)$$

La figura IV.C.6 muestra una región lineal donde $\log j_{ct}$ se gráfica contra el sobrepotencial (η) a diferentes concentraciones de $ZnCl_2$. La pendiente para una solución $0.1M$ $ZnCl_2$, es de 131.4 mV/decada que corresponde a un coeficiente de transferencia de carga (α) de 0.22 . a concentraciones mayores, el valor de la pendiente y del coeficiente de transferencia de carga disminuyen.

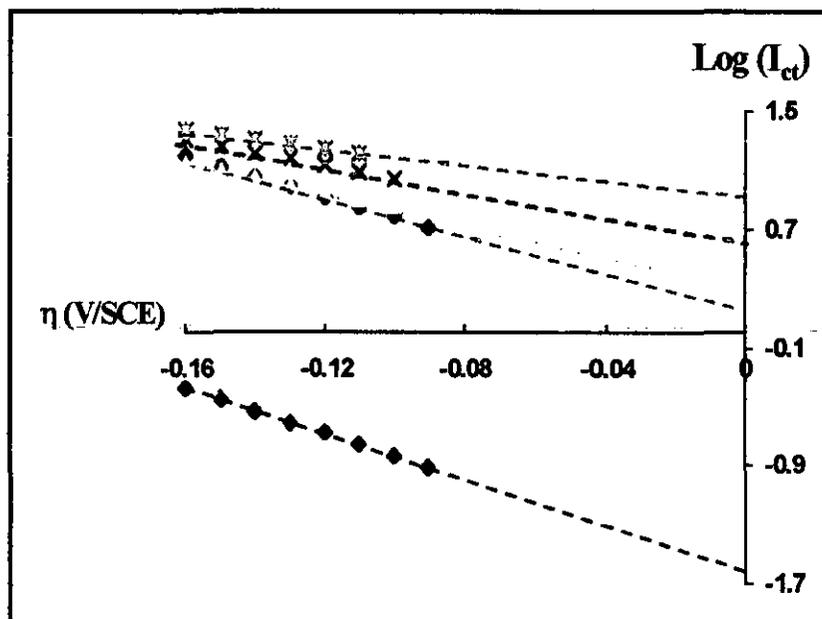


Fig. IV.C.6: Líneas de Tafel para diferentes concentraciones de $ZnCl_2$. \blacklozenge) 0.01 , \blacktriangle) 0.2 , \times) 0.3 y \ast) 0.4 Mol/L

El valor de j_0 se incrementa de 0.36 mA/cm² a 101.2 mA/cm² cuando la concentración de $ZnCl_2$ se incrementa de 0.01 a $0.4M$ (fig. IV.C.7). Por el contrario, el valor del coeficiente de transferencia de carga disminuye de 0.2 a 0.096 cuando la concentración de $ZnCl_2$ se incrementa en el mismo intervalo (fig. IV.C.8). Este comportamiento es asociado a las diferencias en las

características morfológicas de los depósitos como una función de las condiciones de depósito, ya que la reacción electroquímica involucrada en el proceso de electrodeposición es la misma en todas las condiciones consideradas y la morfología de la superficie depende de las condiciones de depósito. Por otro lado, como es de esperarse, la constante de velocidad es incrementada en soluciones más concentradas. En tales condiciones, la cinética de reacción es rápida y es posible obtener mejores eficiencias.

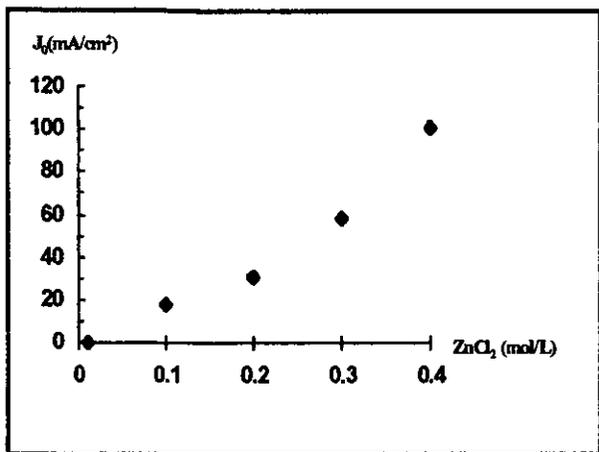


Fig. IV.C.7: Variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) con la concentración de $ZnCl_2$.

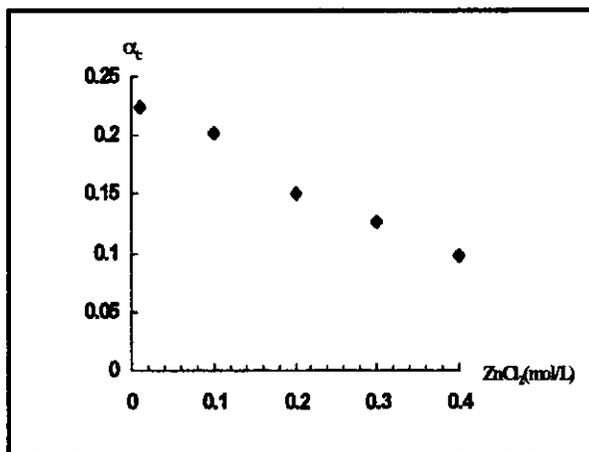


Fig. IV.C.8: Variación de la del coeficiente transferencia de carga α_x con la concentración $ZnCl_2$.

IV.C.2 Estudio por cronoamperometría

El estudio cronoamperométrico fue realizado a 25 °C, en el intervalo de potencial de -1.3 a -1.15 V/ESC y en el intervalo de concentraciones de $ZnCl_2$ estudiado. La figura IV.C.9 muestra una familia típica de transitorios potencioestáticos obtenidos durante el electrodeposición de zinc. Los transitorios tienen el comportamiento característico de procesos de nucleación en tres dimensiones (3D) controlados por difusión [22-25]. En la primera región de los transitorios, un incremento en la densidad de corriente es observado hasta llegar a un máximo. Este comportamiento corresponde al incremento en el área electroactiva y a la estabilización y crecimiento de nuevos núcleos. Posterior al máximo, se observa un decaimiento de la densidad de corriente, indicando un proceso controlado por la transferencia de masa. Un comportamiento similar es observado en todas las concentraciones de $ZnCl_2$ estudiadas.

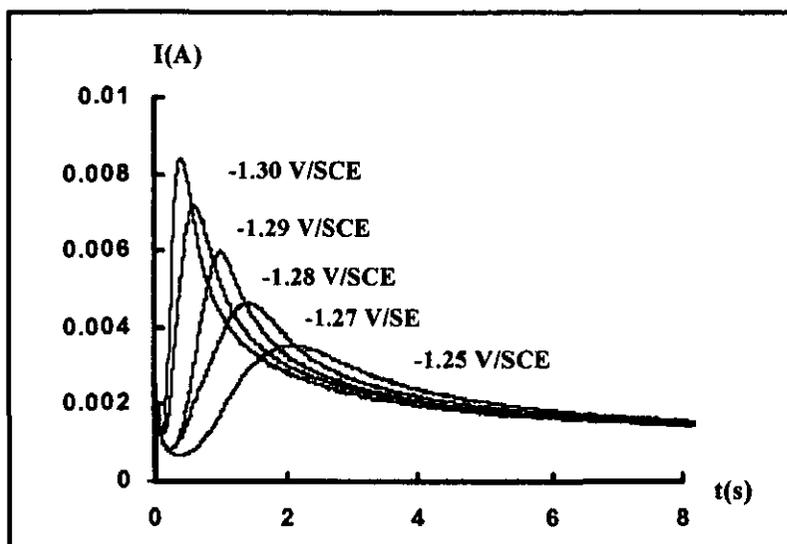


Fig. IV.C.9: Familia típica de transitorios corriente-tiempo, obtenidos a diferentes potenciales durante la reducción de zinc.

IV.C.2.a Determinación del coeficiente de Difusión (D)

El análisis de los transitorios potenciostáticos mostrados en la figura IV.C.9 requiere el conocimiento del coeficiente de difusión de la especie electroactiva. El coeficiente de difusión fue determinado por experimentos independientes usando dos técnicas electroquímicas diferentes: Cronoamperometría en RDE a sobrepotenciales donde se tiene un proceso controlado por difusión y voltamperometría en RDE. El valor del coeficiente de difusión determinado es de $8.4 \pm 0.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, valor muy similar al reportado en la literatura. La evaluación del coeficiente de difusión fue realizada en soluciones concentradas de KCl en el intervalo de 2.82 a 3.6M considerando la concentración total de ZnCl_2 de 0.1M. La constancia en el valor del coeficiente de difusión indica que las condiciones de transferencia de masa son similares a las condiciones antes consideradas.

IV.C.2.b Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Los transitorios potenciostáticos experimentales fueron comparados con las curvas teóricas adimensionales para nucleación instantánea y progresiva [24] (eq. 4 y 5 respectivamente)(Ver cap III.B), con el propósito de determinar el mecanismo de nucleación.

Para nucleación Instantánea:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.9542 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (\text{IV.4})$$

Para nucleación progresiva:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = 1.2254 \left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2 \right] \right\}^2 \quad (\text{IV.5})$$

Donde i_m y t_m son la corriente y el tiempo correspondientes al máximo de cada transitorio (Ver fig. IV.C.8 en cada curva). Los resultados experimentales y las curvas teóricas fueron graficadas con los parámetros adimensionales $(i/i_m)^2$ vs (t/t_m) .

La figura IV.C.10 muestra los gráficos adimensionales obtenidos a potencial constante de -1.2 V/ESC, para diferentes concentraciones de cloruro de zinc. Los resultados teóricos y experimentales para el depósito de zinc a partir de una solución 0.01M ZnCl_2 son mostrados en la figura IV.C.10a. Se observa que los transitorios son descritos por el modelo de nucleación progresiva; La región ascendente de los gráficos es asociada a la formación de una nueva fase sobre la superficie del electrodo. El mismo comportamiento se repite para concentraciones de 0.1 M o menores. Cuando la concentración de ZnCl_2 fue de 0.2 y 0.4M, los resultados experimentales no se ajustan a ninguno de los dos modelos considerados, debido a que probablemente en estas condiciones se tenga otro proceso adicional al 3D controlado por difusión, Fig. IV.C.10b. Finalmente, cuando la concentración fue de 0.6M la parte ascendente de los gráficos experimentales es descrita por el modelo de nucleación instantánea (fig IV.C.10c). A partir de estos resultados, es claro que un incremento en la concentración de cloruro de zinc, induce cambios en el mecanismo de nucleación: de una nucleación progresiva (para concentraciones menores que 0.1M) a un mecanismo de nucleación instantánea (concentración de 0.6M).

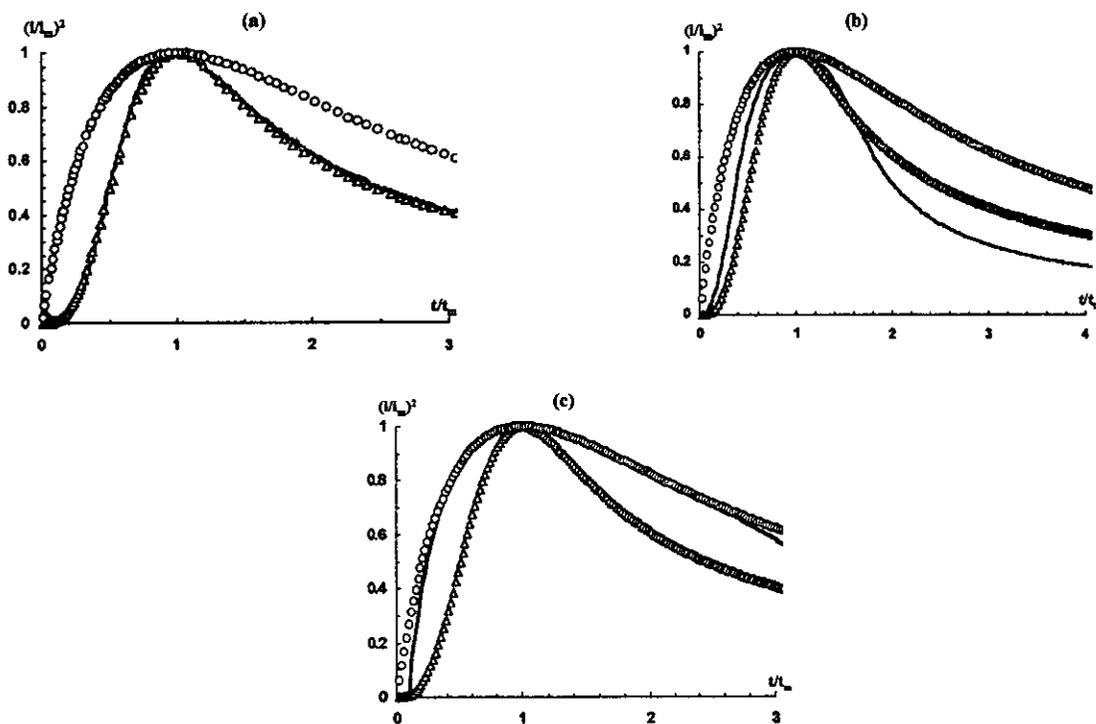


Fig. IV.C.10: Comparación de gráficos adimensionales para nucleación instantánea (○○○), y progresiva (△△△) con los resultados experimentales (—) para diferentes concentraciones de ZnCl_2 . a) 0.1, b) 0.3, c) 0.6 Mol/L

Cuando las curvas experimentales son descritas totalmente por los modelos, El modelo propuesto por Sharifker (Ver cap. III.B) permite estimar el tipo de nucleación y determinar la densidad numérica de sitios activos, utilizando las ecuaciones correspondientes para los modelos de nucleación instantánea y progresiva.

Cuando el proceso no pudo ser clasificado como nucleación instantánea o progresiva, los transitorios potenciostáticos fueron analizados utilizando la rutina computacional (EQ001) propuesta por Serruya et al. [25]. Los resultados obtenidos muestran (fig. IV.C.11) una disminución de la densidad numérica de sitios formados, N_s , conforme la concentración de $ZnCl_2$ es incrementada. Experimentos adicionales mostraron que N_s no es afectado por el incremento de la concentración de iones cloruro, en el intervalo de concentraciones considerado en este trabajo, es decir de 2.8 a 4M. A partir de estos resultados, es posible proponer que N_s disminuye principalmente debido al incremento de la concentración de zinc. En trabajos previos [26-27] hemos determinado que una disminución de N_s involucra un incremento en el tamaño de los núcleos formados, de esta manera, un incremento en la concentración provoca una disminución en la densidad numérica de sitios formados y un incremento en el tamaño de los núcleos.

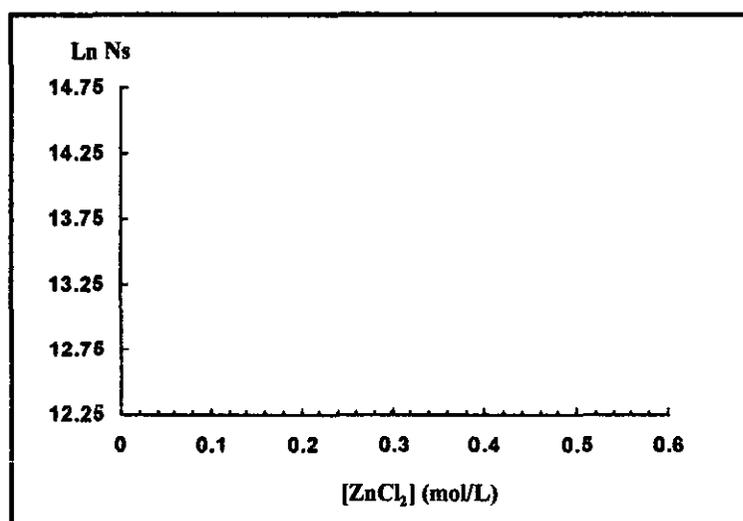


Fig. IV.C.11: Variación de la densidad numérica de sitios activos de nucleación (N_s) en función de la concentración de $ZnCl_2$. $E = -1.3$ V/ESC

Es importante mencionar que las condiciones energéticas para la obtención de N_s , no son exactamente iguales, ya que la variación de la concentración de zinc modifica el sobre-potencial aplicado.

IV.C.3 Caracterización de los depósitos por SEM

La morfología de los depósitos fue examinada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Los depósitos fueron crecidos potenciostáticamente a -1.3 V/ESC durante 20 seg., sobre electrodos de acero AISI 1018. A partir de soluciones 0.01, 0.4 y 0.6M de $ZnCl_2$ en 2.8M de KCl pH = 5.0. Los depósitos obtenidos en estas condiciones tienen una morfología determinada únicamente por el mecanismo de nucleación. El análisis por SEM para los depósitos obtenidos a partir de una solución 0.01M presenta la formación de cristales de diferente tamaño (fig. IV.C.12a). Este comportamiento indica que se trata de una nucleación y crecimiento de cristales de tipo progresivo. El tiempo utilizado en los depósitos corresponde a la parte descendente de los transitorios mostrados anteriormente. Es importante mencionar que la coalescencia de los núcleos no se observa, por lo que hay regiones del sustrato no cubierta. Un depósito más homogéneo es obtenido a partir de una

solución 0.4M $ZnCl_2$, sin embargo, aún se observan pequeñas zonas del sustrato sin recubrir (fig. IV.C.12b). En estas condiciones, el tamaño de grano promedio, medido por SEM, fue de $0.38 \mu m^2$. Para la solución 0.6M de $ZnCl_2$, el depósito crece sin formación de nuevos cristales, por lo que se trata de un mecanismo de nucleación de tipo instantánea. En este caso, un incremento en el tamaño de grano es observado (área promedio = $5.2 \mu m^2$) y los depósitos obtenidos son más homogéneos y brillantes que los obtenidos a partir de soluciones más diluidas (fig. IV.C.12c).

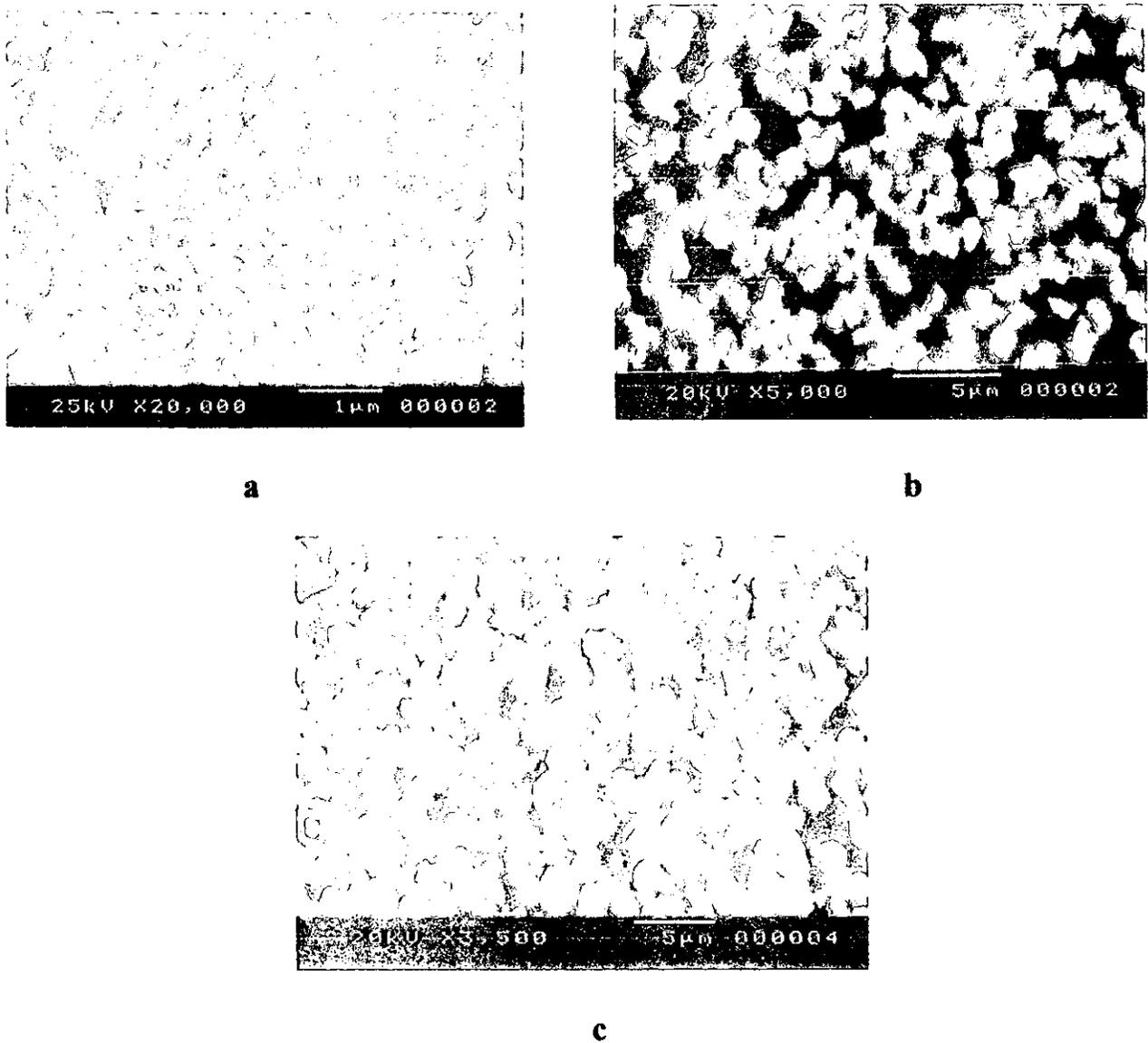


Fig. IV.C.12: Análisis morfológico por SEM, de los recubrimientos obtenidos sobre electrodos de acero AISI 1018, a partir de soluciones de zinc con diferente concentración. A) 0.01, B) 0.4 y C) 0.6 M de $ZnCl_2$ $t = 20$ s. $E = -1.3$ V/ESC

Los cambios observados sobre la morfología de los depósitos confirman los resultados obtenidos a partir de los modelos teóricos utilizados: a concentraciones menores o iguales a 0.1M de $ZnCl_2$, el mecanismo de crecimiento es de tipo progresivo, mientras que a concentraciones mayores de 0.6M el mecanismo de crecimiento es de tipo instantáneo.

El análisis químico realizado por espectroscopia de energía dispersiva (EDX) sobre la superficie de los depósitos obtenidos muestra que los cristales son formados por zinc. La presencia de cloruro es también evidenciada, este cloruro puede ser asociado a la solución ocluida en el depósito; la concentración de cloruro sobre la superficie disminuye significativamente cuando la concentración de zinc se incrementa, en estas condiciones los depósitos son brillantes.

IV.C.4 Pruebas de corrosión por curvas de polarización de los recubrimientos de zinc

Con el propósito de determinar la influencia de la concentración de $ZnCl_2$ en solución, sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc, Se realizaron pruebas de velocidad de corrosión por curvas de polarización. Los depósitos usados para estas pruebas fueron preparados potencioestáticamente a -1.3 V/ESC sobre acero tipo AISI 1018 de 1 cm^2 de área, a partir de soluciones con diferente concentración de $ZnCl_2$. Durante el proceso de depósito la cantidad de carga fue medida con un integrador Tacussel IG6-N, el espesor del depósito calculado fue de $10\text{ }\mu\text{m}$ y medido con un equipo de fluorescencia de rayos X Fisher XUIVM. Posteriormente los depósitos fueron lavados y desengrasados.

La evaluación de la resistencia a la corrosión fue realizada en un ambiente corrosivo, usando una solución 37% de NaCl y burbujeada durante 1hr. con oxígeno ultra puro, antes del barrido de potencial. El mismo procedimiento se realizó antes de cada experimento.

La morfología de los depósitos sobre acero fue analizada por SEM y se observó un comportamiento similar en espesor y tamaño de grano al observado durante el depósito de zinc sobre C.V. Así, para concentraciones menores de 0.1M los depósitos fueron dendríticos y poco adherentes. Para las concentraciones de 0.6M los depósitos fueron homogéneos, adherentes y brillantes.

El comportamiento de la corrosión y del potencial de corrosión fueron determinados conforme a la especificación de la norma ASTM G5 para evaluación de la corrosión por métodos electroquímicos [28]. El barrido de potencial ($IV = 0.166\text{ mV/s}$) fue realizado a partir de un potencial 300 mIV más catódico que el potencial de corrosión E_{cor} en dirección anódica, hasta obtener una corriente anódica de 5 mA. La corriente resultante fue graficada en función del potencial, en escala logarítmica y la parte lineal de la curva fue extrapolada al potencial de corrosión para determinar la corriente de corrosión y la velocidad de corrosión.

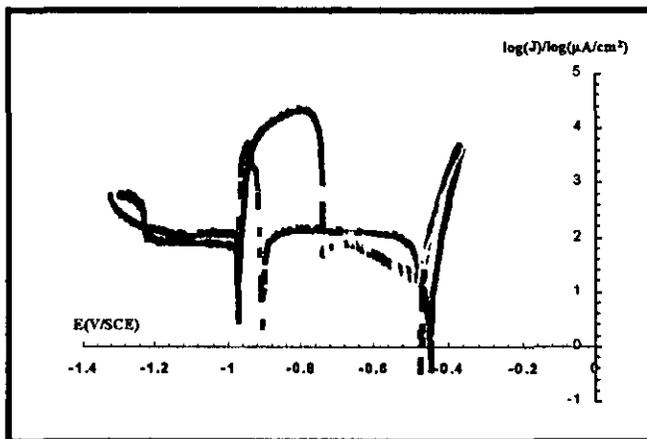


Fig. IV.3.12: Curvas de polarización potenciodinamicas para recubrimientos de zinc sobre acero AISI 1018 a diferentes concentraciones de $ZnCl_2$ en solución. (- -) 0.0, (—) 0.2, (- · -) 0.6 Mol/L

La figura IV.C.13 muestra las curvas de polarización de Tafel obtenidas para el sustrato de acero recubierto con depósitos de zinc obtenidos a diferentes concentraciones de $ZnCl_2$. Las curvas obtenidas muestran el comportamiento típico de acero recubierto con zinc. Cuando la concentración de $ZnCl_2$ fue mayor de que 0.4M, un pico anódico es observado en el intervalo de potenciales de -1.0 a -0.7 V/ESC, este pico es asociado a la formación un film estable con características pasivas de óxido de zinc. A potenciales mas anódicos , en el intervalo de -0.7 a -0.42 IV/ESC una región pasiva es observada, debido al efecto pasivante del film formado. A potenciales más anódicos, se obserIVa la disolución de acero con la correspondiente región transpasiva.

Para concentraciones menores de 0.1M, se observa un comportamiento similar, sin embargo, el pico anódico aparece entre -1.0 y -0.9 V/ESC. Este pico es menos agudo y muestra un área menor indicando que la cantidad de óxido formado es menor que el observado a concentraciones más altas de $ZnCl_2$. Este comportamiento es asociado a la pérdida de depósito, debido a la poca adherencia observada durante el barrido de potencial. Para estos depósitos, la región trans-pasiva es ahora observada entre -0.9 y -0.47 V/ESC. Estos resultados indican que la resistencia del film pasivo es dependiente de las condiciones de depósito para los recubrimientos de zinc.

Cuando los recubrimientos fueron obtenidos a partir de una solución 0.6 M, las curvas de polarización muestran una onda en la parte inicial del barrido (parte catódica), debido a que el potencial impuesto modifica la interface, esto se ve reflejado en los valores observados para el potencial de corrosión.

La tabla II muestra los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los parámetros de corrosión del depósito. La velocidad de corrosión decrece cuando el depósito es obtenido a partir de soluciones con alta concentración de $ZnCl_2$. Las diferencias observadas en la resistencia a la corrosión pueden obedecer a la naturaleza, estructura, tamaño de grano y calidad (adherencia) de los depósitos de zinc, que varía con la concentración de $ZnCl_2$: para las más altas concentraciones de $ZnCl_2$, el mecanismo de nucleación observado es instantáneo, el tamaño de grano es mayor y los depósitos son homogéneos, compactos y adherentes; Para bajas concentraciones de $ZnCl_2$, el mecanismo de nucleación observado fue progresivo y los depósitos fueron dendríticos, porosos y poco adherentes. Asimismo, se observa que la resistencia a la corrosión es relacionada con el mecanismo de nucleación de los films de zinc y los depósitos formados por nucleación progresiva presentan una alta velocidad de corrosión.

$ZnCl_2$ (mol/L)	Espesor (μm)	E_{corr} (V/SCE)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V. C. (mm/año)
0.01	10	-1.03	104.71	1.56
0.10	10	-1.04	39.81	0.59
0.40	10	-1.02	31.62	0.47
0.60	10	-1.00	28.84	0.43

acero : i_{corr} ($\mu A/cm^2$) = 15.85 ; IV.C. (mm/año) = 7.24

Tabla II: Parámetros de corrosión obtenidos a partir de recubrimientos de zinc sobre acero AISI 1018, obtenidos a diferentes concentraciones de $ZnCl_2$.

El potencial de corrosión del acero AISI 1018 en una solución 35% de NaCl es de -0.53V/ESC , cuando el acero es recubierto con zinc, se observa un desplazamiento del potencial de corrosión hasta cerca de -1.06 V/ESC ; este potencial de corrosión es independiente de las condiciones de deposición de zinc. El valor observado para el potencial de corrosión del acero recubierto con depósitos de zinc confirma la capacidad de los recubrimientos de zinc para actuar como una capa protectora efectiva de acero.

IV.C.5 Conclusión

El estudio termodinámico de los cloro-complejos de zinc presentes a las condiciones experimentales (condiciones similares a las utilizadas en los baños comerciales para depósitos de zinc) muestra que la especie predominante es el complejo ZnCl_4^{2-} cuyo potencial formal estándar se desplaza anódicamente al incrementar la concentración de Zn.

Por otro lado, los parámetros cinéticos muestran que la pendiente de Tafel para una solución 0.01M de ZnCl_2 es de -131.4 mV/década , con un coeficiente de transferencia de carga (α_c) de 0.22 . A concentraciones más altas, tanto la pendiente como el coeficiente de transferencia de carga disminuye. La densidad de corriente de intercambio (j_0) se incrementa con la concentración de ZnCl_2 , mostrando la influencia de la concentración sobre los aspectos cinéticos del proceso de depósito.

Cambios en el tipo de nucleación y en la morfología de los depósitos son observados cuando la concentración de ZnCl_2 es incrementada. A concentraciones menores o iguales a 0.1M un proceso de nucleación progresiva es observado, cuando la concentración de ZnCl_2 es mayor de 0.4M se observa un mecanismo de nucleación instantánea. Asimismo, se observa un incremento en el tamaño de grano: de 0.37 a $5.2\ \mu\text{m}^2$ cuando la concentración se incrementa de 0.4 a 0.6M y que podría estar asociada también al incremento en la densidad de corriente de intercambio (j_0).

Los cambios observados en el mecanismo de nucleación y en el tamaño de grano cuando la concentración de ZnCl_2 es incrementada, involucra cambios en la morfología y en las propiedades físicas de los depósitos. Para depósitos obtenidos a concentraciones menores de 0.1M el mecanismo de nucleación es de tipo progresiva y los depósitos son porosos y poco adherentes con alta velocidad de corrosión. Para los depósitos obtenidos a concentraciones mayores de 0.4M se observa una nucleación de tipo instantánea y los depósitos son más homogéneos, brillantes y más resistentes a la corrosión que los obtenidos a bajas concentraciones. Así la mejor concentración de ZnCl_2 para llevar a cabo la obtención de recubrimientos de zinc eficientes para la protección contra la corrosión del acero AISI 1018, fue de 0.6M .

IV.D Influencia de aditivos Polietoxilados sobre la morfología y mecanismo de nucleación de Zinc

El uso de aditivos en soluciones de electrodeposición es extremadamente importante ya que producen efectos importantes sobre el crecimiento y morfología de los depósitos obtenidos. El efecto de la presencia de aditivos es reflejado en las propiedades físicas y mecánicas de los electrodepositos, por ejemplo, tamaño de grano, brillo y composición química. Se considera que los aditivos se utilizan frecuentemente para incrementar la tendencia de los iones metálicos a formar complejos, así como para incrementar la polarización de activación por bloqueo de los sitios activos libres presentes en la superficie de los sustratos [29-31].

Los aditivos son generalmente compuestos poliméricos orgánicos de alto peso molecular o bien compuestos que pueden formar sustancias coloidales. Se ha probado que cuando se utilizan moléculas pequeñas o iones simples no se obtienen resultados efectivos [32].

Su influencia sobre el mecanismo de nucleación y crecimiento de los primeros cristales y sobre las características morfológicas de los depósitos, no es bien conocida y raramente es estudiada. Stoychev y Rashkov [33] establecieron que la adición de aditivos polietoxilados en electrolitos de ácido sulfúrico incrementa el sobre-potencial de electrodeposición de cobre; similares resultados han sido repostados por Aragón et al. [34] para el electrodeposición de estaño. Por otro lado, estudios sobre las propiedades de adsorción de estos aditivos, han mostrado que estos compuestos son adsorbidos solo parcialmente [35]. Estudios por microscopía de efecto túnel (STM) sobre el depósito a subpotenciales de cobre sobre platino en presencia de compuestos polietoxilados [36], muestra que las capas adsorbidas no son formadas por un solo mecanismo de crecimiento sino por un mecanismo que involucra la formación de varias capas.

En esta sección se estudia la influencia de aditivos polietoxilados de diferente peso molecular, sobre el mecanismo de depósito de zinc a partir de baños electrolíticos ácidos concentrados en cloruros. Los aditivos estudiados fueron: Polietilenglicol (PEG) de diferente peso molecular (400, 8000 y 20000 g/mol), el etilenglicol también fue estudiado. Como sustrato se utilizó un electrodo de platino. Las concentraciones utilizadas en esta sección son similares a las empleadas a nivel industrial para recubrimientos de este tipo [37].

Los estudios electroquímicos fueron realizados utilizando las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría (transitorios corriente-tiempo). Asimismo, se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada a Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDX), para el estudio de la morfología y composición de los depósitos.

Experimental

Las concentraciones utilizadas se encuentran en el intervalo utilizado comúnmente en la industria. Como electrodo de trabajo, se utilizó un disco de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica.

El zinc fue depositado por vía electroquímica a partir de una solución 0.6M de ZnCl_2 en 2.8M de KCl y 0.32M de H_3BO_3 . El ácido bórico es utilizado como amortiguador de pH para prevenir el incremento de pH interfacial, diversos autores [38-41] asumen que el ácido bórico es adsorbido sobre la superficie del sustrato, inhibiendo el crecimiento del depósito. Asimismo, el ácido bórico es utilizado para que el sobre-potencial de reducción de protones se haga más negativo.

La composición de las soluciones experimentales son listadas en la tabla I. El pH de la solución fue ajustado a 5.0 con HCl con.

Solución	Composición de las soluciones
No. 1	0.6 M ZnCl ₂ + 2.8 M KCl + 0.32 M H ₃ BO ₃ (solución base)
No. 2	No. 1 + 5 x 10 ⁻³ M ethyleneglycol (EG)
No. 3	No. 1 + 5 x 10 ⁻³ M polyethyleneglycol 400 (PEG 400)
No. 4	No. 1 + 5 x 10 ⁻³ M polyethyleneglycol 8000 (PEG 8000)
No. 5	No. 1 + 5 x 10 ⁻³ M polyethyleneglycol 20 000 (PEG 20 000)

Tabla IV.D.I: Composición de las soluciones electrolíticas de zinc en presencia de aditivos

IV.D.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potenciales de 0.8 a -1.6 V/ESC. Una mejor reproducibilidad es obtenida cuando el barrido de potencial es realizado en dirección anódica a partir del potencial de circuito abierto.

La figura IV.D.1 muestra los voltamperogramas obtenidos en ausencia y en presencia de aditivos. Durante el barrido catódico sólo un pico de reducción es observado (pico Ic), este pico es asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0). Un pico anódico (Ia) es observado durante el barrido anódico, este pico es asociado a la oxidación de la especie previamente reducida.

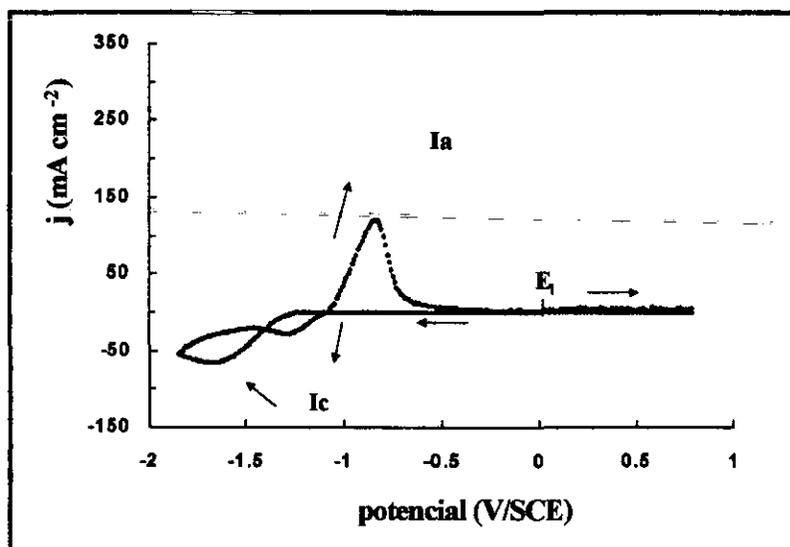


Fig. IV.D.1: Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución de zinc, sobre un electrodo de platino, en presencia de diferentes aditivos: () sin aditivo, (- - -) PEG 400, (·····) PEG 20000 v = 30 mV/s

La respuesta catódica del voltamperograma es típica de procesos de electrodeposición que involucran una nucleación: un sobre-potencial es requerido para formar los primeros núcleos sobre

la superficie del sustrato, observándose un rápido incremento de la densidad de corriente. Cuando la dirección del barrido de potencial es invertido, la densidad de corriente catódica es mayor que la del barrido directo, debido al crecimiento de los núcleos formados, este comportamiento produce la presencia de un punto de sobre-cruce entre el barrido catódico y el barrido anódico, típico de procesos de nucleación [20-21]. Un comportamiento similar es observado en presencia de los aditivos considerados. Adicionalmente, cuando el peso molecular del aditivo se incrementa, el potencial de pico catódico (E_{pc}) se desplaza hacia potenciales más negativos y la densidad de corriente asociada al proceso de reducción disminuye.

Los resultados del estudio para la variación de la densidad de corriente (j_{pc}) del pico catódico, como una función de la velocidad de barrido (v) son mostrados en la figura IV.D.2. Se observa que j_{pc} se incrementa linealmente con $v^{1/2}$, indicando de esta manera que el proceso de reducción es controlado por la transferencia de masa [42]. Se observa que la intersección con el eje x es diferente de cero, con un valor positivo, este comportamiento es típico de procesos que involucran depósito de metales [22]. Asimismo, se observa una disminución de j_{pc} al incrementar el peso molecular del aditivo. Este resultado es atribuido a una disminución en la superficie activa del electrodo, debido a la adsorción del aditivo sobre la superficie del sustrato.

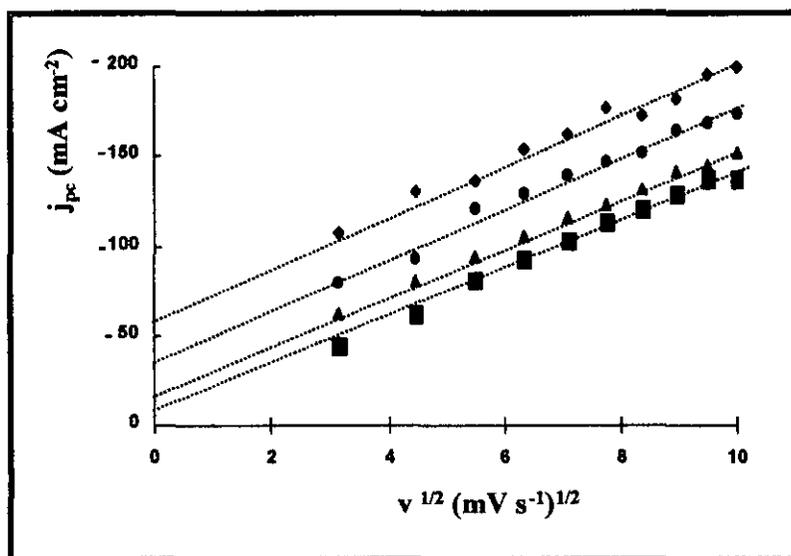


Fig. IV.D.2: Variación de j_{pc} en función de la velocidad de barrido, en presencia de diferentes aditivos. ■) PEG 20000, ▲) PEG 8000, ●) Etilenglicol, ◆) sin aditivo.

V.D.1.a Inversiones de Potencial

Para determinar el tipo de control cinético involucrado durante el crecimiento de los primeros cristales se realizó un estudio por voltamperometría con inversiones de potencial (E_λ).

El estudio fue limitado en el intervalo de potencial correspondiente al pie del pico de reducción observado. Cuando E_λ es localizado al pie del pico de reducción, el número de núcleos formado puede ser limitado, es decir, que no se dejan crecer nuevos núcleos, y el proceso de depósito no es controlado por difusión. La figura IV.D.3 muestra un voltamperograma obtenido en estas condiciones.

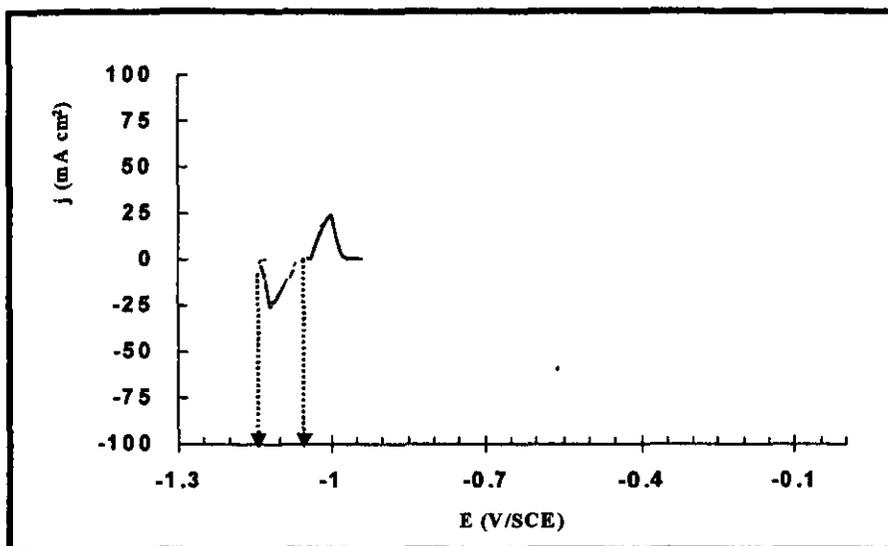


Fig. IV.D.3: Voltamperograma típico, mostrando el potencial de sobrecruce (E_{co}) y el potencial de inversión (E_{λ}), $v = 30 \text{ mV/s}$

En el intervalo de potenciales estudiado se observa un sobre-cruce, cuyo valor es independiente de E_{λ} . Cuando E_{co} es independiente de E_{λ} , es posible decir que la velocidad de crecimiento de los núcleos esta controlada por la transferencia de carga [20-21] en estos casos el E_{co} , esta asociado al potencial formal del sistema. El valor de E_{co} no es afectado por la presencia de aditivos, por lo que se puede decir que E_{co} corresponde al potencial formal (E') para el sistema metal/ion metálico en todos los casos.

Aditivo	$E_p(\text{V/SCE})$	$E_{co}(\text{V/SCE})$	$\eta(\text{V/SCE})$
Sin aditivo	-1.245	-1.068	-0.177
Etilenglicol	-1.289	-1.068	-0.221
PEG 400	-1.305	-1.072	-0.233
PEG 8000	-1.332	-1.070	-0.262
PEG 20000	-1.690	-1.070	-0.620

Tabla IV.D.II: Variación del potencial de sobrecruce (E_{co}) y del sobre-potencial (η) de depósito de zinc obtenido a partir de una solución $0.6\text{M ZnCl}_2 + 2.8 \text{MKCL} + 0.32\text{M H}_3\text{BO}_3$ con aditivo $5 \times 10^{-3} \text{M}$

La tabla II presenta el valor promedio de E_{co} en presencia de los diferentes aditivos. El valor observado es de -1.07 V/ESC (en todos los casos considerados) considerando el error experimental, E_{co} puede ser asumido como constante y su valor es muy cercano al potencial termodinámico ($E^{0'}_{\text{ZnCl}_4^{2-}/\text{Zn}(0)} = -1.09 \text{ V/ESC}$) calculado en estas condiciones a partir del estudio termodinámico (ver IV.B). A partir de estos resultados es posible concluir que no existen en solución, especies complejadas predominantes entre el aditivo y el zinc, por lo que el proceso de reducción de zinc involucra únicamente a la especie cloro-complejo ZnCl_4^{2-} , como era de esperarse, a partir de las altas concentraciones de cloruro presentes en la solución ($>2.8\text{M}$), lo que origina complejos de zinc-cloruro muy estables. Este hecho muestra también la ausencia de complejos de Zn^{2+} con especies químicas provenientes de los boratos.

La tabla II muestra también los valores del sobre-potencial ($\eta = E_p - E_{co}$) observado en la presencia y en ausencia de aditivo para el electrodeposición de zinc. El valor absoluto del sobre-potencial se incrementa cuando el peso molecular del aditivo es incrementado. Este resultado sugiere que el aditivo actúa formando una barrera en la proximidad de la superficie del electrodo, con un efecto de bloqueo durante el proceso de electrodeposición, esto provoca que se requiera una energía adicional para la descarga del ion metálico, que es más evidente cuando el peso molecular del aditivo se incrementa. A partir de estos resultados, es posible concluir que la presencia de aditivos polietoxilados incrementa el sobre-potencial y disminuye la densidad de corriente en el pico catódico.

IV.D.2 Estudio por cronoamperometría

El estudio cronoamperométrico fue realizado en el intervalo de potencial de -1.2 a -1.8 V/ESC.

La figura IV.D.4 muestra el comportamiento típico de los transitorios potencioestáticos obtenidos durante el electrodeposición de zinc con de cada una de las soluciones consideradas en este trabajo. Los transitorios mostrados fueron obtenidos al mismo potencial ($E = -1.3$ V/ESC), a excepción de la solución 5 que requirió un potencial más negativo ($E = -1.5$ V/ESC) para poder observar el máximo de corriente. Los transitorios presentan la forma característica de procesos de nucleación 3D controlados por difusión [22,24-25,43], a excepción de los aditivos PEG 8000 y PEG 20000 donde se observa la presencia de un tiempo de inducción. Se observa que la aparición del máximo de densidad de corriente ocurre a tiempos más largos cuando el peso molecular del aditivo se incrementa. Es importante mencionar que cuando el peso molecular del aditivo se incrementa, una disminución del máximo de densidad de corriente (j_m) es observado. Estos resultados pueden ser atribuidos a la adsorción del aditivo sobre la superficie del electrodo, ya que disminuyen el área activa del sustrato e incrementan el tiempo de inducción requerido para la formación de los núcleos.

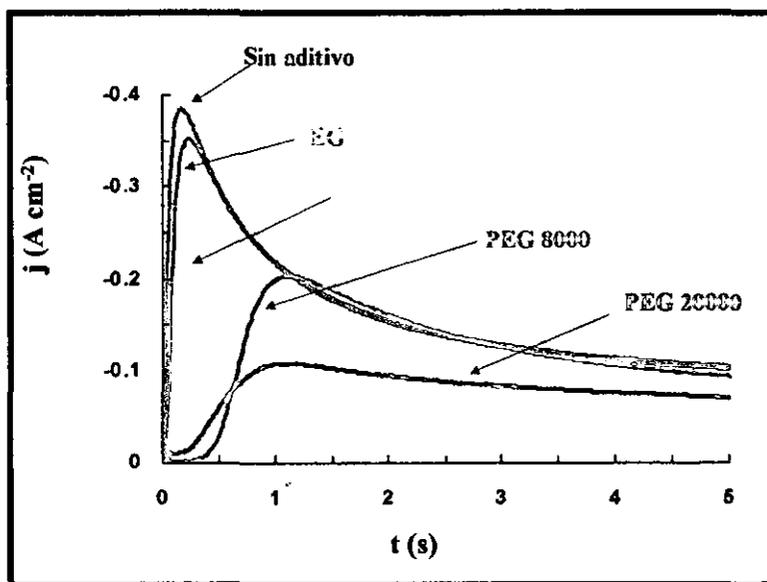


Fig. IV.D.4: Transitorios potencioestáticos obtenidos en presencia de aditivos etoxilados de diferente peso molecular. $E = -1.3$ V/ESC ($E = -1.5$ V/ESC para PEG 20000), Pt

IV.D.2.a Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Con el propósito de identificar el tipo de crecimiento de cristales involucrado, los transitorios potencioestáticos fueron analizados utilizando el modelo de gráficos adimensionales para los dos casos límite de nucleación 3D controlados por difusión: nucleación instantánea y nucleación progresiva. El proceso de nucleación instantánea, corresponde al caso donde la velocidad de formación de núcleos es igual a la velocidad de crecimiento. El proceso de nucleación progresiva al caso donde núcleos nuevos se están formando continuamente, es decir, que la velocidad de crecimiento es mayor que la de formación de los núcleos. El estudio se realiza utilizando los modelos matemáticos propuestos por Scharifker et al. [24] descritos en el cap. III.B.

La figura IV.D.5 muestra los gráficos adimensionales típicos obtenidos en ausencia y presencia de aditivos. Los transitorios fueron corregidos por el término $t' = t - t_0$ [44-46] cuando fueron afectados por el tiempo de inducción. En ausencia de aditivos, un buen ajuste es observado entre los resultados experimentales y el modelo de nucleación instantánea (Fig IV.D.5a) Un comportamiento similar es observado en la parte ascendente de los gráficos, cuando se utilizan etilenglicol y PEG 400 como aditivos.

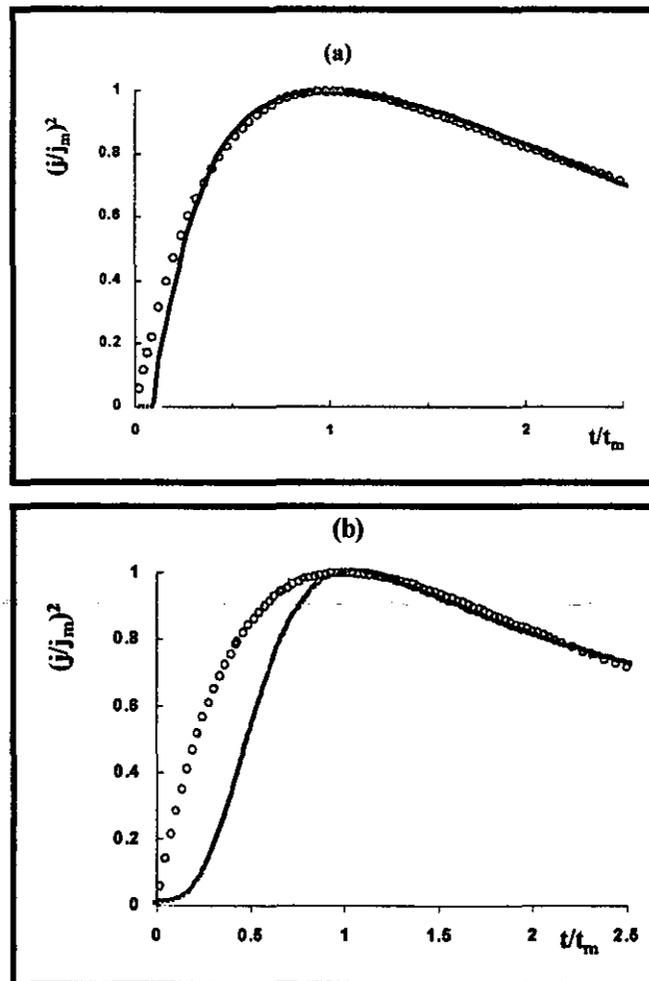


Fig. IV.D.5: Comparación entre los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea (○○○), y progresiva (—), con los resultados experimentales (—), para la depósito de zinc, a partir de una solución 0.6M ZnCl₂ + 2.8 M KCl + 0.32 M H₃BO₃ en ausencia (6a) y presencia (6b, 5x10⁻³ M PEG 8000)

La figura IV.D.5b muestra los gráficos adimensionales típicos obtenidos cuando el PEG 8000 es utilizado como aditivo, en este caso, la parte ascendente de los gráficos se ajusta al modelo de nucleación progresiva, mientras que la parte descendente de los transitorios, posterior al máximo, se ajusta al modelo de nucleación instantánea, indicando una transición en el mecanismo de nucleación. El mismo comportamiento es observado para PEG 20000. Sin embargo, un incremento en el tiempo de inducción (tiempo requerido para la estabilización y crecimiento de los primeros núcleos) es observado cuando el peso molecular se incrementa, indicando de esta manera que el efecto de bloqueo de sitios activos en el sustrato es más importante. La transición entre dos mecanismos de nucleación ha sido observada para otros sistemas donde el proceso de nucleación y crecimiento es controlado por la transferencia de masa [22, 47].

El modelo de gráficos adimensionales permite determinar algunos parámetros del proceso de nucleación, como son: densidad numérica de núcleos formados (N_s) y velocidad de nucleación (AN_0).[43].

IV.D.2.b Coeficientes de Difusión

Los valores del coeficiente de difusión (D_0) utilizados en este estudio fueron evaluados de manera independiente, utilizando la técnica de cronoamperometría en condiciones de estado de difusión (con un disco rotatorio) para cada uno de los aditivos y considerando los cambios inducidos en la viscosidad cinemática de la solución debido a la presencia de aditivo. Los pulsos de potencial aplicado fueron en el intervalo de -1.2 a -1.25 V/ESC, en este intervalo de potencial se observó la formación de curvas estacionarias (j_{lim}). A partir de los transitorios obtenidos a diferentes velocidades de rotación y graficando j_{lim} vs $\omega^{1/2}$ para cada aditivo. Se observa un comportamiento lineal y con ordenada al origen de cero. El coeficiente de difusión fue calculado a partir de la pendiente de esta línea utilizando la ecuación de Levich. Los valores obtenidos son mostrados en la tabla III.

Aditivo	$\nu(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	$D_0 \times 10^6(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$
Sin aditivo	0.00988	8.27
Etilenglicol	0.01005	5.43
PEG 400	0.01018	4.83
PEG 8000	0.01070	4.76
PEG 20000	0.01264	4.59

Tabla IV.D.III: Valores de la viscosidad cinemática y del coeficiente de difusión obtenidos a partir de una solución $0.6\text{M ZnCl}_2 + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ a una concentración fija de aditivo: $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 5.0$

NOTA: La viscosidad fue medida con un viscosímetro de Oswald

Como se puede observar de la tabla III, a pesar de que se hace la corrección de la viscosidad, se observa un cambio importante en los valores del coeficiente de difusión, cuando es obtenido en ausencia y en presencia de PEG. Esto podría ser explicado considerando que el área efectiva del electrodo ha disminuido, lo que mostraría la adsorción del aditivo sobre la superficie del sustrato.

La figura IV.D.6 muestra la variación de la densidad numérica de núcleos formados (N_s), como una función del potencial aplicado para los diferentes aditivos considerados. Se observa un incremento exponencial. Asimismo, al incrementar el peso molecular del aditivo, N_s disminuye, debido al bloqueo de los sitios activos por la adsorción del aditivo. En trabajos previos [26-27] se ha mostrado que la disminución de N_s involucra un incremento en el tamaño de los núcleos formados; de esta manera, la adición de aditivos de polietiloxilados en la solución de electrodeposición produce un incremento en el tamaño de los núcleos, obteniendo depósitos más homogéneos.

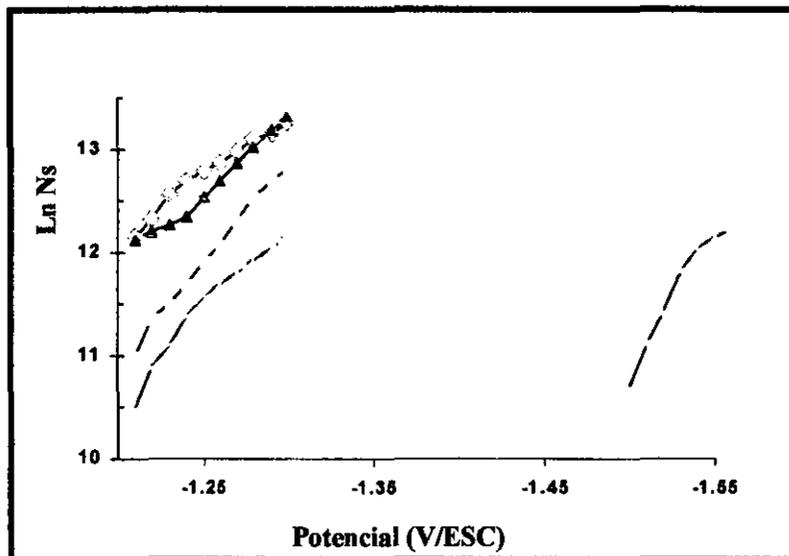


Fig. IV.D.6: Variación de la densidad numérica de sitios activos (N_s) en función del potencial aplicado, obtenidos a partir de una solución 0.6M $ZnCl_2$ + 2.8 M KCl + 0.32 M H_3BO_3 a una concentración fija de aditivo (5×10^{-3} M). \square) sin aditivo, \blacktriangleright) Etilenglicol, \circ) PEG 400, \blacktriangledown) PEG 8000, \blacktriangle) PEG 20000.

IV.D.3 Caracterización de los depósitos por SEM

La morfología de los depósitos fue examinada por SEM. Los depósitos fueron crecidos potencioestáticamente a $-1.3V/ESC$ sobre acero 1018 durante 40 seg., a partir de cada una de las soluciones estudiadas, excepto para la solución 5 que requirió un potencial de $-1.5 V/ESC$ para observar la formación de recubrimiento. El tiempo de depósito seleccionado corresponde a la parte descendente de los transitorios potencioestáticos.

Una importante influencia de los aditivos sobre la morfología de los depósitos es observada. La figura IV.D.7a muestra la morfología de los depósitos obtenidos a partir de la solución 1: El depósito es formado por platos hexagonales, característico de electrodeposiciones de zinc puro [48-49], los cristales son de tamaño similar. La morfología es afectada por la presencia de EG como aditivo, observándose platos hexagonales con una orientación perpendicular a la superficie del electrodo (Fig. IV.D.7b).

En presencia de PEG 400, 8000 y 20000, los depósitos son formados de hojuelas agrupados en nódulos (fig. IV.D.7c, IV.D.7d, IV.D.7e respectivamente). El tamaño de los nódulos se incrementa de 14 a $22 \mu m^2$ cuando el peso molecular del aditivo polietoxilado se incrementa de 400 a 8000, pero disminuye drásticamente cuando se utiliza PEG 20000 como aditivo ($6 \mu m^2$) probablemente debido a que el potencial aplicado no fue lo suficientemente catódico para la estabilización y crecimiento de núcleos más grandes. Cuando el PEG 8000 es utilizado como

aditivo, se observan los nódulos más compactos. Asimismo, cuando se utiliza PEG como aditivo, se observa un recubrimiento parcial del sustrato, debido principalmente a que el tiempo de aplicación del pulso (40 seg) no fue suficiente para un recubrimiento total.

El incremento en el tamaño de los nódulos puede ser explicado por la adsorción del aditivo sobre la superficie del sustrato, bloqueando una fracción de la superficie activa, disminuyendo de esta manera el número de sitios activos para la formación de núcleos, así como la velocidad de nucleación. Un efecto similar al observado en la disminución de la velocidad de nucleación ha sido reportado por Michailova et al. [50-51] para el electrodeposición de cobre en presencia de aditivos orgánicos, utilizados como agentes surfactantes.

El análisis químico por EDX sobre la superficie del recubrimiento, muestra que los cristales están formados por zinc. La presencia de cloruro también es observada y está asociada a la solución ocluida en el depósito.

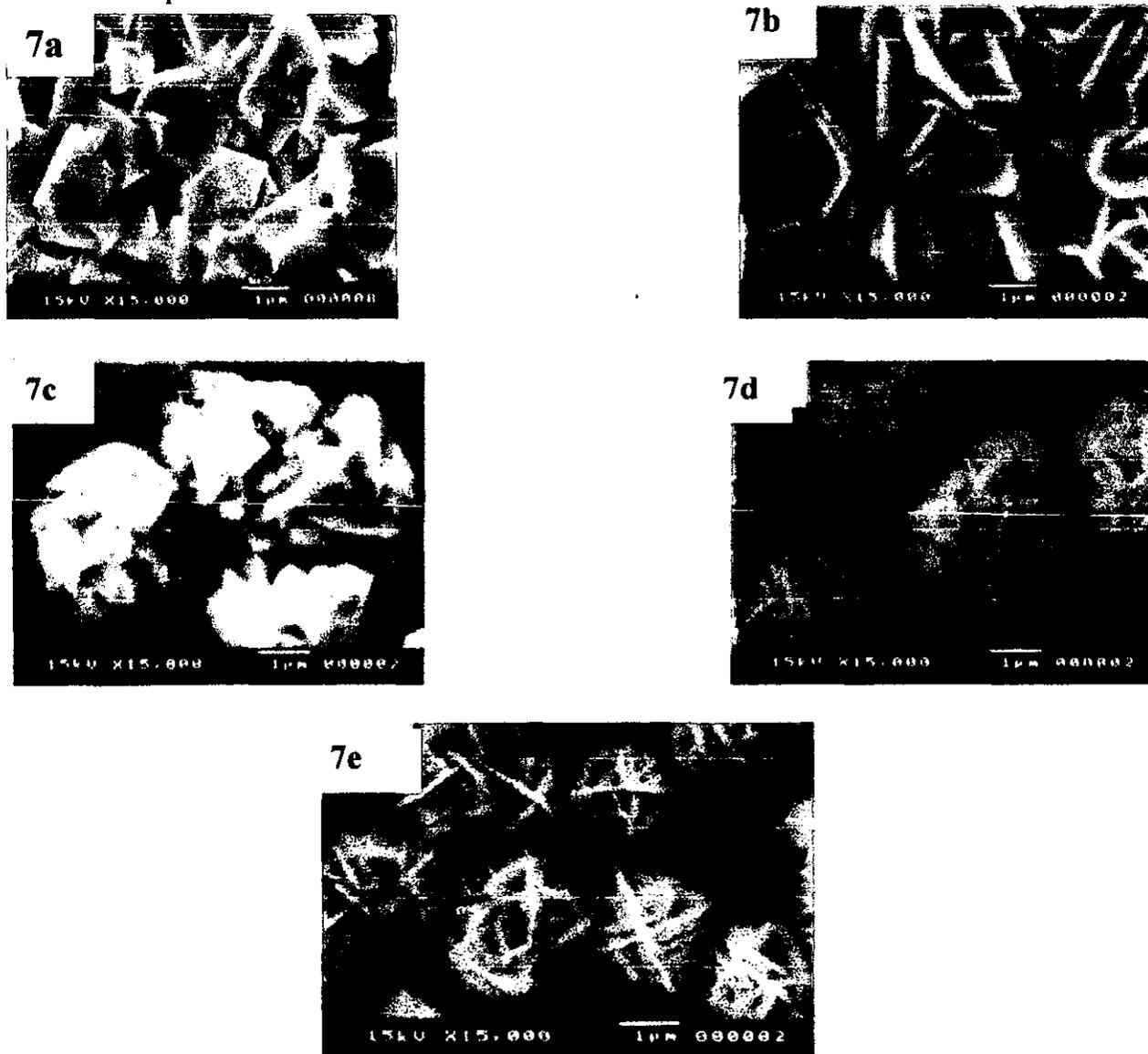


Fig. IV.D.7: Análisis por SEM de los recubrimientos obtenidos a -1.3 V/ESC sobre acero AISI 1018 a partir de una solución $0.6M$ $ZnCl_2$ + 2.8 M KCl + 0.32 M H_3BO_3 a una concentración fija de aditivo (5×10^{-3} M) a) sin aditivo, b) Etilenglicol, c) PEG 400, d) PEG 8000, e) PEG 20000 $t = 40$ seg.

IV.D.4 Pruebas de corrosión por curvas de polarización

Con el propósito de determinar la relación existente entre la presencia de aditivos en la solución, la morfología y la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos a partir de estas soluciones, se realizaron pruebas de corrosión utilizando la técnica de curvas de polarización [28].

Los recubrimientos utilizados en esta prueba fueron preparados potencioestáticamente a -1.3 V/ESC, (excepto para PEG 20000 que requirió un sobre-potencial mayor, $E = -1.5$ V/ESC) sobre placas de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica y fueron obtenidos a partir de soluciones con una concentración fija de aditivo. Durante el proceso de depósito la cantidad de carga fue medida con un integrador, el espesor calculado del recubrimiento fue de $12 \mu\text{m}$ en todos los casos y medido con un equipo de fluorescencia de rayos X Fisher XUVM.

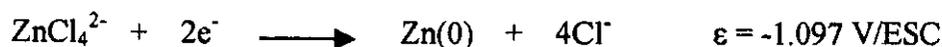
La resistencia a la corrosión fue evaluada conforme a la norma técnica ASTM G5 para métodos electroquímicos. La tabla IV muestra los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los parámetros de corrosión de los depósitos. Se observa que la velocidad de corrosión disminuye considerablemente cuando los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones con aditivo. La menor velocidad de corrosión es obtenida cuando se utilizó PEG 8000 como aditivo. Las diferencias observadas en la velocidad de corrosión pueden ser debidas a la estructura, tamaño de grano y compactación de los recubrimientos y que varían con el peso molecular del aditivo etoxilado. En presencia de aditivo PEG 8000, los cristales observados forman hojuelas que cubren completamente al sustrato, lo que evita que áreas del sustrato queden expuestas al medio corrosivo.

Aditivo	Espesor (μm)	E_{corr} V/SCE	j_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	V.C mm/año
Sin aditivo	12.20	-0.960	23.9	0.36
Etilenglicol	11.90	-0.950	19.7	0.29
PEG 400	11.90	-0.975	18.8	0.28
PEG 8000	11.90	-0.975	2.8	0.04
PEG 20 000	11.85	-0.975	10.7	0.16

Tabla IV.D.IV: Parámetros de corrosión para electrodepositos de zinc sobre acero AISI 1018, obtenidos a partir de una solución $0.6 \text{ M ZnCl}_2 + 2.8 \text{ M KCl} + 0.32 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ en presencia de una concentración fija de aditivo.

IV.D.5 Conclusiones

A partir de los resultados por voltamperometría cíclica es posible proponer que el mecanismo de reducción de zinc a partir de soluciones concentradas en cloruros involucra a la especie ZnCl_4^{2-} que es reducido a $\text{Zn}(0)$, por medio de la siguiente reacción electroquímica:



En las condiciones experimentales estudiadas, las especies químicas no se modifican en la interfase, por la presencia de aditivos polietoxilados: etilenglicol y polietilenglicol 400, 8000 y 20000, debido a que su presencia no cambia las especies predominantes en solución.

Los aditivos son adsorbidos y orientados preferencialmente en la superficie del electrodo, induciendo cambios en los parámetros electroquímicos del proceso de depósito: un incremento en el sobre-potencial de depósito y una disminución en la densidad de corriente pico catódica. Asimismo, el aditivo bloquea parte de la superficie del electrodo, reduciendo el número de sitios activos para la formación de núcleos, disminuyendo de esta manera la velocidad de nucleación. De esta manera el tamaño de grano se incrementa.

Se observa una importante influencia de los aditivos sobre la morfología de los recubrimientos. En ausencia de aditivo, el depósito es formado por platos hexagonales, característico de depósitos de zinc puro. Para los depósitos obtenidos a partir de soluciones conteniendo aditivo, la morfología es de características nodulares durante los primeros estados de depósito. A tiempos largos, los depósitos son compactos y de apariencia metálica. En este sentido, los depósitos más compactos fueron obtenidos cuando se utilizó PEG 8000 como aditivo, observándose una disminución considerable en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de zinc obtenidos en presencia de PEG 8000. Este resultado permite proponer al compuesto PEG 8000 como aditivo para electrodepositos de zinc en medio ácido a base de cloruros.

IV.E Influencia de Polietilenglicol 8000 sobre la morfología y mecanismo de nucleación de Zinc

En la sección anterior se ha mostrado que el PEG 8000 es un compuesto viable para ser utilizado como aditivo en el electrodeposición de zinc a partir de baños ácidos concentrados en cloruros. El propósito de este estudio es determinar de manera más precisa la influencia de Polietilenglicol (PEG) 8000 como agente surfactante sobre el mecanismo de nucleación y depósito de zinc.

Experimental

Con el propósito de evitar la saturación de la interfase electrodo/electrolito y de esta manera, hacer más evidente el efecto del aditivo PEG 8000, se utilizó una sola concentración de $ZnCl_2$ de 0.1M. Asimismo, para un estudio más completo del mecanismo de interacción del aditivo, se utilizó la técnica electroquímica de microbalanza de cristal de cuarzo (EQCM) acoplada a la técnica de voltamperometría lineal, utilizando como electrodo de trabajo un disco de cristal de cuarzo platinado de área geométrica 1.37 cm^2 . (Maxtek).

El estudio del efecto de PEG 8000 sobre el mecanismo de electrodeposición de zinc, fue realizado a partir de un baño de la siguiente composición: 0.1M $ZnCl_2$, 2.8M KCl + 0.32M H_3BO_3 y el aditivo PEG 8000 a diferentes concentraciones. Las concentraciones de PEG estudiadas fueron: 0.0, 0.4, 0.8 y 1.2 g/L. Con el propósito de hacer comparables el estudio por EQCM y el estudio electroquímico, como electrodo de trabajo se utilizó un disco de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica, como contra-electrodo se utilizó un alambre de platino y un electrodo saturado de calomel como referencia. El dispositivo experimental es como el indicado en el anexo 1.

IV.E.1 Estudio por voltamperometría

El intervalo de potenciales utilizado fue de 0.8 a $-1.6V/ESC$, en este intervalo no se observó interferencia de procesos de reducción u oxidación del aditivo y del electrolito soporte.

IV.E.1.a Estudio en ausencia de PEG 8000

En la fig. IV.E.1 se muestra un voltamperograma típico obtenido en ausencia de aditivo a una velocidad de barrido de 30 mV/seg. Durante el barrido catódico se observa únicamente un pico de reducción (I_c), asociado a la reducción de $Zn(II)$ a $Zn(0)$. Únicamente un pico de oxidación (I_a), debido a la oxidación de la especie previamente reducida es observado durante el barrido anódico. En secciones anteriores se ha mostrado que el proceso asociado al pico I_c , es controlado por la transferencia de masa. Asimismo, se observa un sobre-cruce entre el barrido anódico y el barrido catódico característico de procesos de nucleación.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

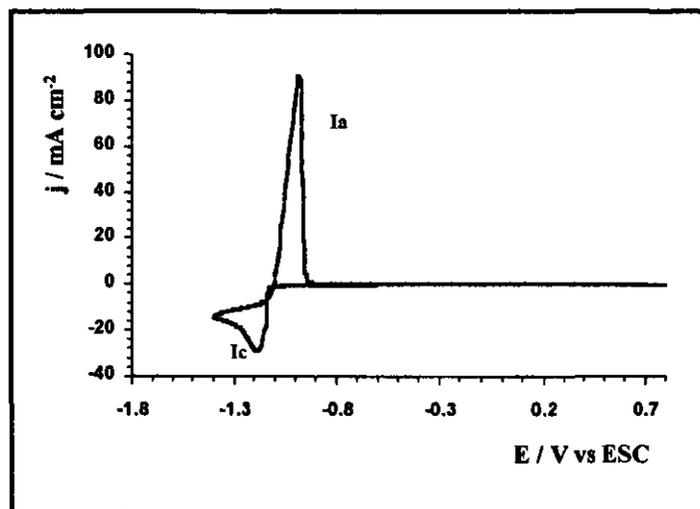


Fig. IV.E.1: Voltamperograma obtenido sobre Pt, a partir de una solución de zinc, en ausencia de aditivo $v = 30 \text{ mV/s}$

El comportamiento del potencial de sobre-cruce (E_{co}) fue estudiado utilizando la técnica de inversiones de potencial (E_λ), al pie del pico de reducción. El valor del potencial de sobre-cruce, así obtenido, es independiente de E_λ , en el intervalo de potenciales considerado, indicando que la formación de núcleos de zinc es un proceso controlado por la transferencia de carga [20-21, 51-54]. E_{co} evaluado de esta manera puede ser asumido como el potencial formal, que involucra al sistema metal/ion metálico. A partir de los resultados experimentales E_{co} , tiene un valor promedio de -1.097 V/ESC , valor muy similar al obtenido a partir del diagrama tipo Pourbaix para el sistema $\text{ZnCl}_4^{2-}/\text{Zn}(0)$ (-1.094 V/ESC). Este resultado permite proponer que el proceso de reducción de zinc en ausencia de aditivo, es a través de la reacción propuesta en el estudio termodinámico.

Una relación de las cargas anódicas (Q_a) y catódicas (Q_c) en función del potencial de inversión (E_λ) es mostrada en la figura IV.E.2. Cuando E_λ se encuentra en el intervalo de -1.1 a -1.13 V/ESC , la relación de cargas es menor a 0.6, indicando de esta manera que en este intervalo de potenciales, el proceso de reducción de zinc es poco eficiente, debido probablemente a reacciones parásitas que pueden ocurrir, como lo es la evolución de hidrógeno. Cuando E_λ fue suficientemente catódico (-1.4 V/ESC) la relación de cargas obtenida fue de 0.9, que significa una eficiencia del proceso de 90%, valor muy aceptable para este tipo de procesos.

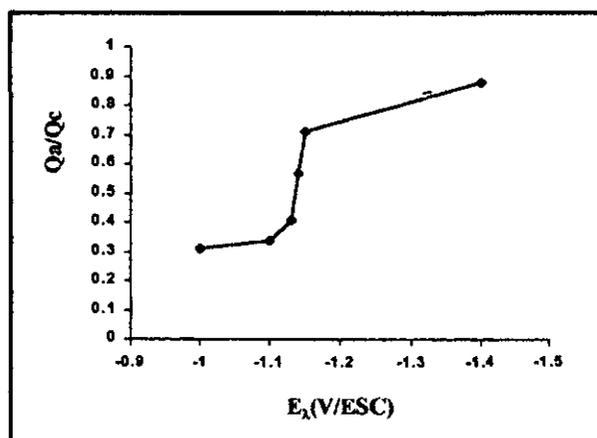


Fig. IV.E.2: Variación de las relación Q_a/Q_c en función del potencial de inversión (E_λ) obtenidos a partir de una solución 0.1M ZnCl_2 en $2.8\text{M KCl} + 0.32\text{M H}_3\text{BO}_3$ $\text{pH} = 5.0$

IV.E.1.b Estudio en presencia de PEG 8000

Un estudio similar fue realizado en presencia de aditivo PEG 8000. La fig. IV.E.3 muestra un voltamperograma típico obtenido a partir de una solución en presencia de aditivo. Durante el barrido catódico, dos picos de reducción son observados: un primer pico (pico A) a -1.15 V/ESC, cuya densidad de corriente pico se incrementa al incrementar la concentración de aditivo. Un segundo pico (pico B) es observado a -1.25 V/ESC, en este caso la densidad de corriente disminuye al incrementar la concentración del aditivo. Es importante mencionar que el pico A es observado a potenciales más anódicos que el observado en ausencia de aditivo, mientras que el pico B es observado a potenciales más catódicos. Asimismo, se observa únicamente un pico de oxidación (pico C), en el intervalo de potenciales estudiado.

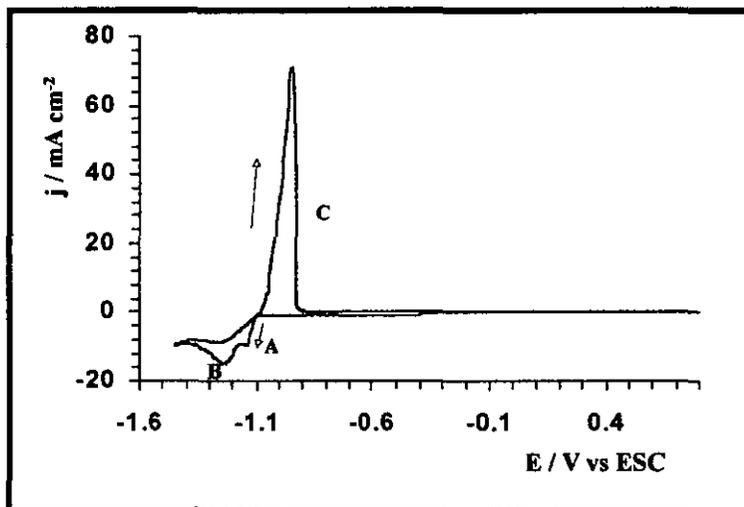


Fig. IV.E.3: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a partir de una solución de zinc, en presencia de aditivo PEG 8000, $\nu = 30$ mV/s

Experimentos adicionales, variando el potencial de inversión (E_λ), en el intervalo de potencial donde los picos A y B se observan, muestran que la intensidad del pico C depende de ambos picos de reducción (Fig. IV.E.4).

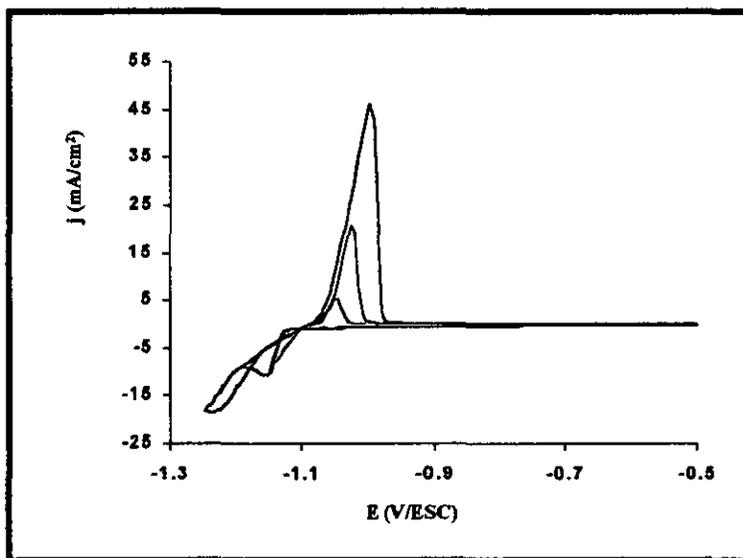


Fig. IV.E.4: Voltamperogramas a diferentes potenciales de inversión : $E_\lambda = -1.25$ V/ESC (—), $E_\lambda = -1.2$ V/ESC (—). $E_\lambda = -1.15$ V/ESC (—), Obtenidos a partir de una solución en presencia de 0.8 g/L PEG 8000

El estudio del potencial de sobre-cruce (E_{co}) fue realizado en el intervalo de potenciales de -1.11 a -1.3 V/ESC. En este intervalo de potenciales, los picos A y B son observados en los voltamperogramas correspondientes a las diferentes concentraciones de aditivo consideradas. Los valores de E_{co} , así obtenidos son independientes de E_{λ} en este intervalo de potencial y tienen un valor promedio de -1.099, -1.097 y -1.097 V/ESC para concentraciones de PEG 8000 de 0.4, 0.8 y 1.2 g/L respectivamente. Este comportamiento es indicativo de que el proceso de nucleación es controlado por la transferencia de carga en todos los casos considerados. El valor de E_{co} obtenido es muy similar al obtenido en ausencia de aditivo ($E^{0'} = -1.097$ V/ESC) y también al calculado a partir del diagrama tipo Pourbaix para el sistema $ZnCl_4^{2-}/Zn(0)$ ($E^{0'}_{ZnCl_4^{2-}/Zn(0)} = -1.094$ V/ESC).

Los resultados anteriores muestran que el proceso de reducción de zinc en presencia de aditivo involucra a la misma especie $ZnCl_4^{2-}$ en ambos picos de reducción. Esta especie de zinc, es la misma que se determinó en ausencia de aditivo, por lo que la presencia de aditivo PEG 8000 no interfiere de manera significativa en la formación de complejos Zn(II)-PEG, debido a que la concentración de cloruros en solución es mucho mayor que la del aditivo.

Los resultados del análisis del sobre-potencial de nucleación ($\eta = E_{pc} - E_{co}$), para los picos A y B, a diferentes concentraciones de aditivo, son mostrados en la tabla I. Cuando la concentración de aditivo es de 0.4 g/L, el pico A no es completamente definido. Sin embargo, un incremento en el sobre-potencial de nucleación para el pico B es observado. Este sobre-potencial es mayor que el observado en ausencia de aditivo.

Cuando la concentración de aditivo es mayor de 0.4g/l, el pico A aparece bien definido en los voltamperogramas, el sobre-potencial determinado para el proceso del pico A es menor que el observado en ausencia de aditivo. De esta manera, en presencia de aditivo, se tienen dos procesos de reducción que involucran a la misma especie y que requieren diferente sobre-potencial.

PEG (g/L)	E_{co} (V vs SCE)	E_A (V vs SCE)	$\eta_A(E_A - E_{co})$	E_B (V vs SCE)	$\eta_B(E_B - E_{co})$
0.4	-1.099	—	—	-1.245	-0.146
0.8	-1.097	-1.154	-0.057	-1.268	-0.171
1.2	-1.097	-1.138	-0.041	-1.234	-0.137
Sin Aditivo : $E_p = -1.185$ $E_{co} = -1.097$ $\eta_{wA} = -0.088$					

Tabla IV.E.I: Variación de los parámetros de depósito de zinc en presencia de PEG 8000

El análisis de la carga asociada al proceso anódico (Q_a) y al proceso catódico (Q_c), así como la relación de cargas Q_a/Q_c , a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo PEG 8000, es mostrada en la tabla II. El estudio fue realizado haciendo barridos de potencial e invirtiendo el sentido del barrido a diferentes valores catódicos (E_{λ}) (como se muestra en la fig. IV.E.4)

E_{λ} V/ESC	Sin PEG 8000			0.4 g/L PEG 8000			0.8 g/L PEG 8000			1.2 g/L PEG 8000		
	Qa μC	Qc μC	Qa/Qc	Qa μC	Qc μC	Qa/Qc	Qa μC	Qc μC	Qa/Qc	Qa μC	Qc μC	Qa/Qc
-1.12	97	248	0.39	87	342	0.25	161	311	0.51	246	569	0.43
-1.14	312	539	0.58	89	346	0.24	160	323	0.49	255	621	0.41
-1.15	664	937	0.70	97	360	0.27	158	378	0.41	268	640	0.41
-1.16	1540	2030	0.75	106	382	0.27	401	637	0.63	273	640	0.42
-1.17	2090	2500	0.83	120	450	0.27	513	753	0.69	542	940	0.58
-1.19				417	824	0.50	705	975	0.72	1360	1850	0.73
-1.22	6650	7530	0.88	2020	2590	0.80	1910	2300	0.83	1810	2490	0.72

Tabla IV.E.II: Variación de la carga catódica (Qc) y carga anódica (Qa) en función del potencial de inversión. Obtenidos durante el estudio electroquímico de la reducción de zinc a partir de una solución con diferentes concentraciones de aditivo PEG 8000.

Quando el barrido de potencial fue invertido en el intervalo de -1.12 a -1.15 V/ESC (donde se observa la formación del pico A), la cantidad de carga anódica, así como la relación de cargas son prácticamente constantes, indicando de esta manera que el proceso observado en el pico A, corresponde a la reducción de una especie adsorbida. Asimismo se observa que Qa es bastante menor que Qc, por lo que se tiene otro proceso que compite con la reducción de especie adsorbida, probablemente se trate de la evolución de hidrógeno, este hecho provoca que las eficiencias observadas en este intervalo de potencial sean bajas. Un comportamiento similar es observado a las diferentes concentraciones de aditivo consideradas, Sin embargo, la carga anódica Qa se incrementa al incrementar la concentración del aditivo.

Quando el barrido de potencial fue realizado a potenciales más catódicos, que corresponden a la formación del pico B, se observa un incremento considerable en la relación de cargas, por lo que el proceso es más eficiente en estas condiciones. Por otra parte, se observa que al incrementar la concentración del aditivo, la relación de cargas disminuye ligeramente.

Estos resultados muestran que la presencia de aditivo PEG 8000 modifica el mecanismo de nucleación de zinc; a partir de un mecanismo de una etapa, en ausencia de aditivo, a un mecanismo en dos etapas, que involucran a la misma especie.

La forma en la que actúa el aditivo PEG 8000 es compleja e involucra procesos adicionales a la adsorción parcial del aditivo sobre la superficie del electrodo. Stoychey et al. [33] han mostrado que los compuestos polietoxilados son capaces de atraer aniones tales como Cl^- , este hecho implicaría que los cloruros adsorbidos sobre la superficie del electrodo fueran atraídos por el PEG, dejando libres sitios de nucleación, donde la especie $ZnCl_4^{2-}$ es adsorbida y se favorece su descargada, requiriendo una menor energía, lo que justificaría el menor sobre-potencial observado en el pico A. Asimismo, el aditivo PEG tiene propiedades surfactantes, por lo que bloquea sitios activos, requiriendo un sobre-potencial mayor para la descarga de zinc, como se observa en el comportamiento del pico B.

De esta manera el PEG 8000 podría actuar de dos maneras; una, liberando sitios activos por atracción de aniones Cl^- adsorbidos sobre la superficie del electrodo, quedando sitios libres y por el otro lado bloqueando sitios activos por adsorción preferencial del aditivo.

IV.E.2 Estudio por microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)

El estudio por EQCM permite seguir la variación de masa producida durante el electrodeposición de zinc. Esta técnica está basada en la relación existente entre la frecuencia de oscilación de cuarzo y la masa depositada sobre éste.

IV.E.2.a Estudio por EQCM en ausencia de PEG 8000

La fig IV.E.5 muestra un voltamperograma lineal (curva a) obtenido y el cambio de masa asociado (curva b). Dos regiones pueden ser observadas; la primera región (recuadro de la figura IV.E.5) aparece entre -0.5 y -1.1 V/ESC. En este intervalo se observa un ligero incremento en la densidad de corriente, esta corriente puede ser asociada a la evolución de hidrógeno ya que se observa el desprendimiento de gas en la superficie del electrodo, así como a la reducción de alguna especie adsorbida sobre una fracción de la superficie del electrodo. La correspondiente ganancia en masa en este intervalo de potencial fue de 0.003 mg (considerando la impedancia acústica y densidad del zinc). El segundo intervalo está comprendido en el intervalo de -1.1 a -1.5 V/ESC y corresponde al intervalo donde se observa el pico I_c del voltamperograma, en este intervalo se lleva a cabo el depósito masivo de zinc. La masa total depositada al final del barrido fue de 0.464 mg.

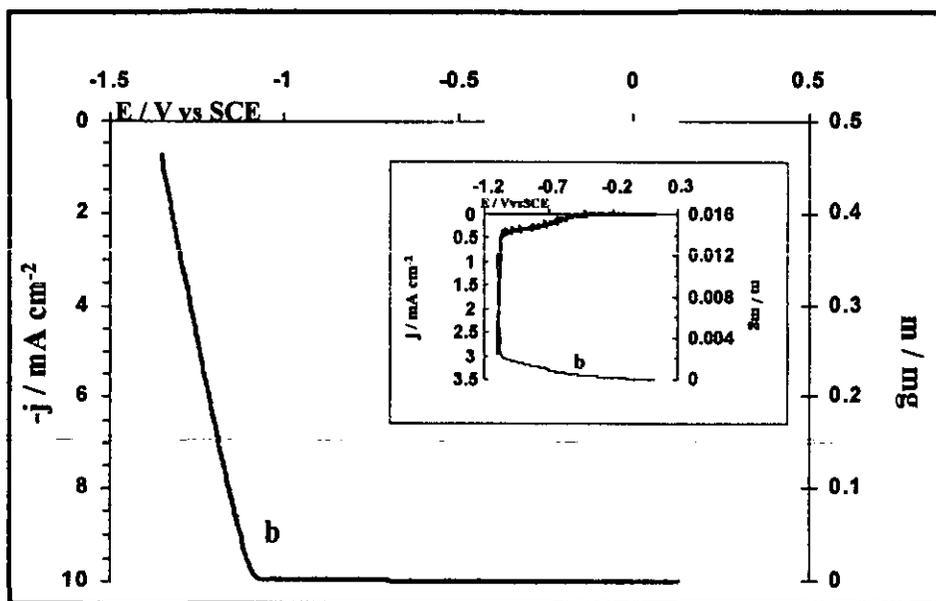


Fig. IV.E.5: Voltamperograma lineal típico (línea a) y el cambio de masa asociado (línea b), durante el depósito de zinc en ausencia de aditivo. $v = 5$ mV/s

IV.E.2.b Estudio por EQCM en presencia de aditivo PEG 8000

La fig. IV.E.6 muestra un voltamperograma lineal típico (curva a) y el cambio de masa asociado (curva b) obtenido a partir de una solución en presencia de aditivo. El voltamperograma presenta tres regiones: de -0.5 a -1.1 V/ESC, se observa un incremento de corriente similar al observado en ausencia de aditivo en el mismo intervalo de potencial. Un comportamiento similar es

observado en la variación de masa en este intervalo de potencial, a las diferentes concentraciones de aditivo (tabla III).

En el recuadro de la fig. IV.E.6 se muestra una segunda región, que corresponde al intervalo de potencial (-1.15 a -1.2 V/ESC) donde el pico A es observado. En este intervalo se observa un incremento de masa. La masa depositada se incrementa cuando la concentración de aditivo es incrementada (ver tabla II), de esta manera, el aditivo favorece la adsorción de especie electroactiva en este intervalo de potencial. En la tercera región (-1.21 a -1.5 V/ESC) un incremento considerable de masa es observado debido al depósito masivo de zinc en estas condiciones (pico B del voltamperograma). En este intervalo de potencial, la masa depositada disminuye cuando la concentración de aditivo se incrementa (tabla II).

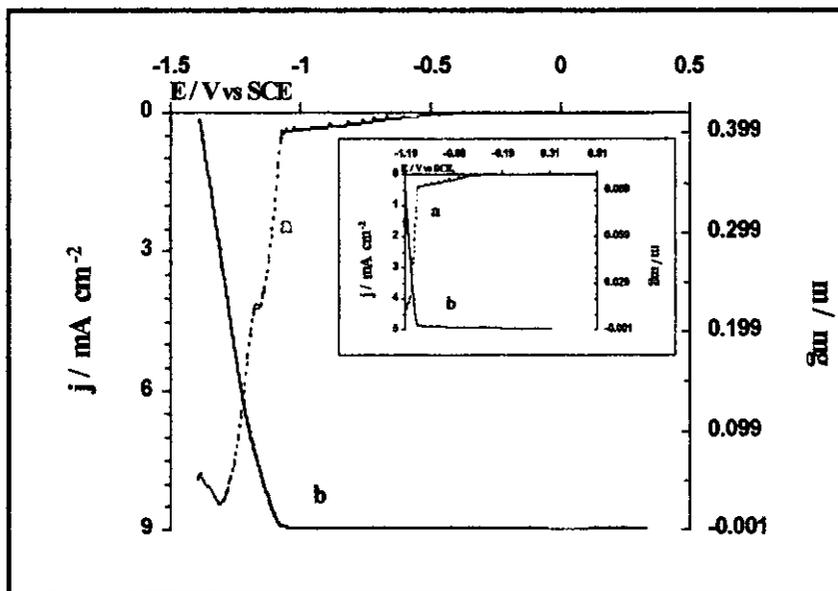


Fig. IV.E.6: Voltamperograma lineal típico (línea a) y el cambio de masa asociado (línea b), durante el depósito de zinc en presencia de aditivo PEG 8000. $v = 5 \text{ mV/s}$

Intervalo de potencial	$\Delta m / \text{mg}$			
	Sin aditivo	0.4 g/L PEG	0.8 g/L PEG	1.2 g/L PEG
-0.5 — -1.1	0.003	0.0023	0.0022	0.0024
-1.15 — -1.2		0.0700	0.0779	0.0839
-1.21 — -1.5	0.464	0.3606	0.3398	0.3285

Tabla IV.E.III: Variación de masa a diferentes intervalos de potencial, observados durante el depósito de zinc. A diferentes concentraciones de aditivo PEG 8000

IV.E.3 Caracterización de los depósitos por SEM

Un estudio por SEM fue realizado con el objetivo de analizar la morfología de los depósitos, obtenidos en diferentes regiones de potencial de los voltamperogramas. Para obtener los depósitos, el barrido de potencial fue detenido en diferentes zonas de los voltamperogramas y mantenido a un valor fijo hasta obtener una carga de 5 C.

Como se mostró en el capítulo III, no existe un efecto importante del sustrato sobre la morfología de los depósitos cuando se utiliza platino o acero AISI 1018, por lo que para el estudio de la morfología se utilizó un electrodo de acero AISI 1018, esto con el propósito de hacer posteriores pruebas de corrosión sobre los recubrimientos obtenidos.

V.E.3.a Estudio por SEM en ausencia de aditivo

La fig. IV.E.7 muestra la morfología de un depósito obtenido a partir de una solución en ausencia de aditivo, a un potencial fijo de -1.075 V/ESC, este potencial corresponde al primer intervalo de potencial observado en el voltamperograma (ver Fig. IV.E.5). A estas condiciones, se observa la evolución de hidrógeno y la formación de un precipitado blanco sobre la superficie del electrodo, la formación de este precipitado es debido al incremento del pH interfacial, producido por la generación de OH^- cuando las moléculas de agua son reducidas. A partir del diagrama tipo Pourbaix mostrado en la secc. IV.A, se puede predecir la formación de hidróxido insoluble cuando el pH es mayor o igual a 7.04. El análisis por SEM del depósito obtenido (Fig. IV.E.7a) muestra que se trata de una estructura porosa.

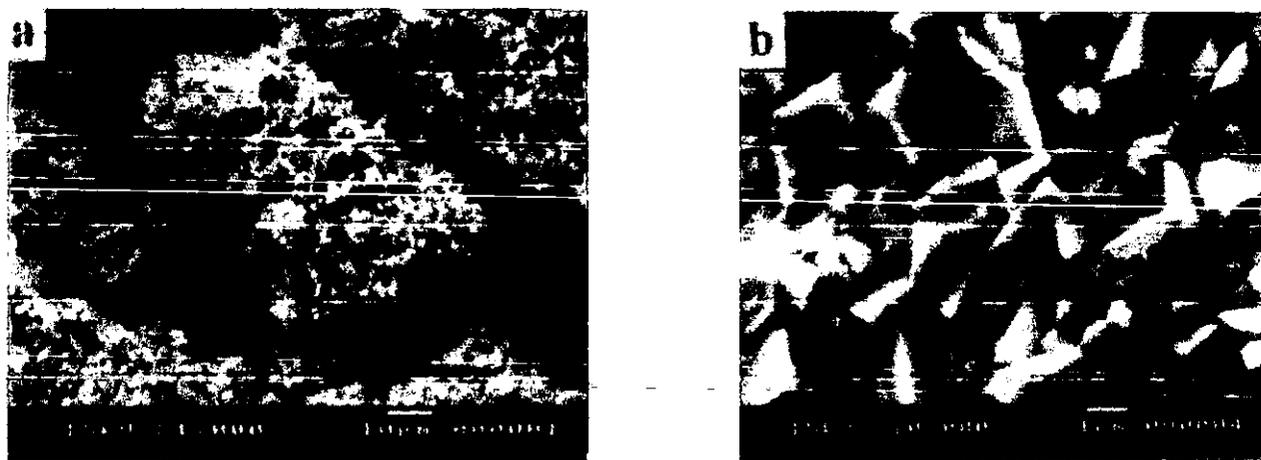


Fig. IV.E.7: Micrografías por SEM obtenidos durante el electrodeposición de zinc sobre electrodos de acero AISI 1018, en ausencia de aditivos a diferentes potenciales a) $E = -1.075$ b) -1.2 V/ESC. $Q = 5$ Coulombios

Cuando el depósito es obtenido a -1.2 V/ESC, que corresponde al máximo de densidad de corriente en el voltamperograma en ausencia de aditivo (ver fig. IV.E.5), se observa la formación de cristales hexagonales de diferente tamaño, característico de depósitos de zinc puro (fig. IV.E.7b).

IV.E.3.b Estudio en presencia de PEG 8000

La fig. IV.E.8 muestra los depósitos obtenidos durante el barrido catódico, a partir de una solución en presencia de aditivo PEG 8000. Cuando el potencial se mantuvo constante a -1.075 V/ESC (ver fig. IV.E.6), se observan depósitos porosos similares a los observados en ausencia de

aditivo en el mismo potencial, sin embargo son más compactos (Fig IV.E.8a), este depósito puede ser debido a la formación de hidróxido insoluble sobre la superficie del sustrato, formado por el incremento de pH interfacial. A potenciales más catódicos, la morfología de los depósitos es diferente, dependiendo del potencial impuesto para su crecimiento: cuando fueron crecidos a -1.13 V/ESC que corresponde al intervalo donde está presente el pico A en los voltamperogramas (ver fig. IV.E.6), el depósito consiste de hojuelas formando nódulos (fig. IV.E.8b). (este comportamiento ya había sido observado en la sección anterior). Un cambio en la morfología es observado cuando los depósitos fueron crecidos a -1.2 V/ESC, que corresponde al pico B del voltamperograma (fig. IV.E.6). En este caso el depósito consiste de hojuelas que cubren toda la superficie del electrodo, formando un depósito compacto y sin brillo (Fig. IV.E.8c).

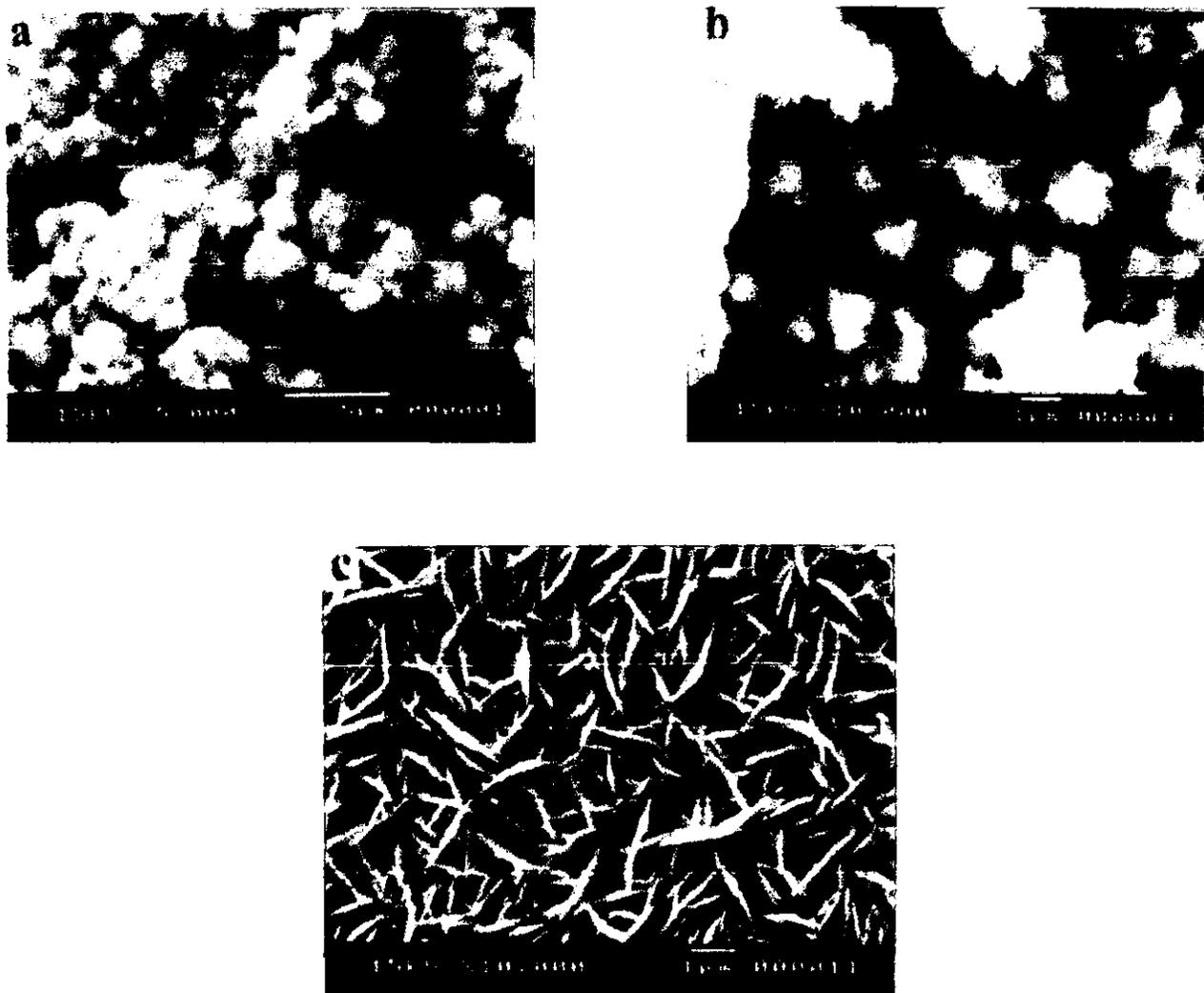


Fig. IV.E.8: Micrografías por SEM obtenidos sobre electrodos de acero AISI 1018, durante el electrodeósito de zinc en presencia de aditivo PEG 8000 a diferentes potenciales a) $E = -1.075$ b) -1.13 , c) -1.2 V /ESC $Q = 5$ Coulombios

En todos los casos, el análisis por espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), muestra que los depósitos están formados de zinc, un bajo porcentaje de cloruros es detectado sobre la superficie del electrodo. Estos resultados sugieren que el aditivo modifica el mecanismo de crecimiento y orientación de los cristales, permitiendo obtener depósitos compactos y orientados.

IV.E.4 Estudio por cronoamperometría

IV.E.4.a Estudio en ausencia de aditivo

Inicialmente el estudio por cronoamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de -1.12 a -1.2 V/ESC. A partir de una solución sin aditivo.

La fig. IV.E.9 muestra la familia de transitorios potencioestáticos obtenida en el intervalo de potencial de -1.16 a -1.19 V/ESC, los transitorios presentan el comportamiento característico de un proceso de nucleación [24]: a tiempos cortos, se observa un incremento de la densidad de corriente, hasta llegar a un máximo, que corresponde al crecimiento y estabilización de los núcleos. Posterior al máximo se observa un decaimiento de la densidad de corriente, finalmente (aprox. $t = 2$ seg.), la densidad de corriente forma una meseta, similar a la observada en un proceso de crecimiento de cristales 3D, lento y controlado por la incorporación de núcleos.

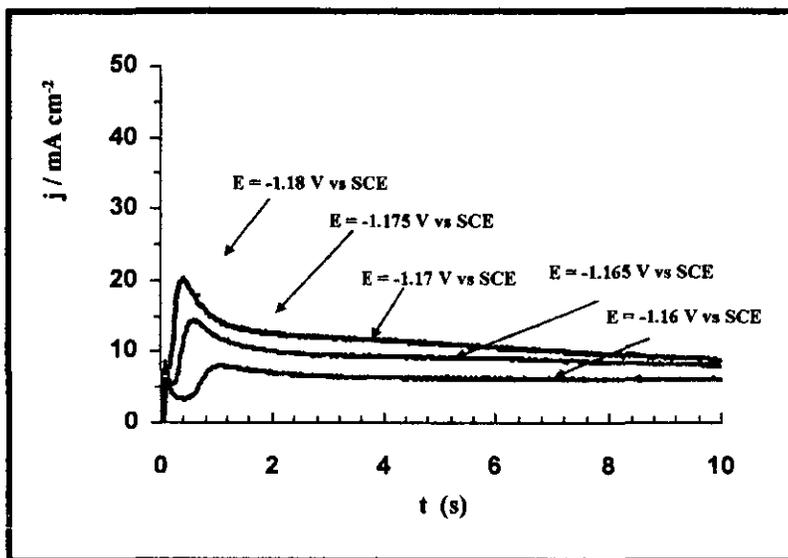


Fig. IV.E.9: Transitorios potencioestáticos obtenidos sobre Pt, durante la electrodeposición de zinc en ausencia de aditivo.

V.E.4.a.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Para analizar el crecimiento de los primeros cristales a partir de los transitorios potencioestáticos se utilizó el modelo propuesto por Scharifker [24-25]. La fig. IV.E.10 muestra un gráfico adimensional típico obtenido cuando los resultados experimentales y las curvas teóricas son comparados. En la parte inicial del gráfico los resultados experimentales son descritos por el modelo de nucleación progresiva. Sin embargo a tiempos largos, los resultados no se ajustan a ninguno de los modelos considerados, debido a la interferencia de otro proceso competitivo, como por ejemplo, una nucleación lenta por incorporación de núcleos, así como la interferencia de la evolución de hidrógeno.

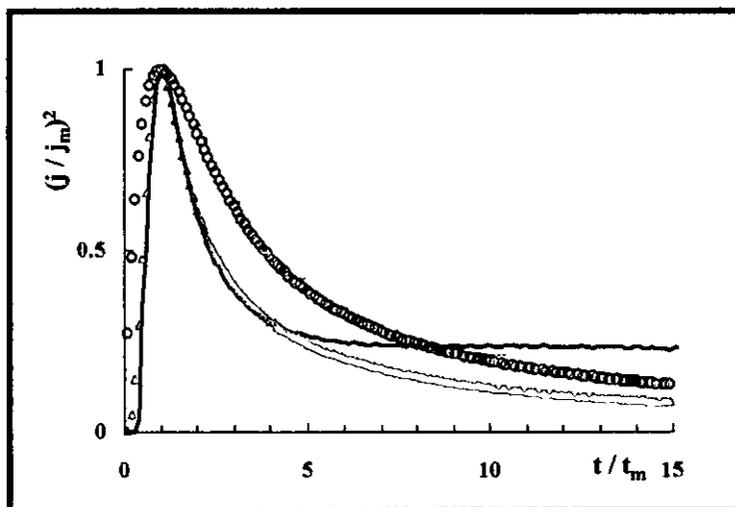


Fig. IV.E.10: Comparación entre los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea (O O O), y progresiva (Δ Δ Δ), con los resultados experimentales (—), para el depósito de zinc, a partir de una solución 0.1M ZnCl₂ + 2.8 M KCl + 0.32 M H₃BO₃

IV.E.4.a.2 *Calculo de N_s y AN₀ en ausencia de aditivo*

El valor de la densidad numérica de sitios formados (N_s) y de la velocidad de nucleación (AN₀), fue calculado a partir de los transitorios potenciostáticos, utilizando el modelo de nucleación progresiva. Es importante mencionar que el análisis es realizado considerando únicamente la parte creciente de los gráficos, ya que a tiempos grandes se tiene la competencia entre diferentes tipos de crecimiento. En la tabla IV se muestran los valores obtenidos, se observa que la velocidad de nucleación se incrementa con el potencial impuesto, lo mismo sucede con la densidad numérica de sitios formados, este comportamiento es típico en procesos de nucleación controlados por difusión.

E / V vs SCE	10⁻⁴ x AN₀ / s⁻¹ cm⁻²	10⁻⁴ x N_s / cm⁻²
-1.130	170.31	72.54
-1.140	326.55	100.42
-1.150	1532.87	217.64
-1.160	2206.98	261.15
-1.170	4495.86	372.73
-1.180	8836.58	522.55
-1.195	13807.17	653.19

Tabla IV.E.IV: Parámetros de nucleación, obtenidos durante la nucleación de zinc en ausencia de aditivo.

IV.E.4.b Estudio en presencia de aditivo

Para el estudio cronoamperométrico en presencia de aditivo, el intervalo de potenciales fue seleccionado a partir del estudio voltamperométrico y corresponde al intervalo de potencial donde los picos A y B son observados.

En la fig. IV.E.11 se muestra el comportamiento típico de los transitorios potenciostáticos para las diferentes concentraciones de PEG 8000. Estos transitorios fueron obtenidos por pulsos potenciostáticos en el intervalo de -1.13 a -1.16 V/ESC (correspondiente al intervalo donde el pico A aparece) a partir del potencial de circuito abierto. Cuando la concentración de PEG fue de 0.4 y 0.8 g/L (Fig. IV.E.11a), se observa la aparición de un máximo de densidad de corriente (proceso I) típico de procesos de nucleación. Después del máximo, la densidad de corriente decrece, como un proceso controlado por difusión. Asimismo, se observa una disminución del máximo de densidad de corriente cuando la concentración de PEG se incrementa. Cuando la concentración de PEG fue de 1.2 g/L, no se observa la formación del máximo de corriente y solamente se observa una meseta, comportamiento característico de reducción de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo [55-56].

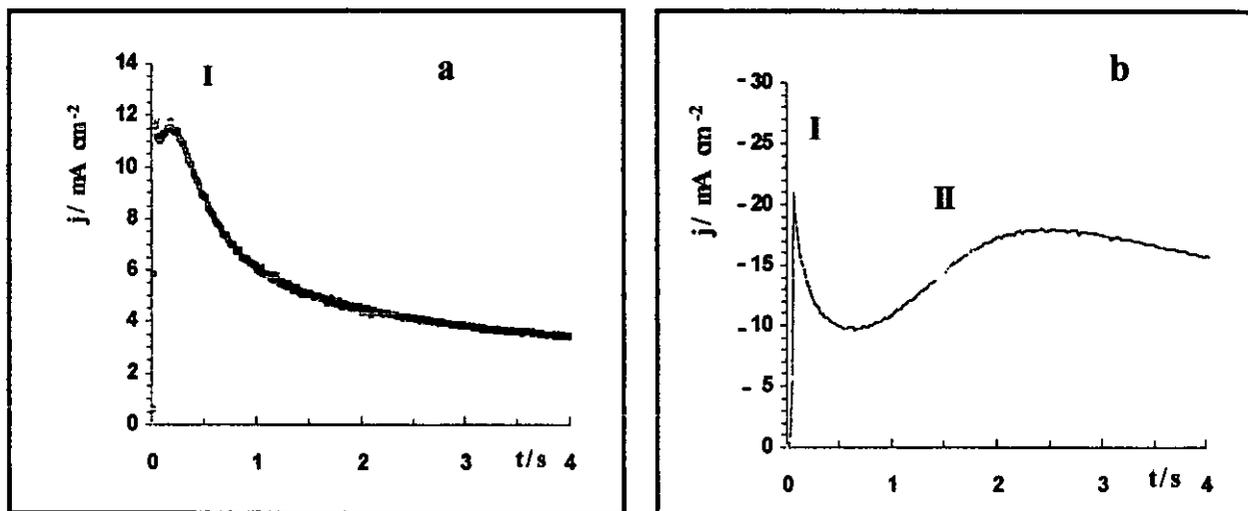


Fig. IV.E.11: Transitorios potenciostáticos obtenidos sobre Pt, para el depósito de zinc a partir de una solución $0.1M$ $ZnCl_2 + 2.8M$ $KCl + 0.32 M$ H_3BO_3 , a diferentes concentraciones de PEG 8000. (.....) 0.4 , (—) 0.8 , (---) 1.2 g/L y diferentes pulsos de potencial a) -1.15 b) -1.28 V/ESC

Cuando los transitorios potenciostáticos son obtenidos a potenciales más catódicos: en el intervalo de potencial de -1.22 a -1.3 V/ESC (Fig. IV.E.11b), que corresponde al pico B en los voltamperogramas, se observa la aparición de un nuevo proceso de nucleación; a tiempos cortos se observa el máximo de densidad de corriente que corresponde al proceso I observado en el intervalo de potenciales más catódico, posterior al máximo se observa un decaimiento de la densidad de corriente, seguido por un nuevo incremento hasta llegar a un segundo máximo (proceso II) y finalmente se observa una disminución de la densidad de corriente.

Estos resultados confirman que la presencia de PEG 8000 en solución provoca que se observen dos procesos de reducción de zinc, como se había observado en el estudio por voltamperometría.

V.E.4.b.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Para determinar el tipo de nucleación involucrado en cada uno de los máximos observados, los transitorios potencioestáticos fueron analizados utilizando el modelo de gráficos adimensionales para nucleación instantánea y progresiva.

La Fig. IV.E.12a muestra el comportamiento típico de los gráficos adimensionales obtenidos para el proceso I, se observa que los resultados experimentales son descritos por el modelo de nucleación instantánea 3D. El mismo comportamiento es observado para las concentraciones de 0.4 y 0.8 g/L de PEG 8000. A concentraciones más altas de 0.8 g/L no se observa un máximo de corriente, siendo más importante el proceso de reducción de especie adsorbida. En estas condiciones el modelo de gráficos adimensionales, no es válido.

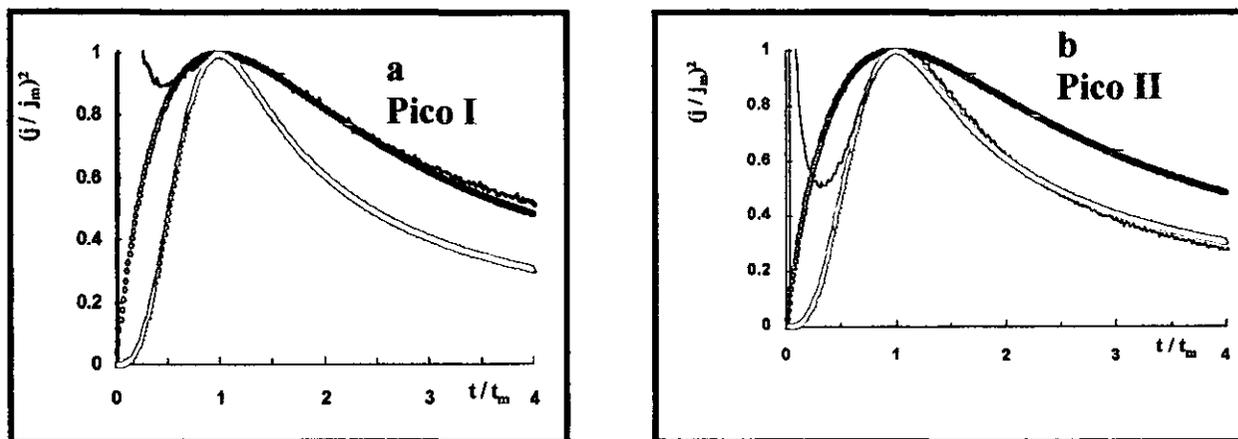


Fig. V.E.12: Comportamiento típico entre los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea (OOO), y progresiva (△△△), y los resultados experimentales (—), para el depósito de zinc, a partir de una solución 0.1M ZnCl₂ + 2.8 M KCl + 0.32 M H₃BO₃ en presencia de aditivo 0.4 g/l de PEG 8000 en el intervalo de potencial a) -1.13 a -1.16 V/ESC, b) -1.22 a -1.3 V/ESC, Pt

En la figura IV.E.12b se muestran los resultados obtenidos para las curvas teóricas y experimentales asociadas al proceso II, se observa que los resultados experimentales son descritos por el modelo de nucleación progresiva. El mismo comportamiento es observado a todas las concentraciones de aditivo estudiadas. A partir de estos resultados, es posible proponer que el proceso de nucleación de zinc, en este intervalo de potencial, ocurre en dos etapas consecutivas, el primer proceso ocurre a tiempos cortos e involucra una nucleación de tipo instantánea, seguido por un proceso a tiempos más largos que involucra una nucleación de tipo progresiva.

Los parámetros de electrocristalización tales como: la densidad numérica de sitios formados (N_s) y velocidad de nucleación (AN₀) fueron evaluados utilizando el modelo propuesto por Scharifker et al. para nucleación en tres dimensiones (3D), descrito en la sección III.B.

El valor del coeficiente de difusión (D) fue evaluado en experimentos complementarios, utilizando la técnica de cronoamperometría con disco rotatorio. Los valores obtenidos para las diferentes concentraciones de PEG fueron: 8 x 10⁻⁶, 7.56 x 10⁻⁶ y 7.25 x 10⁻⁶ cm²/s para concentraciones de PEG de 0.0, 0.4 y 0.8 g/l respectivamente.

Los parámetros de nucleación evaluados a partir de los resultados experimentales son reportados en las tablas Va-Vb. Antes de determinar los parámetros de nucleación se verificó que el producto i_m²t_m sea contante, como lo requiere el modelo de gráficos adimensionales.

V.E.4.b.2 *Calculo de N_s y AN₀ en presencia de aditivo*

La tabla V.E.Va muestra los valores de N_s calculados utilizando el modelo de nucleación instantánea, en el intervalo correspondiente al proceso I (-1.13 a -1.15V/ESC) a diferentes concentraciones de aditivo. Se observa que N_s se incrementa en el intervalo de potencial de -1.14 a -1.15 V/ESC, cuando la concentración de aditivo PEG se incrementa de 0.4 a 0.8 g/l. Cuando la concentración de PEG es de 1.2 g/L, N_s no puede ser calculado, debido a que el máximo de la densidad de corriente en los transitorios no es observado y en estos casos los modelos de nucleación 3D no son aplicables. Asimismo, se observa que el valor de N_s es menor al observado en ausencia de aditivos, lo que pone en evidencia el efecto de bloqueo del aditivo sobre sitios activos.

E V vs SCE	10 ⁻⁴ x N _s /cm ⁻²		
	0.4 g/L PEG	0.8 g/L PEG	1.2 g/L PEG
-1.140	45.21	91.03	—
-1.143	64.80	113.00	—
-1.146	97.21	133.00	—
-1.150	162.30	189.00	—

Tabla IV.E.Va: Parámetros de nucleación, obtenidos durante la nucleación de zinc en presencia de aditivo PEG 8000 a diferentes concentraciones, en el intervalo de potencial correspondiente al pico I.

Para el proceso II, el calculo de N_s y AN₀ es realizado utilizando el modelo de nucleación progresiva en el intervalo de -1.2 a -1.3 V/ESC. Se observa (tabla IV.E.Vb) que N_s disminuye al incrementar la concentración de aditivo, manteniendo el potencial a un valor fijo, por lo que el PEG afecta al proceso II bloqueando sitios de crecimiento. Asimismo se observa una disminución de la velocidad de nucleación con respecto a lo observado en ausencia de aditivo (tabla IV.E.IV), por lo que el aditivo PEG 8000 actúa como inhibidor de la velocidad de nucleación.

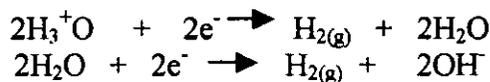
E V vs SCE	0.4 g/L PEG		0.8 g/L PEG		1.2 g/L PEG	
	10 ⁻⁴ x AN ₀ (s ⁻¹ cm ⁻²)	10 ⁻⁴ x N _s (cm ⁻²)	10 ⁻⁴ x AN ₀ (s ⁻¹ cm ⁻²)	10 ⁻⁴ x N _s (cm ⁻²)	10 ⁻⁴ x AN ₀ (s ⁻¹ cm ⁻²)	10 ⁻⁴ x N _s (cm ⁻²)
-1.20	15.00	21.53	—	—	11.08	18.35
-1.21	19.85	24.52	—	—	12.15	19.29
-1.22	25.52	27.92	—	—	13.75	20.48
-1.23	23.78	27.10	19.45	24.28	15.19	21.53
-1.24	25.90	28.20	20.45	25.01	15.64	21.96
-1.25	25.06	27.06	22.33	26.04	14.98	21.53
-1.27	30.75	30.55	22.33	26.04	14.36	20.89

Tabla IV.E.Vb: Parámetros de nucleación, obtenidos durante la nucleación de zinc en presencia de aditivo PEG 8000 a diferentes concentraciones, en el intervalo de potencial correspondiente al pico II.

V.E.5 Discusión

El proceso de reducción de zinc en ausencia de aditivo implica la competencia entre dos procesos; uno que involucra una nucleación controlada por difusión en competencia con otro proceso que involucra la reducción de una especie adsorbida.

A partir de soluciones acuosas, la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo a potenciales más anódicos (ver fig. 1 cap.V.A). De esta manera la evolución de hidrógeno provoca un incremento del pH en la superficie del electrodo por generación de OH⁻, como se muestra en las reacciones siguientes:



Asimismo, el incremento de pH provoca la formación de hidróxido de zinc, Zn(OH)₂, insoluble, sobre la superficie del electrodo:



La constante K''' de esta reacción, a las condiciones de trabajo: pZn' = 1.0, pCl = -0.45 y pH = 7.04, tiene un valor de 10 (K''' = constante aparente a triple amortiguamiento).

Como se mostró en el estudio termodinámico (secc. VI.A), la formación de la especie insoluble sucede cuando el pH alcanza un valor de 7.04. A este pH es posible la reducción tanto de especie insoluble Zn(OH)₂ (que se lleva a cabo en la interface cátodo/hidróxido metálico), como de especie soluble, esto es mostrado en la siguiente reacción:

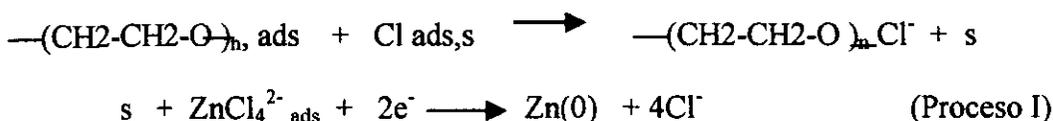


Por otro lado, la reacción de reducción de especie soluble es:



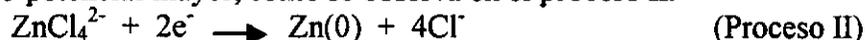
A pH de 7.04 ambas reacciones tienen el mismo valor de potencial. $E^{0'}_{\text{ZnCl}_4^{2-}/\text{Zn(0)}} = E^{0'}_{\text{Zn(OH)}_{2,\text{s}}/\text{Zn(0)}} = -1.094 \text{ V/ESC}$

En presencia de aditivo la formación de especie insoluble es ligeramente inhibida, como lo muestran los resultados obtenidos por EQCM en el intervalo de potencial donde se forma esta especie (-0.5 a -1.1 V/ESC). Asimismo, la presencia de aditivo promueve que el depósito de zinc ocurra en dos procesos. Ya que el aditivo PEG tiene un comportamiento mixto: Por un lado el PEG es capaz de atraer aniones Cl⁻ [58], por lo que al desplazarse hacia el PEG los aniones Cl, adsorbidos sobre la superficie del electrodo, quedan libres sitios superficiales activos, s, o sitios de nucleación, sobre los cuales es adsorbida la especie ZnCl₄²⁻, requiriendo un sobre-potencial menor que el observado en ausencia de aditivo (cuando los cloruros están adsorbidos sobre la superficie del electrodo):



Asimismo, se tiene la interferencia de la reducción de la especie adsorbida, Zn(OH)_2 , formado continuamente por el incremento del pH interfacial.

Por otro lado, debido a sus propiedades surfactantes, el PEG es adsorbido sobre una fracción θ de la superficie del electrodo formando una barrera para la descarga de ZnCl_4^{2-} , por lo que se requiere un sobre-potencial mayor, como se observa en el proceso II.



Durante el proceso I ocurre la formación de nódulos de hojuelas (Fig. 6), que es lo que determina la orientación del depósito masivo. Asimismo, el proceso I, que es donde ocurre la formación de los primeros cristales, depende fuertemente de la concentración de PEG 8000 en la solución, por lo que un adecuado control de este parámetro permitiría controlar las características de los depósitos.

IV.F Influencia del aditivo BA sobre la morfología y mecanismo de nucleación de Zinc

En los baños de electrodeposición modernos, es de uso común la adición de pequeñas cantidades de ciertas sustancias orgánicas o inorgánicas, para producir cambios en la naturaleza del depósito metálico obtenido en el cátodo, a estas sustancias se les conoce como aditivos. A pesar de que se han realizado importantes avances en el estudio de la cinética de los procesos de electrodeposición en presencia de aditivos, aún son poco conocidos los aspectos fundamentales sobre el conocimiento del mecanismo de acción de los aditivos utilizados como agentes niveladores o agentes abrillantadores.

Un abrillantador puede ser definido como un aditivo que tiene la habilidad para producir depósitos con tamaño de grano pequeño, menores a $0.4 \mu\text{m}$ y que tienen una estructura de grano orientada. Un tamaño de grano pequeño es una condición necesaria pero no suficiente para que el depósito sea brillante, ya que no todos los depósitos de grano fino son brillantes, debido a que la brillantez depende de que los cristales en la superficie del electrodeposito se encuentren en el mismo plano [7, 30-31]. Recubrimientos brillantes pueden ser obtenidos a partir de baños electrolíticos que contienen compuestos cetónico-aromáticos junto con agentes surfactantes no iónicos y ácidos carboxílicos [59-61]. Estudios sobre el comportamiento de benciliden-acetona (BA) durante el electrodeposito de cobre, muestra que existe una fuerte adsorción del aditivo sobre la superficie del electrodo, así como una descomposición en diversos productos, durante el proceso de electrolisis [60]. Asimismo, A. Stankeviciute et al. [61] han reportado que los compuestos cetónico-aromáticos se adsorben preferencialmente sobre los picos superficiales del sustrato, promoviendo la formación de depósitos suaves.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de la factibilidad de utilizar un compuesto cetónico-aromático, como abrillantador en los baños ácidos para electrodepositos de zinc.

Se observa un cambio en la morfología y en el mecanismo de nucleación de los depósitos de zinc cuando se utiliza BA como aditivo en la solución, obteniendo depósitos de grano fino y compactos, lo que le da mayor resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc sobre acero.

IV.F.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría lineal fue realizado en el intervalo de potencial de -1.5 a 0.8 V/ESC. A partir de una solución base de la siguiente composición: 0.1M ZnCl_2 en 2.8M KCl y 0.32M de H_3BO_3 . Las concentraciones de aditivo utilizadas fueron: 0.0 , 0.02 , 0.06 , 0.1 , 0.2 0.4 g/l en la solución base. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica.

La figura IV.F.1 muestra el comportamiento típico de los voltamperogramas obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo.

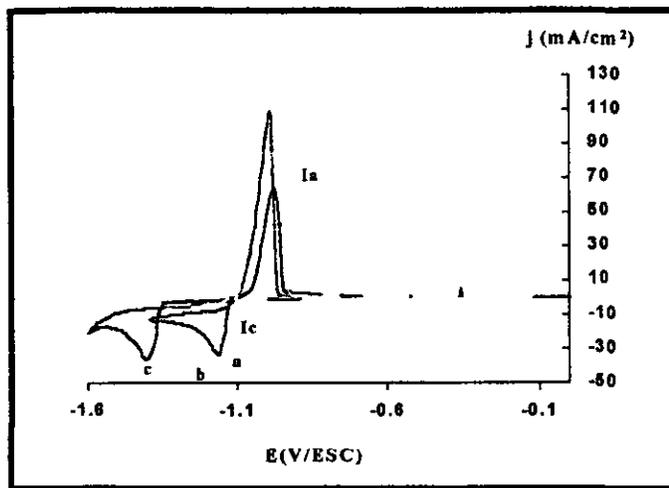


Fig. IV.F.1: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo. a) 0.0, b) 0.1 c) 0.4 g/l, $v = 30$ mV/s

Durante el barrido catódico se observa la formación de únicamente un pico de reducción (I_c), asociado a la reducción de Zn(II) a Zn(0). Asimismo, se observa un desplazamiento del potencial de pico catódico (E_{pc}), al incrementar la concentración del aditivo en la solución. Durante el barrido inverso, se observa la formación de únicamente un pico de oxidación (I_a), asociado a la oxidación de la especie previamente reducida. Por otra parte, se observa el sobre-cruce característico de los procesos donde ocurre una nucleación o formación de una nueva fase.

El análisis del comportamiento de la densidad de corriente pico catódico (j_{pc}) muestra que esta sufre un incremento con la velocidad de barrido. Sin embargo, este incremento no es lineal, por lo que no se puede asegurar que el proceso es controlado únicamente por difusión (fig. IV.F.2).

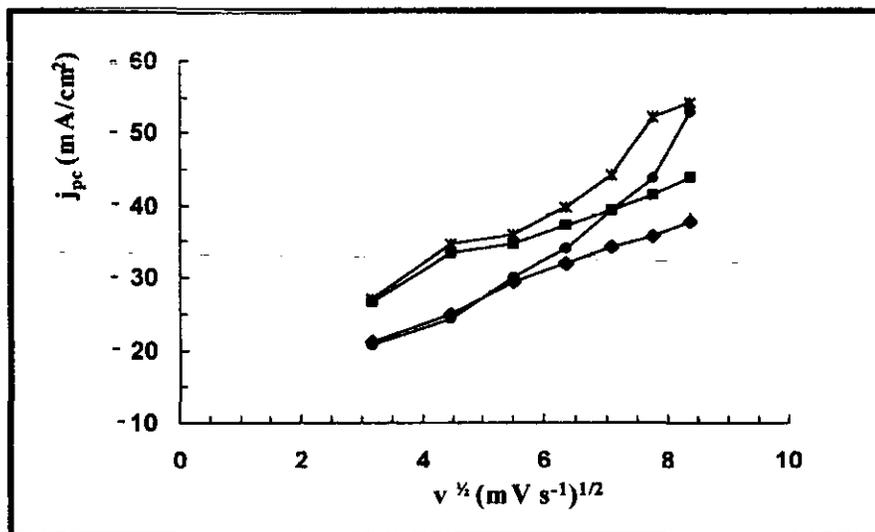


Fig. IV.F.2: Variación de j_{pc} en función de $v^{1/2}$, a diferentes concentraciones de aditivo \blacklozenge) 0.0 \blacksquare) 0.06, \blackstar) 0.2, \bullet) 0.4g/L

Cuando la velocidad de barrido es constante, se observa un incremento en j_{pc} al incrementar la concentración del aditivo de 0 a 0.2 g/l, por lo que el proceso de reducción se ve favorecido (Fig. IV.F.2). Sin embargo, a concentraciones mayores, j_{pc} disminuye, indicando de esta manera que j_{pc} depende de la cantidad de aditivo presente en la solución, esto debido probablemente a que se llega a un punto de saturación de especie adsorbida sobre la superficie del sustrato.

Analizando la carga asociada al proceso de reducción (Q_c) y al proceso de oxidación (Q_a) se observa que la relación de cargas disminuye al incrementar la concentración del aditivo en la solución (Fig. IV.F.3), debido probablemente a que al incrementar la concentración de aditivo, el proceso de reducción ocurre a potenciales más catódicos, donde ya es importante la evolución de hidrógeno, lo que provoca una alta corriente catódica y menor corriente anódica, observando una baja eficiencia del proceso cuando la concentración del aditivo BA es mayor a 0.2 g/L

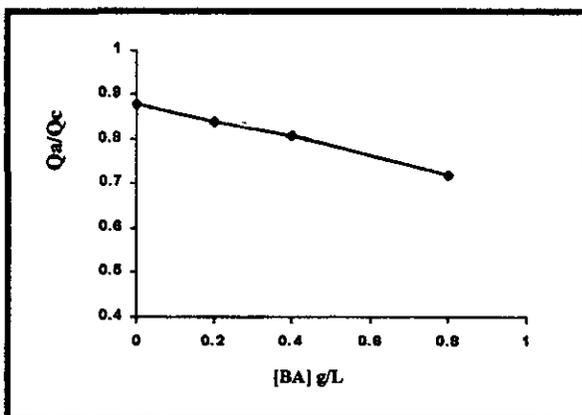


Fig. IV.F.3: Variación de la relación de cargas (Q_a/Q_c) en función de la concentración del aditivo BA en solución.

IV.F.1.a Estudio por inversiones de Potencial

Con el propósito de determinar el tipo de control cinético que limita la formación y crecimiento de los primeros cristales, se realizó un estudio por voltamperometría a diferentes inversiones de potencial. Analizando el comportamiento del potencial de sobre-cruce (E_{co}) se determinó que E_{co} es invariante con el potencial de inversión (E_λ) a diferentes concentraciones de aditivo (Tabla I), por lo que, el proceso de crecimiento de cristales es controlado por la transferencia de carga y no depende del potencial impuesto. Cuando esto sucede, el potencial de sobre-cruce (E_{co}) es igual al potencial formal del sistema metal/ión metálico. En este caso, el valor de E_{co} (-1.102 V/ESC) es cercano al obtenido a partir del estudio termodinámico para el sistema $ZnCl_4^{2-}/Zn(0)$ (-1.097 V/ESC).

A partir de estos resultados es posible proponer que el aditivo considerado no forma complejos con zinc, por lo que la especie predominante, es el cloro-complejo $ZnCl_4^{2-}$, el cual es reducido a $Zn(0)$.

Concentración de aditivo (g/L)	E_{pc} (V/SCE)	E_{co} (V/SCE)	η ($E_{pc}-E_{co}$) (V/SCE)
0.00	-1.160	-1.094	-0.066
0.02	-1.210	-1.110	-0.100
0.06	-1.200	-1.110	-0.090
0.10	-1.217	-1.120	-0.097
0.20	-1.260	-1.100	-0.160
0.40	-1.337	-1.100	-0.237

Tabla IV.F.I: Parámetros de depósito de zinc a diferentes concentraciones de aditivo.

Analizando el sobre-potencial de depósito ($\eta = E_{pc} - E_{co}$), se observa un incremento en el sobre-potencial al incrementar la concentración del aditivo (tabla I). Dado que la especie electroactiva predominante ($ZnCl_4^{2-}$) no cambia por la presencia de aditivo en la solución, el aditivo actúa principalmente sobre la superficie del sustrato.

IV.F.2 Estudio por cronoamperometría

IV.F.2.a En ausencia de aditivo

El estudio cronoamperométrico en ausencia de aditivo es el mismo que el reportado en la sección IV.C.4.a.

IV.F.2.b En presencia de aditivo (Intervalo de concentración de aditivo de 0.02 a 0.1 g/L de BA)

El estudio cronamperométrico fue realizado a diferentes concentraciones de aditivo BA: 0.02, 0.06, 0.1, 0.2 y 0.4 g/L. La Fig. IV.F.4a muestra una familia de transitorios típica, obtenida en presencia de aditivo a concentración de 0.02 g/L, el mismo comportamiento es observado cuando la concentración del aditivo esta en el intervalo de 0.02 a 0.1g/L

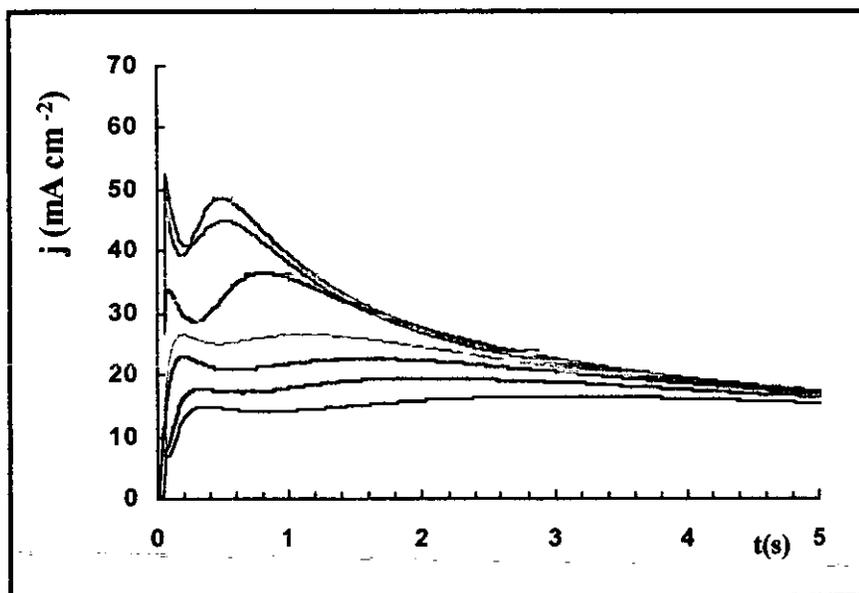


Fig. IV.F.4a: Familia de transitorios potenciostaticos obtenidos sobre Pt, a partir de una solución base con 0.02 g/l aditivo en el intervalo de potencial de -1.15 a -1.25 V/ESC

En la figura IV.F.4b se muestra más claramente el comportamiento típico de los transitorios corriente-tiempo observados durante las etapas iniciales de la electrocristalización de zinc.

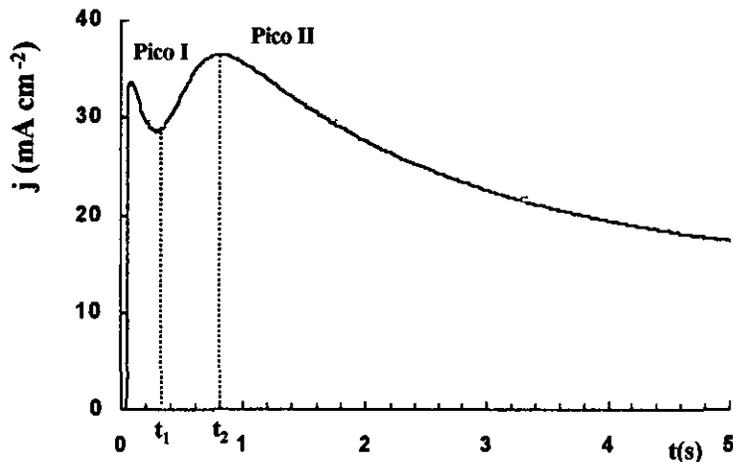


Fig. IV.F.4b: Transitorio corriente-tiempo típico, obtenido durante la reducción de Zinc sobre Pt, en presencia de 0.1 g/l de aditivo. $E = -1.2$ V/ESC.

Los transitorios son divididos en varias partes:

En el intervalo de tiempo $0 < t < t_1$, se observa el depósito de una capa, debido a la alta densidad de corriente observada, probablemente este proceso este acompañado por la evolución de hidrógeno, o bien, la reducción de una especie adsorbida.

A $t > t_1$, se observa un nuevo incremento de corriente (pico II), debido a la nucleación y crecimiento de cristales sobre la superficie de la primera capa.

A $t = t_2$, se observa el traslape de los centros de crecimiento (iniciados en la parte anterior), que corresponde al máximo de la corriente. Posterior al máximo se observa un decaimiento suave de la densidad de corriente.

Un comportamiento similar es reportado por M. Y. Abyaneh et al. [63-65] durante el electrodeposición de níquel.

Cuando el potencial aplicado es sucesivamente más catódico, la escala de tiempo disminuye drásticamente, por lo que el pico I no es apreciable cuando se aplican potenciales suficientemente catódicos.

IV.F.2.b.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Debido a que la forma de los transitorios obtenidos en presencia de aditivo BA es compleja, el análisis de los transitorios potenciostáticos fue realizado de manera cualitativa utilizando el modelo de gráficos adimensionales, propuesto por Scharifker et al., por comparación entre los resultados experimentales y los casos límite de nucleación en tres dimensiones (3D) controlados por difusión: nucleación progresiva y nucleación instantánea. El análisis se hace considerando a cada uno de los procesos de crecimiento de manera independiente.

En la figura IV.F.5a se muestra el comportamiento típico observado en el pico I. La parte creciente del pico I observado en el intervalo de $0 < t < t_1$, se ajusta en buena medida al modelo de nucleación progresiva, posterior al máximo, existe una fuerte influencia del segundo proceso de nucleación, por lo que los modelos utilizados no se ajustan. El mismo comportamiento es observado en el intervalo de potenciales estudiado donde es observado el pico I, a las diferentes concentraciones estudiadas.

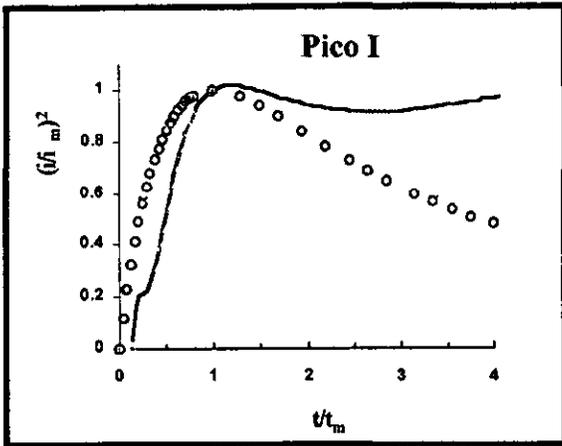


Fig. IV.F.5a: Comportamiento típico del gráfico adimensional observado en el pico I. (—) progresiva, (OOO) instantánea, (—) experimental

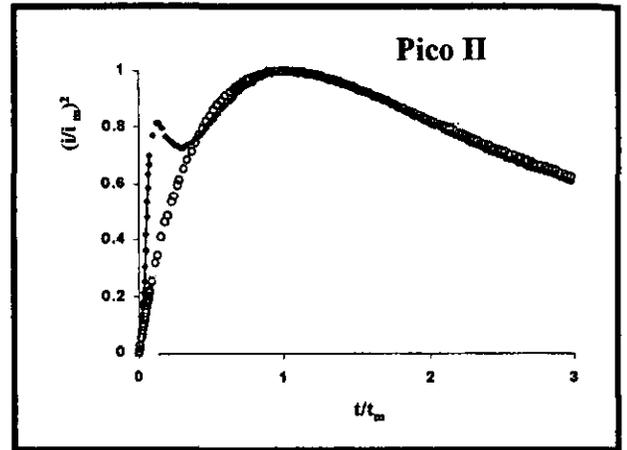


Fig. IV.F.5b: Comportamiento típico del gráfico adimensional observado en el pico II. (—) progresiva, (OOO) instantánea, (—) experimental

El análisis del pico II, muestra que este proceso de nucleación es descrito por el modelo de nucleación instantánea 3D (Fig. IV.F.5b). Este nuevo crecimiento puede ser debido al crecimiento de centros sobre sitios activos de diferente naturaleza y que se encuentran sobre la superficie de la capa previamente depositada. M. Y Abyaneh et al. [65], han reportado resultados similares observados durante la electrocristalización de zinc en medio alcalino, estos autores proponen que el segundo proceso de nucleación ocurre sobre puntos de no coalescencia de la primera capa, una representación esquemática de este proceso de nucleación es mostrada en la figura siguiente (Fig. IV.F.6).

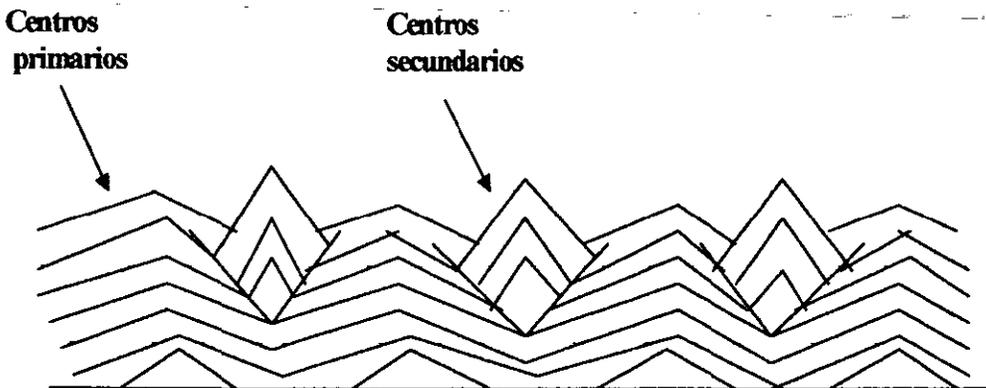


Fig. IV.F.6: representación esquemática del proceso de nucleación de zinc en presencia de aditivo a concentraciones de 0.02 a 0.1g/L

Dada la complejidad de los transitorios obtenidos, no es posible determinar de manera precisa los parámetros cinéticos de nucleación a partir de los modelos considerados en este trabajo. Un método apropiado para analizar transitorios que involucran varios procesos de nucleación asociados, es el propuesto por Pardavé et al. [66], conocido como modelo de deconvolución. En esta sección se utilizará el modelo de Scharfker sólo para obtener de manera aproximada los valores de los parámetros cinéticos.

IV.F.2.b.2 Determinación de parámetros cinéticos de la nucleación (N_s y AN_0)

Utilizando el modelo de gráficos adimensionales propuesto por Scharifker et al., es posible obtener parámetros cinéticos para los procesos de nucleación y crecimiento. En la Fig. IV.F.7 se muestra la variación del producto AN_0 , a diferentes concentraciones de aditivo. El producto AN_0 define la velocidad de nucleación en estado estacionario para una nucleación de tipo progresiva, correspondiente al proceso del pico I.

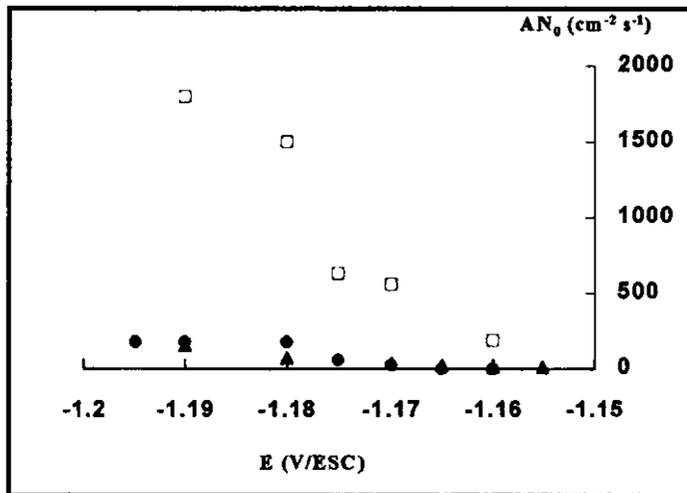


Fig. IV.F.7: Variación del producto AN_0 en función del potencial aplicado, durante la electrodeposición de zinc en presencia de aditivo. \blacktriangleright) 0.02, \blacklozenge) 0.06, \square) 0.1 g/L de aditivo

Comparando los resultados obtenidos, para las diferentes concentraciones de aditivo, se observa que el producto AN_0 se incrementa considerablemente cuando la concentración de aditivo se incrementa de 0.02 a 0.1 g/L, por lo que el aditivo incrementa la velocidad de depósito.

El análisis de la densidad del número de sitios formados (N_s) es mostrado en la figura IV.F.8. Para el pico I, se observa un incremento considerable de N_s en la primera capa al incrementar la concentración del aditivo.

El mismo comportamiento es observado en el pico II, sin embargo, el valor de N_s es menor que el observado en el pico I.

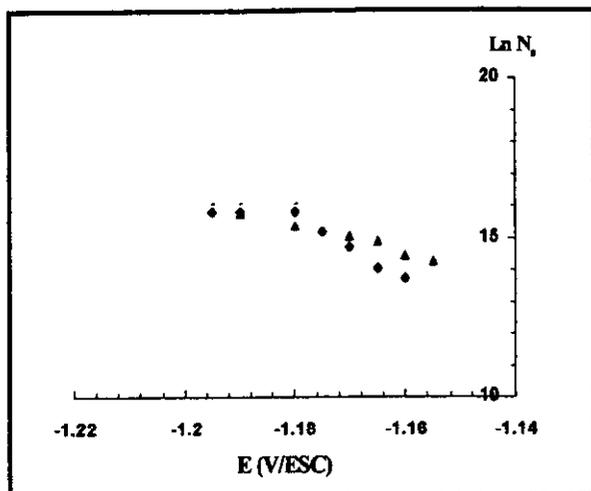


Fig. IV.F.8a: Variación de N_s en función del potencial aplicado a diferentes concentraciones de aditivo. \blacklozenge) 0.02, \blacktriangleright) 0.06, \bullet) 0.1 g/L

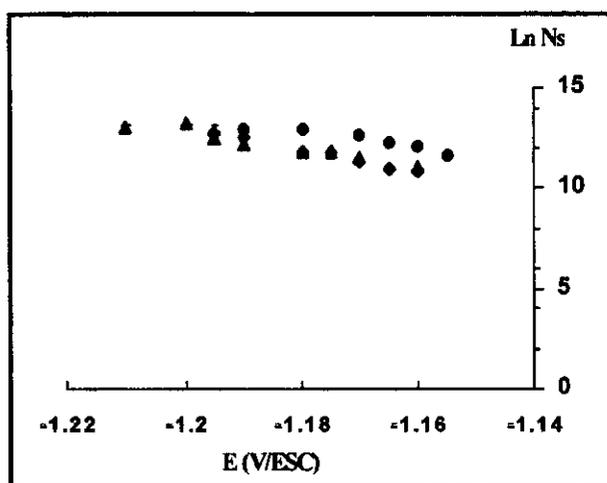


Fig. IV.F.8b: Variación de N_s en función del potencial aplicado a diferentes concentraciones de aditivo. \blacklozenge) 0.02, \blacktriangleright) 0.06, \bullet) 0.1 g/L

De esta manera, el aditivo modifica el mecanismo de nucleación, incrementando la velocidad de depósito y provocando un refinamiento en el tamaño de grano, comportamiento característico de los agentes abrillantadores.

IV.F.2.c Intervalo de concentraciones de 0.2 y 0.4 g/L de BA

Al incrementar la concentración de aditivo, se observa un cambio en el mecanismo de nucleación. Cuando la concentración de aditivo está en el intervalo de 0.2 a 0.4 g/L, se observa la formación de únicamente un máximo en la densidad de corriente, seguido por un decaimiento. Asimismo se observa una importante corriente al inicio del crecimiento, debido probablemente a la existencia de otro proceso de reducción adicional (Fig. IV.F.9). La figura IV.F.9 muestra una familia de transitorios obtenida, cuando la concentración de aditivo es de 0.2 g/L, en el intervalo de potencial de -1.35 a -1.5 V/ESC

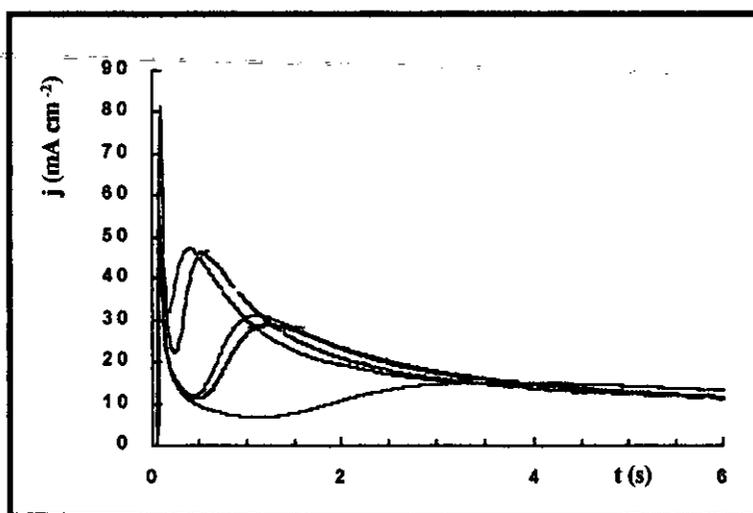


Fig. IV.F.9: familia de transitorios corriente-tiempo típicos obtenidos en el intervalo de potencial de -1.35 a -1.5 V/ESC, durante la reducción de zinc sobre Pt, a partir de una solución base con 0.2 g/l de aditivo.

IV.F.2.c.1 Análisis de los transitorios corriente-tiempo

La figura IV.F.10, muestra el comportamiento típico observado durante el análisis de los transitorios, por comparación de los resultados experimentales con los gráficos adimensionales para nucleación progresiva y nucleación instantánea. Se observa que la parte ascendente, hasta el máximo, es descrita por el modelo de nucleación progresiva en dos dimensiones (2D), conocido como modelo BFT (Bewiek, Fleischmann y Thirsk) [67-69], posterior al máximo, el proceso ya no es descrito por ninguno de los modelos considerados en este trabajo, ya que el proceso de nucleación es complejo e involucra diversos procesos acoplados.

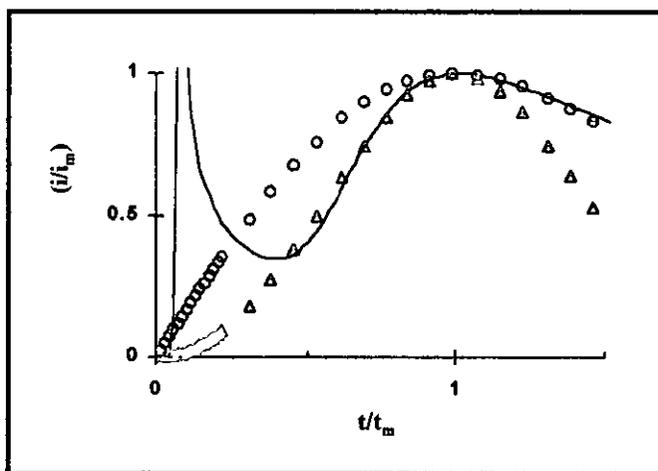


Fig. IV.F.10: Gráfico adimensional (2D) típico obtenido durante la reducción de zinc, a partir de una solución en presencia de aditivo 0.2g/L ($\Delta\Delta\Delta$) progresiva, (OOO) instantánea, (—) experimental

IV.F.2.c.2 Cálculo de los parámetros cinéticos

Para el cálculo de los parámetros cinéticos, es importante mencionar que en este caso, sólo se lleva a cabo una estimación de los parámetros cinéticos de nucleación, considerando de manera independiente el proceso 2D progresivo, lo cual es muy distante del proceso que ocurre realmente.

Las ecuaciones correspondientes al modelo BFT (descritas en el capítulo III.B) fueron utilizadas para estimar los parámetros cinéticos del proceso de nucleación progresiva 2D de zinc en estas condiciones. En este modelo, el parámetro más comúnmente utilizado para caracterizar un proceso 2D, en el contexto del modelo BFT, es el producto $ANoK_g^2$, que representa la velocidad de nucleación. En la tabla IIa y IIb se muestran los valores del producto ($ANoK_g^2$) obtenidos para la nucleación de zinc a diferentes concentraciones de aditivo, como una función del potencial impuesto. Se encontró que el producto ($ANoK_g^2$) depende marcadamente de la concentración de aditivo. Conforme se incrementa la concentración de aditivo, el producto ($ANoK_g^2$) incrementa su valor. Asimismo, se observa que conforme el potencial aplicado es más negativo, mayores valores del producto ($ANoK_g^2$) son observados, lo que representa un incremento en la velocidad de nucleación.

E (V/ESC)	t (s)	j (mA cm ⁻²)	I*t (mAcm ⁻² s ⁻¹)	10 ³ *AN ₀ Kg ² (mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³)
-1.29	1.45	26.800	38.86	0.348
-1.30	1.07	36.428	38.97	0.891
-1.34	0.99	38.885	38.34	1.100
-1.35	0.78	45.771	35.83	2.210

Tabla IV.F.IIa: Variación del producto AN₀Kg² durante la nucleación de zinc sobre Pt a partir de una solución base con 0.2g/L de aditivo

E (V/ESC)	t (s)	j (mA cm ⁻²)	I*t (mAcm ⁻² s ⁻¹)	10 ³ *AN ₀ Kg ² (mol ² cm ⁻⁶ s ⁻³)
-1.36	1.25	28.942	36.17	0.543
-1.38	0.87	41.149	35.80	1.610
-1.40	0.82	45.942	37.46	1.950
-1.42	0.77	47.228	36.55	2.290

Tabla IV.F.IIb: Variación del producto AN₀Kg² durante la nucleación de zinc sobre Pt a partir de una solución base con 0.4g/L de aditivo

Es importante recordar que en este caso sólo se lleva a cabo una estimación de los parámetros cinéticos de nucleación, considerando de manera independiente el proceso 2D progresivo.

IV.F.3 Caracterización de los depósitos por SEM

Con el propósito de determinar la influencia del aditivo sobre la morfología de los recubrimientos, se realizó un estudio morfológico, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los depósitos fueron crecidos en condiciones potenciostáticas a -1.25V/ESC sobre un electrodo de acero AISI 1018 hasta obtener una carga de 20 C. Que corresponde a un espesor de $10\ \mu\text{m}$, y fue medido con un equipo de fluorescencia de rayos X. Los depósitos obtenidos son formados por cristales hexagonales, característicos de zinc puro (Fig. IV.F.11).

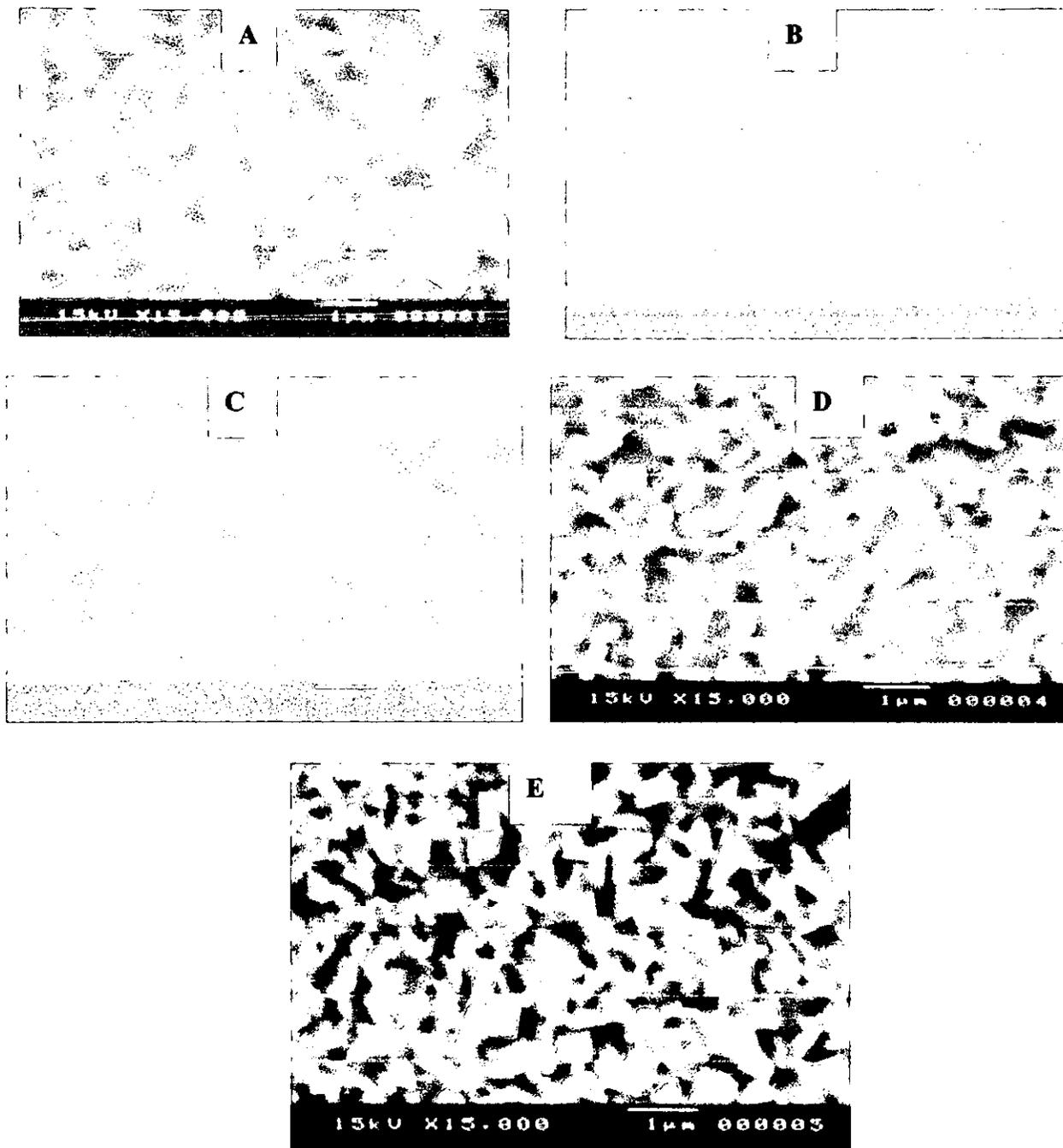


Fig. IV.F.11: Análisis por SEM de los recubrimientos de zinc sobre un electrodo de acero AISI 1018, obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo. A) 0.0, B) 0.02, C) 0.06, D) 0.1, E) 0.2 g/L

Se observa una disminución en el tamaño de grano al incrementar la concentración de aditivo en la solución (tabla III). Depósitos más compactos y brillantes son observados cuando la concentración de aditivo fue mayor o igual a 0.1g/L. A concentraciones mayores de 0.2 g/L se aprecia la aparición de huecos sobre la superficie del electrodo, debido al desprendimiento del recubrimiento, causado por la evolución de hidrógeno.

Concentración de aditivo	Tamaño de grano (área promedio/ μm^2)
0.0	0.483
0.02	0.301
0.06	0.218
0.10	0.148
0.2	0.124

Tabla V.F.III: Variación del tamaño de grano a diferentes concentraciones de aditivo

El análisis de la superficie por EDX, muestra la presencia de zinc y cloruro adsorbido sobre la superficie del electrodo, la cantidad de cloruro disminuye al incrementar la concentración del aditivo.

De esta manera un incremento de la concentración de aditivo en la solución, produce una disminución considerable en el tamaño de grano, obteniendo depósitos más compactos y brillantes.

A diferencia del comportamiento observado cuando se utilizó como aditivo PEG 8000, cuyo efecto es el de modificar la orientación de crecimiento de los cristales; cuando se utiliza BA como aditivo, se observa únicamente una disminución en el tamaño de grano, manteniendo la misma morfología hexagonal característica de cristales de zinc. Por lo que cada aditivo actúa de manera diferentes durante el proceso de crecimiento de los cristales.

IV.F.4 Pruebas de corrosión por curvas de polarización

Con el propósito de determinar la influencia del aditivo abrillantador sobre la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc, se realizaron pruebas de corrosión por curvas de polarización. Los recubrimientos fueron obtenidos en condiciones potencioestáticas a las mismas condiciones que se utilizaron en el análisis morfológico, utilizando como electrodos de trabajo placas de acero AISI 1018 de 1 cm² de área, a partir de soluciones con diferentes concentraciones de aditivo: 0.0, 0.02, 0.06, 0.1 y 0.2 g/L. Durante el proceso de depósito la cantidad de carga fue medida con un integrador de carga, el espesor calculado de los depósitos fue de 12 μm en todos los casos y medido con un equipo de fluorescencia de rayos-X.

El comportamiento a la corrosión y el potencial de corrosión fue determinado a partir de las especificaciones ASTM G5 para la evaluación de la corrosión por métodos electroquímicos [28]. El barrido de potencial ($v = 0.166 \text{ mV/s}$) fue hecho a partir de un potencial 300 mV más catódico que el potencial de corrosión (E_{cor}) en dirección anódica.

La tabla IV muestra los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los parámetros de corrosión del recubrimiento: El valor del potencial de corrosión del acero recubierto con zinc es prácticamente constante a -0.98 V/SCE. Asimismo, la velocidad de corrosión disminuye al incrementar la concentración del aditivo en solución. Este comportamiento puede ser debido a las diferencias en la estructura y tamaño de grano de los recubrimientos como lo demuestra el estudio observado por SEM. Cuando la concentración del aditivo es alta, el tamaño de grano disminuye, obteniendo recubrimientos más compactos.

Concentración de aditivo (g/L)	Espesor (μm)	$E_{c_{orr}}$ (V/ESC)	I_{corr} (μA)	V.C mm/año
0.0	12	-1.002	32.6	0.364
0.02	12	-1.013	4.73	0.112
0.1	12	-0.969	11.29	0.188
0.2	12	-0.986	1.667	0.024

Tabla IV.F.IV: Parámetros de corrosión en 3.5 % en peso de NaCl en solución, para recubrimientos de zinc sobre acero AISI 1018, obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo

IV.F.5 Conclusiones

Los resultados obtenidos muestran que el depósito de zinc en presencia de aditivo BA es un proceso extremadamente complejo que involucra la nucleación de dos o más proceso de crecimiento de cristales, este hecho hace que el análisis de los transitorios por los modelos considerados, sea sólo una aproximación.

Cuando la concentración fue menor o igual a 0.1g/L, los transitorios presentan la formación de dos procesos de crecimiento de cristales acoplados, el análisis por gráficos adimensionales muestra que se trata de nucleación 3D controlada por difusión, observando un incremento en la densidad numérica de sitios activos.

Cuando la concentración de aditivo abrillantador es mayor de 0.1 g/L se observa un cambio en el mecanismo de nucleación, en este caso el mecanismo de nucleación es en dos dimensiones de tipo progresivo. Una nucleación en dos dimensiones ocurre cuando el número de dislocaciones en la superficie del electrodo disminuye de manera drástica, por lo es posible que el aditivo se adsorba sobre estas dislocaciones, formando monocapas de recubrimiento. En estas condiciones los recubrimientos son compactos y de grano más pequeño. El estudio de velocidad de corrosión muestra que a mayor concentración de aditivo en solución, los recubrimientos incrementan su capacidad protectora contra la corrosión, debido a la morfología y tamaño de grano del recubrimiento.

El estudio de la velocidad de corrosión de los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de BA, muestra que la menor velocidad de corrosión se observa en los recubrimientos obtenidos a partir de un solución con 0.2 g/L de BA.

IV.G Influencia de PEG 8000 y BA sobre el mecanismo de depósito de zinc

En las secciones anteriores se ha estudiado la influencia de los aditivos PEG 8000 Y BA por separado, esto con el fin de determinar únicamente el efecto debido a cada aditivo.

Con el propósito de mostrar que ambos aditivos son compatibles para obtener depósitos de zinc, en esta sección se estudia la influencia simultanea de ambos aditivos, sobre el electrodeposición de zinc.

Para este estudio se utilizó una solución 0.1M de $ZnCl_2$ en 2.8 M de KCl + 0.32M de H_3BO_3 + 1.2 g/L PEG 8000 y 0.1 g/L BA, el pH de la solución fue ajustado a 5.0. Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica.

IV.G.1 Estudio por Voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de 0.5 a -1.8 V/ESC, $v = 30\text{ mV/s}$.

En la figura IV.G.1, se muestra un voltamperograma típico. Durante el barrido catódico se observa la formación de un pico pequeño (IA) de reducción, que aparece a potenciales cercanos a -1.18 V/ESC, posteriormente, a potenciales más catódicos, se observa otro proceso de reducción (IB), a potenciales cercanos a -1.5 V/ESC. Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa la formación de sólo un pico anódico (IIa), asociado a la oxidación de la especie previamente reducida. Un estudio más detallado del voltamperograma, muestra que a potenciales más anódicos que el pico IA (recuadro), se observa un incremento importante de la corriente, la cual puede deberse a una corriente capacitiva, producto de adsorción de los aditivos sobre la superficie del electrodo.

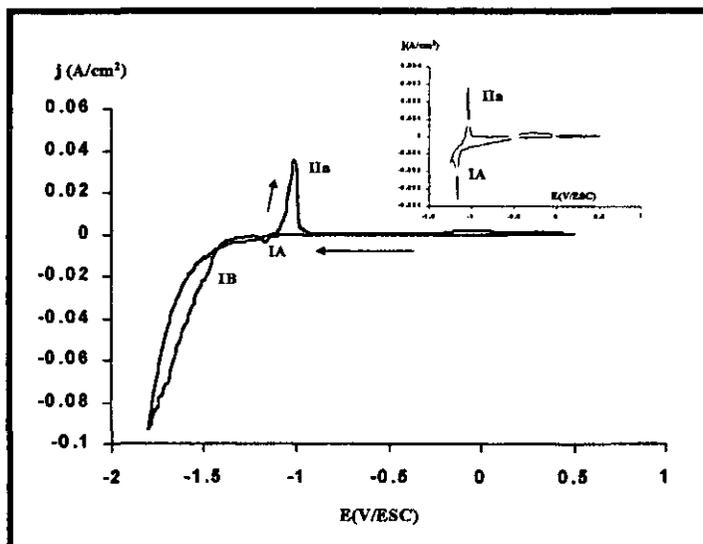


Fig. IV.G.1: Voltamperograma típico sobre Pt, obtenido a partir de una solución de zinc en presencia de PEG 8000 (1.2 g/L) y BA (0.1 g/L). $E_{\lambda} = -1.8$ V/ESC. (recuadro) $E_{\lambda} = -1.2$ V/ESC

Por otra parte, se observa que la magnitud del pico de oxidación depende de ambos procesos de reducción (A y B). Por lo que la reducción ocurre en dos procesos. Un comportamiento similar fue observado durante el estudio de la influencia del PEG 8000, sobre el mecanismo de depósito de zinc, atribuyendo la formación de los dos picos de reducción, a la formación de sitios activos energéticamente diferentes.

IV.G.2 Estudio por Cronoamperometría

En la figura IV.G.2, se muestran los transitorios corriente-tiempo obtenidos a diferentes pulsos de potencial. Cuando el valor del potencial aplicado, esta en el intervalo correspondiente al pico I_A del voltamperograma, se observa que el transitorio, tiene el comportamiento característico de un proceso de reducción en competencia con un proceso de adsorción. Cuando el pulso de potencial aplicado fue más catódico, se observa solamente un decaimiento de la corriente. Como lo muestran los transitorios corriente-tiempo, el proceso de reducción de zinc esta en competencia con un proceso de adsorción sobre la superficie del electrodo.

Cuando los procesos de nucleación están dominados por la adsorción, los modelos de nucleación utilizados en este trabajo no son validos, por lo que no se hace un análisis de los transitorios.

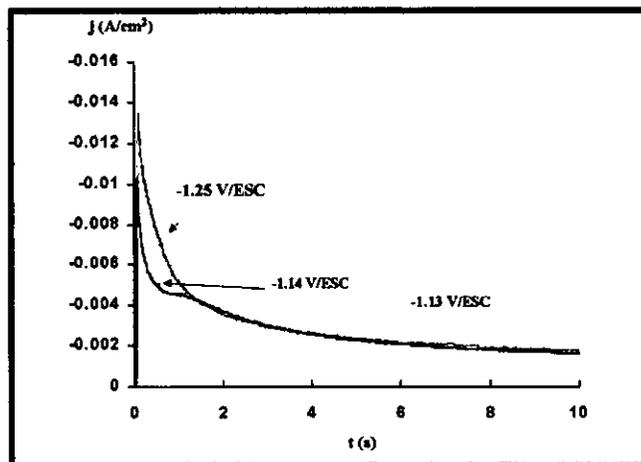


Fig.IV.G.2: Familia de transitorios corriente-tiempo, obtenidos sobre Pt, a diferentes pulsos de potencial, durante la reducción de zinc en presencia de PEG 8000 y BA

IV.G.3 Análisis de los depósitos por SEM

En la figura IV.G.3, se muestra el análisis por SEM de los recubrimientos obtenidos sobre un electrodo de acero AISI 1018. Los depósitos fueron crecidos en condiciones potenciostáticas a -1.3 V/ESC durante 5 min. Se observa la formación de un recubrimiento suave y con brillo. El análisis por EDX del recubrimiento (Fig. IV.G.3b) muestra que se trata únicamente de zinc.

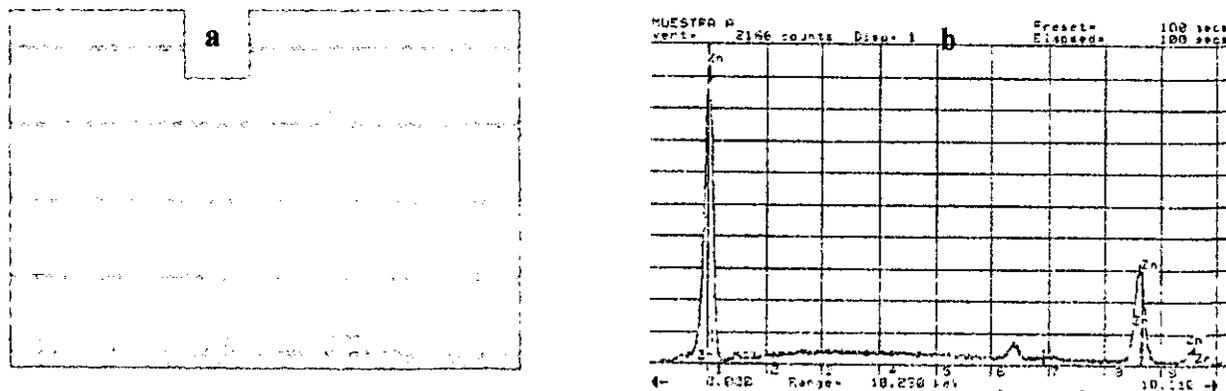


Fig. IV.E.3 Análisis por (a) SEM y (b) EDX del recubrimiento de zinc, obtenido en presencia de PEG 8000 y BA. $E = -1.3$ V/ESC $t = 5$ min.

En esta parte se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de el electrodeposito de zinc, considerando diversos parámetros importantes para la obtención de recubrimientos de zinc de excelente calidad.

El estudio termodinámico, junto con los resultados obtenidos por voltamperometría de inversión de potencial muestran que la electrodeposición de zinc, tanto en ausencia como en presencia de aditivos, transcurre a través de la especie cloro-complejo $ZnCl_4^{2-}$, que es reducida a $Zn(0)$. Durante el proceso de reducción se observa la competencia entre dos procesos: uno que comprende la reducción de la especie $ZnCl_4^{2-}$ y que es controlado por difusión y otro proceso que comprende la reducción de una especie adsorbida sobre la superficie del electrodo, probablemente se trate de la misma especie compleja cloro-zinc. Asimismo, es necesario considerar que la especie insoluble $Zn(OH)_2$ es formada y descargada continuamente sobre la superficie del electrodo, y producida por el incremento del pH interfacial sobre la superficie del electrodo. Los resultados obtenidos muestran que el proceso de crecimiento de nucleación es complejo e involucra diversos procesos asociados, por lo que su análisis es bastante complejo.

Uno de los parámetros importantes a controlar en los baños electrolíticos, durante la electrodeposición de zinc, es su concentración. En este sentido, los resultados obtenidos indican que a concentraciones mayores o iguales a 0.4 M de $ZnCl_2$, se obtienen recubrimientos compactos que funcionan excelentemente como recubrimientos protectores de acero, disminuyendo considerablemente la velocidad de corrosión. En estas condiciones, se encontró una relación entre el tipo de nucleación, el crecimiento de los cristales y la resistencia a la corrosión, observándose que una nucleación de tipo instantánea produce recubrimientos más resistentes a la corrosión.

Por otra parte, el estudio sobre la factibilidad de utilizar compuestos polietoxilados como agentes surfactantes no iónicos en los baños de electrodeposito de zinc, muestra que este tipo de compuestos modifican radicalmente la morfología de los recubrimientos, obteniendo recubrimientos compactos con morfología de hojuelas agrupados en nódulos. Asimismo se observo que los recubrimientos obtenidos en estas condiciones son más resistentes a la corrosión que aquellos obtenidos en ausencia de aditivo. Los mejores resultados fueron obtenidos cuando se utilizo PEG 8000 como aditivo, obteniendo depósitos compactos y de apariencia metálica.

La forma en la que actúa el PEG 8000 es compleja ya que por una parte provoca la aparición de sitios activos libres sobre la superficie del electrodo, sobre los cuales es adsorbido el cloro-complejo de zinc, y por otra parte actúa bloqueando otros sitios activos. Este comportamiento provoca que el proceso de nucleación sea complejo. Se observo que el proceso de nucleación que involucra a la especie adsorbida determina la orientación y morfología de los cristales, por lo que un control adecuado del crecimiento de cristales en esta etapa, permitirá la obtención de mejores recubrimientos.

Otro de los componentes principales en los baños electrolíticos es el abrillantador. Como abrillantador se probó un compuesto cetónico-aromático a diferentes concentraciones. El compuesto utilizado provoca cambios en el mecanismo de nucleación de zinc, A bajas concentraciones (< 0.2 g/L) de aditivo, se observan la nucleación de dos procesos asociados, que corresponde a una nucleación de tipo progresiva en tres dimensiones en ambos casos. Cuando la concentración es mayor o igual a 0.2 g/L, se observa sólo un proceso de nucleación, en este caso corresponde a una nucleación en dos dimensiones, es decir a la formación de monocapas. Este hecho es de gran

importancia ya que un recubrimiento en dos dimensiones es una capa más compacta. Asimismo, se incrementa la velocidad de nucleación, por lo que los clusters son de menor tamaño. De esta manera, el uso de compuestos cetónico-aromáticos permite la obtención de recubrimientos finos, con brillo y resistentes a la corrosión.

Tanto el compuesto polietoxilado (PEG 8000) (agente surfactante), como el compuesto cetónico-aromático (abrillantador), pueden ser considerados como aditivos adecuados para la electrodeposición de zinc a partir de baños ácidos concentrados en cloruros.

Cabe recordar que el objetivo de este trabajo es el desarrollo de baños de electrodeposición de aleación Zn-Co, por lo que, la siguiente parte consiste en probar la factibilidad de estos mismos compuestos como agentes aditivos para la electrodeposición de cobalto en el mismo medio y posteriormente en la obtención de la aleación.

IV.I Bibliografía

1. S. Rajendran, V. N. Loganathan, S. Bharathi, C. Krishna and K. R. Anandakumaran, in Surface Finish '96, P. K. Nair, Editor, Cleveland International Technical Conference Proceedings, Session C, Zinc and Cadmium Plating., (1996) 107
2. C. Cachet, R. Wiart, I. Ivanov, Y. Stefanov and S. Rashkov., *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 713
3. R. Ichino, C. Cachet and R. Wiart., *J. Appl. Electrochem.*, **25** (1995) 556
4. J. Mc Breen and E. Gannon., *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 1667
5. M. Sánchez, F. Alonso and J. M. Palacios., *J. Appl. Electrochem.*, **23** (1993) 364
6. D. J. Mackinnon and J. M. Brannen., *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982) 21
7. D. J. Mackinnon, J. M. Brannen and P. M. Morrison., *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982) 39
8. F. Galvani and I. A. Carlos., *Metal Fin.*, Feb (1997) 70
9. W. E. Rosenberg and F. H. Holland., *Plat. Surf. Finish.*, Jan (1991) 51
10. W. H. Safranek (ed). "The properties of electrodeposited metals and alloys". 2nd. Edition (AESF Florida, 1986)
11. M. Miranda-Hernández and I. González., *Electrochim. Acta.*, **42** (1997) 2295
12. M. Smith and A.E. Martell, "Critical Stability Constants" Vol 4, Plenum Press, New York (1974)
13. A. Rojas and I. Gonzalez, *Anal. Chim. Acta*, **187** (1986) 279
14. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, I. Gonzalez and J.G. Ibáñez, *Anal. Chim. Acta.*, **259** (1992) 95
15. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta.*, **278** (1993) 321
16. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez and I. González, *Anal. Chim. Acta.*, **278** (1993) 335
17. A. Rojas-Hernández, M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I. González *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 365
18. G. Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez S. "Diagramas de zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico". Ed. UAM-I. Mexico (1993).
19. G. J. Hills, D. J. Schiffrin and J. Thompson, *Electrochim. Acta*, **19** (1974) 657
20. S. Fletcher, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 917

21. S. Fletcher and G. S. Halliday, *J. Electroanal. Chem.*, **159** (1983) 167
22. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro, and B. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.*, **138** (1982) 225
23. W. C. Hsie and J. R. Selman, *Electrochim. Acta*, **30** (1985) 1381
24. B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28** (1983) 879
25. A. Serruya, B. R. Scharifker, I. Gonzalez, M. T. Oropeza, and M. Palomar-Pardave, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 451
26. G. Trejo, A. F. Gil, and I. Gonzalez, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3404
27. G. Trejo, A. F. Gil, and I. Gonzalez, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 1287
28. 1993 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02, wear and Erosion; Metal corrosion, P.C. Fasio et al., Editors, ASTM G 5. Standard Reference Test for Making Potenciostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, p. 71, ASTM, Philadelphia, PA (1993)
29. J. W. Dini, *Electrodeposition. The material science of coatings and substrates.* (Noyes Publications. New jersey, 1995).
30. T. F. Franklin, *Surface and Coatings Technology* ., **30** (1987) 415
31. L. Oniciu, L. Muresan., *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 565
32. D. A. Vermilyea, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1995) 66
33. D. Stoychev and s. Rashkov, *Commun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci.*, **9** (1976) 618
34. A. Aragón, M. G. Figueroa, R. E. Gana, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 558
35. D. Stoychev, I. Vitanova, T. Vitanov and S. Rashkov., *Surf. Technol.*, **7** (1978) 427
36. M. Wünsche, R. J. Nichols, R. Schumaker., W. Beckman and H. Meyer. *Electrochim. Acta.*, **38** (1983) 647
37. G. Trejo, R. Ortega Borges, Y. Meas V., E. Chainet, B. Nguyen and P. Ozil., *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4090
38. M. Pushpavanam and K. Balakrishnan., *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 283
39. C. Karwas and T. Hepel., *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 1672
40. R. Fratesi, G. Roventi, G. Giuliani and C. R. Tomachuk., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 1088

41. H. Ruiz, G. Trejo., R. Ortega Borges., Y. Meas V. Memorias XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica., 1998
42. Bard, Allen., Faulkner. Larry Electrochemical Methods John Wiley and Sons. Inc. 1980 Canada.
43. B. R. Scharifker and J. Mostany., *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13
44. P. M. Riogano, C. Mayer, T. Chierchie., *J. Electroanal. Chem.* **248** (1988) 219
45. Manuel Palomar-Pardave., Ignacio González., Ana B. Soto., Elsa M. Arce., *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1998) 125
46. M. Sánchez Cruz, F. Alonso, J. M. Palacios., *J. Appl. Electrochem.* **23** (1993) 364
47. G. Barceló, M. Serrat, C. Müller and J. Pregonas., *Electrochim. Acta* ., **43** (1988)13
48. H. Yan., J. Downes., P. J. Boden and S. J. Harris., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1577
49. E. Michailova., I. Vitanova., D. Stoychev and A. Milchev., *Electrochim. Acta.* **38** (1993) 2455
50. E. Michailova., M. Peykova., D. Stoychev and A. Milchev., *J. Electroanal. Chem.* **366** (1994) 195.
51. C. Nila and I. González., *J. Electroanal. Chem.* **401** (1996) 171
52. A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardave and I. González., *Electrochim. Acta* ., **41** (1996) 2647
53. E. Bosco., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1981) 1673
54. E. Bosco and S. K. Rangarajan., *J. Electroanal. Chem.*, **134** (1982) 213
55. Kei Higashi., Hisaaki Fukushima ., Takayuki Urakawa., Takeshi Adaniya and Kazuo Matzudo., *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 2081
56. D. Stoychev and S. Rashkov, *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 741
57. F. Hanna and H. Noguchi., *Met. Finish.*, **86** (1988) 33
58. F. Hanna and H. Noguchi., *Bull. Electrochem.*, **5** (1989) 257
59. J. Chen and Li Zh., *Surf. Treat. Techn. Abstr.* **35** (1993) 283
60. D. Mockute, G. Bernotiene., *J. Appl. of Electrochem.* **27** (1997) 691
61. A. Stantkeviciute, K. Leinartas, G. Bikulcius, D. Virbalyte, A. **28** (1998) 89-95
62. H. Yan., J. Downes, P. J. Boden, and S. J. Harris., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1577

63. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187
64. M. Y. Abyaneh and Fleischmann., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 197
65. M. Y. Abyaneh, J. Hendrikx, W. Visscher and E. Barendrecht., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2654
66. Palomar-Pardavé M., Miranda-Hernandez M., González I. And Batina I. *Surf. Sci.* **339** (1998) 80
67. A. Bewik. M. Fleischmann and H. R. Thirsk., *Trans. Faraday Soc.* **58** (1962) 2200
68. D. Armstrong, M. Fleischmann and H. R. Thirsk., *J. Electroanal. Chem.*, **11** (1966) 208
69. M. Fleischmann and H. R. Thirsk “Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering,” vol. 3 (P. Delahay ed.) Interscience, New York 1963. P. 165

Capítulo V

Electrodepósitos de Cobalto

V. ELECTRODEPÓSITO DE COBALTO

Los electrodepuestos de cobalto y sus aleaciones son ampliamente utilizados en la industria de la computación. Asimismo, junto con el zinc puede ser utilizado como recubrimiento protector contra la corrosión. En los electrodepuestos de zinc, la adición de pequeñas cantidades de cobalto incrementa considerablemente la dureza, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión de los recubrimientos protectores.

Diversos factores afectan las propiedades físicas de los recubrimientos de cobalto y sus aleaciones. El efecto del pH de la solución sobre la estructura y propiedades magnéticas de películas de cobalto electrodepositadas a partir de CoSO_4 y CoCl_2 han sido reportadas [1-2]; Se ha encontrado que la orientación cristalográfica y propiedades magnéticas de las películas de cobalto están estrechamente relacionadas con el pH y la presencia de aditivos en la solución. Para el electrodeposito de cobalto sobre carbón vítreo a partir de $\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)$ [3], se ha mostrado que el crecimiento de cristales fue morfológicamente inestable y los transitorios de corriente tiempo son complicados. P. Jiang et al. [4-7] han propuesto la formación de diferentes especies intermediarias durante la electrodeposito de cobalto en presencia de oxígeno. Por otra parte, A. B. Soto et al. [8] han propuesto un intervalo de potencial en el cual es posible llevar a cabo el depósito de cobalto sin interferencia de evolución de hidrógeno, utilizando para ello un medio amoniacal a pH ácido.

A pesar de la importancia que tiene el conocimiento del mecanismo de formación de los primeros cristales y su influencia sobre la morfología de los depósitos, el mecanismo de nucleación y el proceso de electrocristalización durante el electrodeposito de cobalto ha recibido poca atención en comparación con el estudio de otros metales.

Por lo tanto, es de interés investigar con mayor detalle el mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales durante la electrodeposito de cobalto a partir de soluciones acuosas.

Como ya se ha mostrado en secciones anteriores, la voltamperometría y la cronoamperometría (transitorios corriente-tiempo) pueden dar información directa sobre el mecanismo de nucleación en dos y tres dimensiones [9-10]. Asimismo, la respuesta en voltamperometría permite identificar el proceso de nucleación, ya sea que ocurra por control cinético interfacial o bajo control cinético difusional [11].

En esta sección, la cinética de nucleación y crecimiento de cristales de cobalto en soluciones concentradas en cloruros es estudiada por voltamperometría y cronoamperometría. Se estudia la influencia de la concentración de iones $\text{Co}(\text{II})$ sobre el mecanismo de nucleación, así, como la influencia de los aditivos seleccionados durante el estudio de la electrodeposito de zinc (PEG 8000 y el compuesto cetónico-aromático, BA).

V.A *Estudio Termodinámico de las soluciones de cobalto*

En el estudio fisico-químico de sistemas multi-componentes y multi-reaccionantes, uno de los principales problemas es la predicción de las condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones ya que dependen de las condiciones específicas de experimentación. Un método gráfico reportado por Rojas et al. [12-15] permite el estudio de este tipo de sistemas utilizando la definición de especies generalizadas y los equilibrios relacionados a través de las constantes de equilibrio,

dependiendo únicamente de las condiciones de amortiguamiento. Este método gráfico permite una visión rápida y precisa de las especies presentes a diferentes condiciones de amortiguamiento.

En esta sección se utiliza el método propuesto por Rojas para el estudio termodinámico de las especies de cobalto susceptibles de existir en solución a las diferentes condiciones de trabajo. La metodología ha sido descrita en la sección de la primera parte, por lo que sólo se consideran los puntos más relevantes de este estudio.

Con el propósito de determinar y establecer las especies químicas de cobalto (Co(II)) presentes a las condiciones experimentales, se realizó un estudio termodinámico utilizando Diagramas de Existencia Predominio (DEP). Un DEP permite el análisis gráfico de las propiedades químicas de la especie de Co. Para construir el DEP se consideraron las constantes de formación entre Co(II), H₂O y Cl, no se encontraron datos reportados en la literatura sobre la formación de complejos entre Co(II) y H₃BO₃. El DEP para las especies de cobalto es construido considerando una concentración total de cloruro de 3M que corresponde a un amortiguamiento en esta especie de $pCl' = -0.477$. El diagrama obtenido es mostrado en la figura V.A.1.

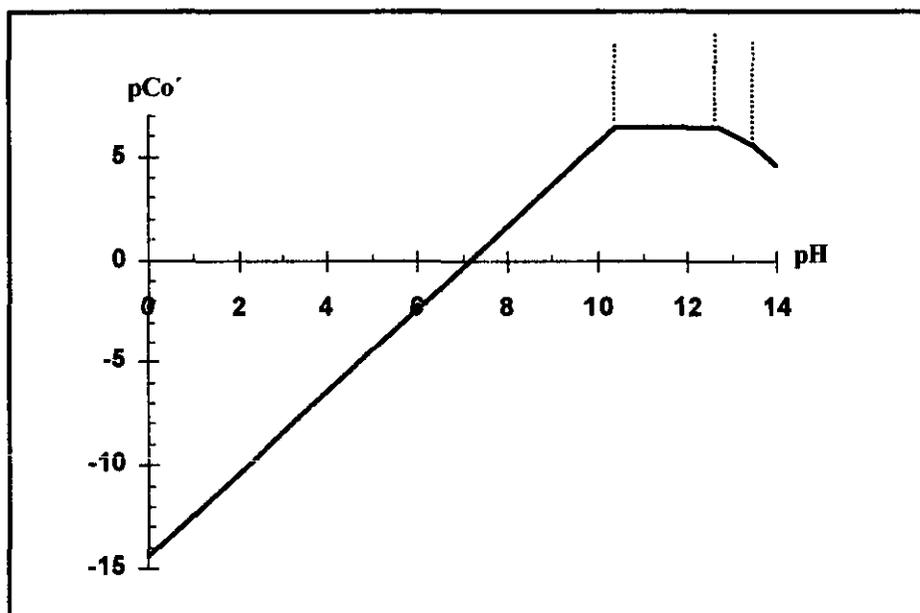
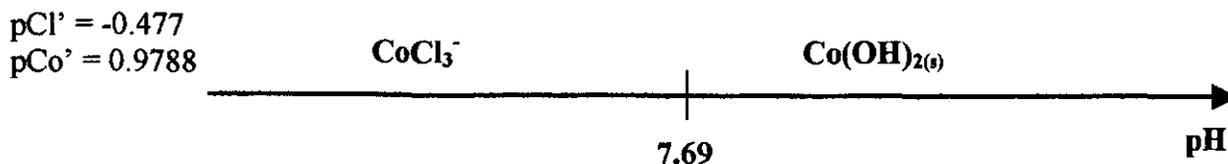


Fig. V.A.1: DEP para el sistema Co(II)/Cl⁻/H₂O, con amortiguamiento simple

En este diagrama se muestran tanto las especies solubles como insolubles susceptibles de existir en solución. Por debajo de la línea continua existen las especies insolubles y por arriba las especies solubles.

Considerando una concentración total de Co (II) de 0.105M ($pCo' = 0.978$) se observa, a partir de la figura V.A.1, que el complejo $CoCl_3^-$ existe en el intervalo de pH de 0 a 7.69, a pH mayor predomina la especie insoluble $Co(OH)_{2(s)}$, como se puede observar en el siguiente diagrama unidimensional:



En este diagrama se indica la existencia de diferentes fases de cobalto, dependiendo del pH de la solución. A pH menor o igual a 7.69 existe la especie soluble CoCl_3^- , mientras que a pH mayor predomina la especie insoluble: hidróxido de cobalto $\text{Co(OH)}_{2(s)}$. Considerando el diagrama unidimensional anterior y siguiendo la metodología descrita en el anexo II, se construye un diagrama tipo Pourbaix para el sistema $\text{Co(II)}/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ a doble amortiguamiento ($\text{pCl}' = -0.477$ y $\text{pCo}' = 0.9788$).

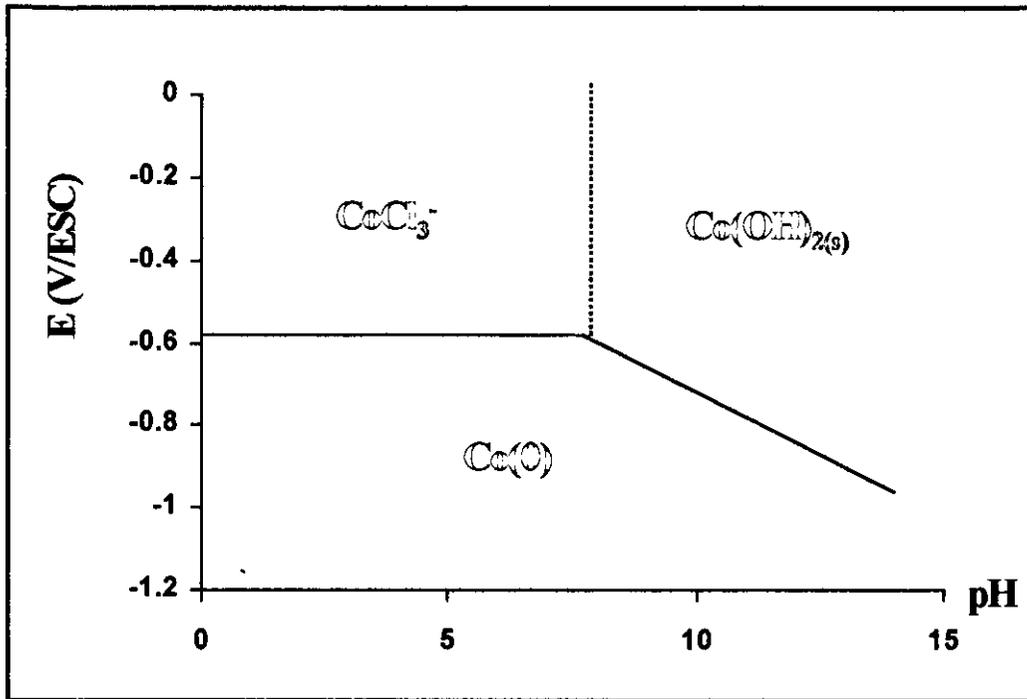


Fig. V.A.2: Diagrama tipo Pourbaix para el sistema $\text{Co(II)}/\text{Co(0)}$ a doble amortiguamiento ($\text{pCl}' = -0.477$ y $\text{pCo}' = 0.978$).

En el diagrama anterior se observa como en el intervalo de pH de 0 a 7.69 el equilibrio de reducción esta dado por la siguiente reacción:



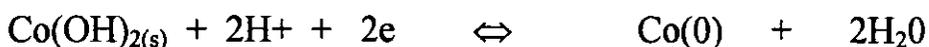
Con un potencial condicional $E' = -0.5838 \text{ V/ESC}$

Obtenido a partir de la siguiente ecuación (ec. 1):

$$E'_{\text{CoCl}_3^-/\text{Co(0)}} = -0.511 - 0.03\text{pCo}' + 0.09 \text{pCl}' \quad (\text{V.1})$$

Como se puede observar, en estas condiciones el valor de potencial depende únicamente de la concentración total de Co y Cl^- en la solución. Esta ecuación es válida en el intervalo de pH antes mencionado.

A pH mayor o igual a 7.69 el equilibrio de reducción está dado por la siguiente reacción.



Y su valor de potencial condicional esta dado por la ecuación 2:

$$E'_{\text{Co}((\text{OH})_{\text{s(s)}}/\text{Co}(0))} = -0.1225 - 0.06\text{pH V/ESC} \quad (\text{V.2})$$

Válida en el intervalo de pH de 7.69 a 14

Cuando el pH de la solución tiene un valor de 7.69, las ecuaciones 1 y 2 tienen el mismo valor de potencial $E'_{\text{CoCl}_3/\text{Co}(0)} = E'_{\text{Co}((\text{OH})_{\text{s(s)}}/\text{Co}(0))} = -0.5838 \text{ V/ESC}$. En estas condiciones ambas especies pueden coexistir, por lo que en estas condiciones existe una competencia en el proceso de reducción, entre la especie insoluble y la especie soluble. Un incremento en el pH de la solución, principalmente sobre la superficie del electrodo, puede ocurrir debido a la evolución de hidrógeno en el cátodo [4].

V.B Influencia de la concentración de iones Co^{2+} en solución, sobre el mecanismo de nucleación

El estudio electroquímico fue realizado a partir de soluciones con la siguiente composición: 2.8M KCl en 0.32M de H_3BO_3 con diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.042, 0.063 y 0.10 M. El pH de la solución fue ajustado a 5.0 cuando fue requerido. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.031cm^2 de área geométrica. El dispositivo experimental es como se describe en el anexo I.

Para el estudio de la morfología los recubrimientos fueron crecidos en condiciones potenciostáticas sobre electrodos de platino de 0.03cm^2 de área geométrica.

VI.B.1 Estudio por voltamperometría

La figura V.B.1 muestra las curvas voltamperométricas obtenidas sobre Pt a partir de una solución de 2.8M KCl en 0.32M de H_3BO_3 con diferentes concentraciones de cobalto.

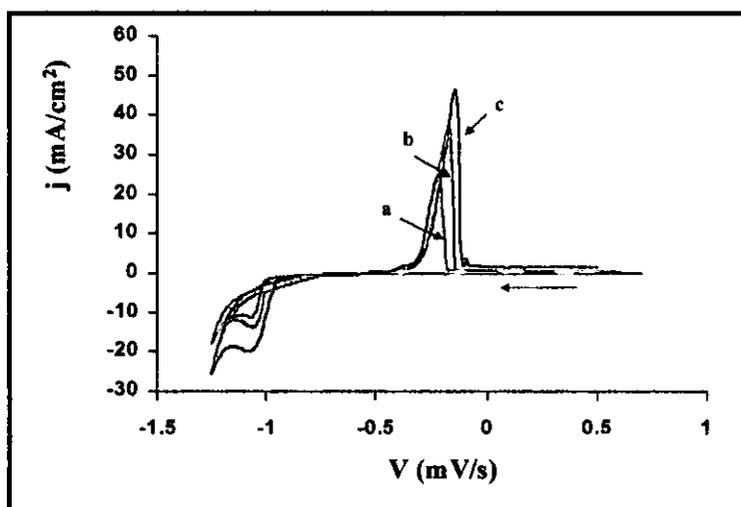


Fig. V.B.1: Conjunto de voltamperogramas obtenido a partir de una solución 2.8M KCl en 0.32M de H_3BO_3 , pH = 5.0, con diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. a) 0.042, b) 0.063, c) 0.1 M. Electrodo Pt.

Los voltamperogramas presentan principalmente tres hechos importantes: El primero, durante el barrido catódico la corriente catódica es prácticamente cero, hasta un punto donde comienza la nucleación de cobalto ($\sim -1.0\text{V/ESC}$). El segundo hecho importante es que se observa un rápido incremento de la densidad de corriente debido al proceso de nucleación y el tercer hecho importante es el sobre-cruce entre el barrido catódico y el barrido anódico, que ocurre al invertir el barrido de potencial. El incremento en la corriente catódica corresponde al depósito de cobalto. Este comportamiento es el mismo a las diferentes concentraciones de cobalto estudiadas. Asimismo, la diferencia observada entre los potenciales de pico anódico y catódico muestra que se requiere un alto sobre-potencial de electrocristalización.

La figura V.B.2 muestra las graficas de la densidad de corriente pico (j_{pc}) contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$). Las curvas fueron obtenidas a partir de soluciones con diferentes concentraciones de cobalto. La regresión lineal en todos los casos es bastante buena. Las

gráficas son líneas rectas con intersección cercana a cero en el eje de la densidad de corriente. Este comportamiento es normal en procesos de deposición que ocurren vía un proceso de nucleación controlado por transferencia de masa.

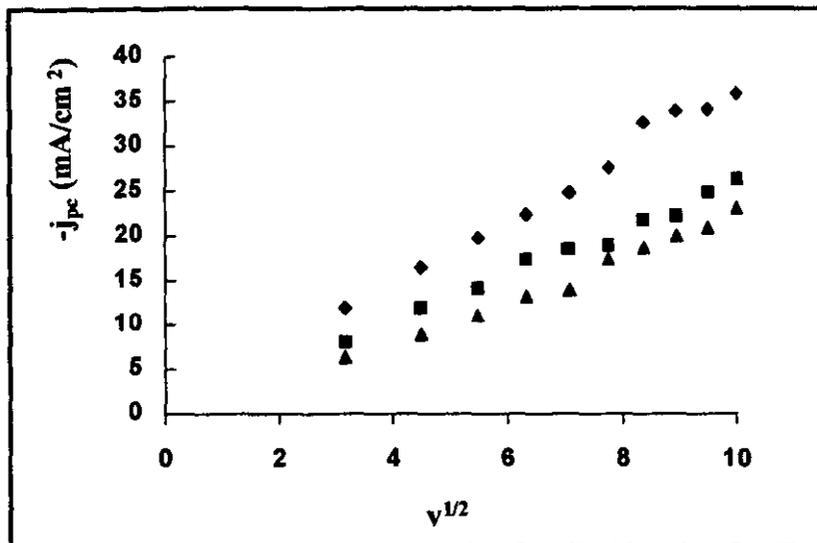


Fig. V.B.2: Variación de j_{pc} en función de la velocidad de barrido a diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ \blacklozenge) 0.1 \blacksquare) 0.063 y \blacktriangle) 0.042 M

VI.B.1.a *Inversiones de potencial*

Cuando el barrido de potencial fue invertido en dirección anódica a diferentes potenciales de inversión (E_λ), se observaron varios picos anódicos (I y II) y son relacionados a la disolución de cobalto a partir del sustrato. Se puede observar que la magnitud de los picos de disolución depende marcadamente del potencial donde fue invertido el barrido (E_λ) (fig. V.B.3). Nótese que E_λ también puede ser definido como el potencial de inicio del barrido en dirección inversa. Estos picos anódicos pueden ser asociados a la disolución de cobalto a partir del electrodo a la solución en forma de diferentes especies iónicas o con la disolución de diferentes fases de cobalto previamente formadas durante el barrido catódico.

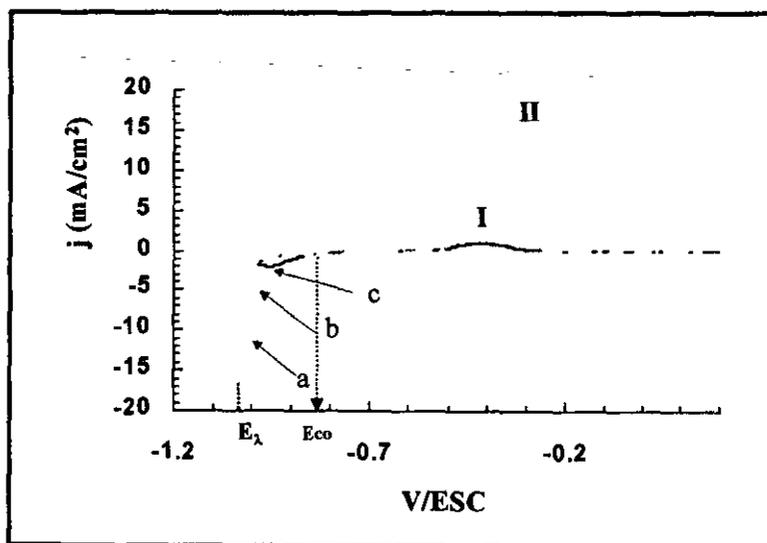


Fig. V.B.3: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes valores de E_λ . a) -1.05 , b) -1.0 c) -0.98 V/ESC

Con el propósito de determinar el tipo de control cinético que ocurre durante el crecimiento de los núcleos, se realizó un estudio utilizando diferentes potenciales de inversión (E_λ). El análisis fue limitado en la región de potencial al pie del pico de reducción ($E_\lambda > E_{pc}$). La fig. V.B.3 muestra un conjunto de voltamperogramas obtenidos a diferentes potenciales E_λ , a una velocidad de barrido de 30 mV/s. El potencial de sobre-cruce (E_{co}) tiene un valor constante de -0.83 V/ESC, (ver tabla I) indicando que un proceso de transferencia de carga controla el proceso de electrocristalización de cobalto en estas condiciones [3,8,11].

E_λ (V/ESC)	Potencial de sobre cruce (E_{co})		
	0.042M	0.063M	0.10M
-1.02	-0.87	-0.83	-0.83
-1.04	-0.84	-0.82	-0.80
-1.06	-0.85	-0.83	-0.80
-1.08	-0.85	-0.84	-0.80
-1.10	-0.85	-0.84	-0.80

Tabla V.B.I. Variación de E_{co} en función del potencial de inversión (E_λ) a diferentes concentraciones de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ $v = 30$ mV/s. Pt

A partir de las predicciones teóricas, cuando E_{co} no depende del potencial de inversión E_λ . El E_{co} puede corresponder al potencial reversible (E') del par redox $CoCl_3^-/Co$ [11], obtenido a partir del diagrama tipo Pourbaix. Para el sistema propuesto E' tiene un valor de -0.58 V/ESC, mientras que E_{co} obtenido experimentalmente tiene un valor de -0.83 V/ESC. La diferencia entre el valor teórico y el valor experimental puede ser debida a la diferencia entre las funciones trabajo del sustrato (platino) y el cobalto, o bien que el mecanismo de descarga sea por esfera externa.

VI.B.2 Estudio por cronoamperometría

Una familia de transitorios-corriente tiempo obtenidas a diferentes potenciales, es mostrado en la fig. V.B.4. A tiempos cortos hay una disminución de corriente que corresponde a la carga de la doble capa, seguido por un incremento en la corriente asociada al crecimiento de una nueva fase y al incremento del numero de núcleos. Dado que los núcleos crecen, el traslape de sus zonas de difusión provoca que se llegue a un máximo en la densidad de corriente. Posterior al máximo, se observa un decaimiento de la densidad de corriente que sigue un comportamiento típico de procesos de difusión.

El análisis de la parte descendente muestra una relación lineal al graficar j vs $t^{-1/2}$, tal como predice la ecuación de Cottrell.

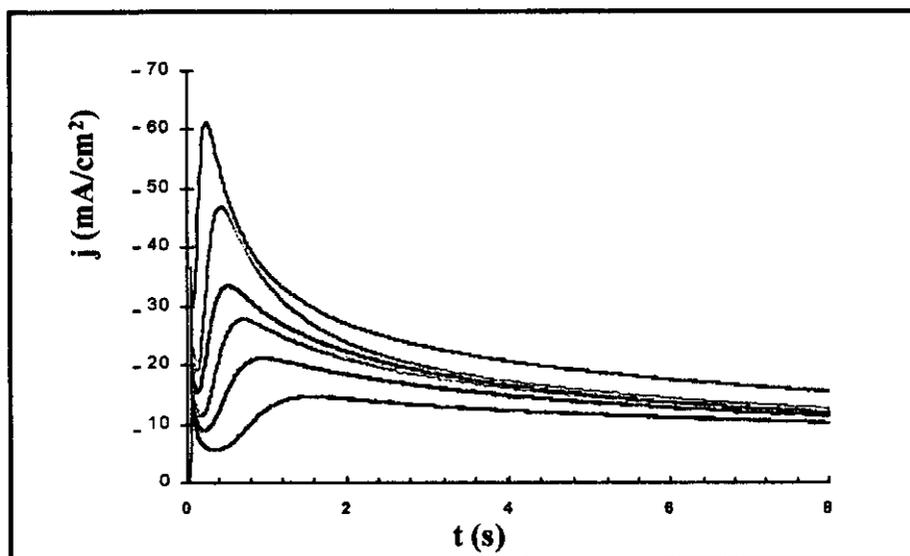


Fig. V.B.4: Familia de transitorios corriente tiempo, obtenida sobre Pt, a diferentes potenciales a partir de una solución 0.10M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8M KCl y 0.32 M de H_3BO_3 .

V.B.2.a Análisis de los transitorios corriente-tiempo

La forma de los transitorios mostrados en la figura anterior es típica de un proceso de nucleación en tres dimensiones controlado por difusión para el crecimiento de los cristales.

Para el análisis de los transitorios se utiliza el modelo propuesto por Scharifker et al [10] para los dos casos límite de nucleación: nucleación instantánea y nucleación progresiva. Estos modelos permiten describir tanto la parte ascendente como la parte descendente de los transitorios. Un criterio conveniente para discernir entre los dos casos extremos de cinética de nucleación, es presentar los resultados experimentales en forma de gráficos adimensionales: $(i/i_m)^2$ vs t/t_m , donde i_m y t_m son las coordenadas de los máximos de corriente, y comparar estos gráficos con los gráficos teóricos resultantes a partir de los modelos de nucleación instantánea y progresiva.

Una gráfica adimensional obtenida con los resultados experimentales y teóricos, es mostrada en la figura V.B.5. A partir de esta figura se observa claramente que el depósito de cobalto sobre platino ocurre a través de un mecanismo de nucleación progresiva. El mismo comportamiento es observado a las diferentes concentraciones de cobalto estudiadas.

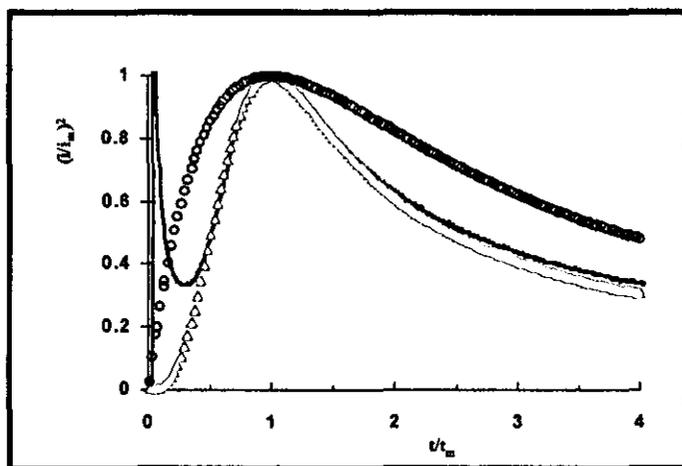


Fig. V.B.5: Gráfico adimensional obtenido a partir de una solución con 0.10M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.8 M KCl y 0.32 M de H_3BO_3 , $E = -1.2\text{V/ESC}$ (OOO) Instantánea, ($\Delta\Delta\Delta$) Progresiva, (—) Experimental

Es importante mencionar que el modelo propuesto por Sharifckcer describe los transitorios de corriente, en el caso de nucleación progresiva, considerando el eventual traslape de las zonas de difusión [9]. Para aplicar el modelo es requisito indispensable que el producto $i_m^2 t_m$ sea constante. Por otra parte el valor del coeficiente de difusión (D) se determinó de manera independiente, utilizando la técnica de cronoamperometría con disco rotatorio, el valor obtenido fue de $5.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Una vez establecido que el proceso de nucleación es progresivo, el producto AN_0 , que define la velocidad de nucleación puede ser evaluado. Asimismo, la densidad numérica de núcleos (N_s) puede ser evaluada a partir del modelo de nucleación progresiva.

La figura V.B.6a muestra la variación de N_s en función del potencial impuesto. Se observa que N_s se incrementa exponencialmente, como es común en procesos de nucleación controlados por difusión. Asimismo, se observa que N_s es independiente de la concentración de cobalto en la solución. Un comportamiento similar es observado para el producto AN_0 (Fig. V.B.6b).

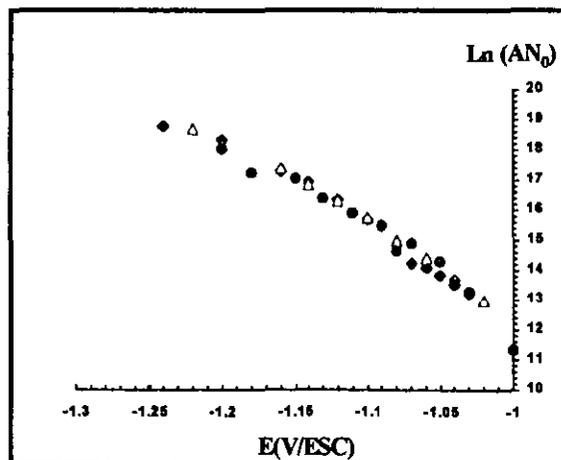
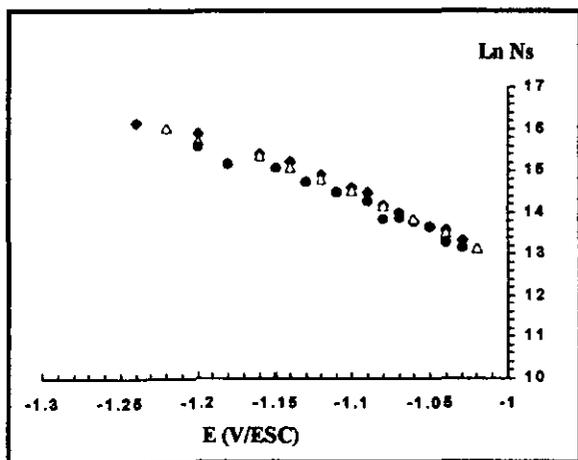


Fig. V.B.6a: Variación de N_s en función del potencial aplicado, a diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. \blacklozenge) 0.042, Δ) 0.063, \bullet) 0.10 M

Fig. V.B.6b: Variación de AN_0 en función del potencial aplicado, a diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. \blacklozenge) 0.042, Δ) 0.063, \bullet) 0.10 M

V.B.3 Caracterización de los depósitos por SEM

El cobalto fue depositado potencioestáticamente a -1.2V/ESC durante 5 min., a partir de una solución 2.8M KCl en $0.32\text{ M H}_3\text{BO}_3$ a diferentes concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0.042 y 0.10 M sobre un electrodo de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica.

La figura V.B.7 muestra el análisis por SEM de los depósitos de cobalto. Cuando la concentración fue de 0.042M los depósitos son de grano fino, menor a $1\ \mu\text{m}$ (Fig. V.B.7a). Asimismo, el análisis por EDX muestra la presencia de oxígeno sobre la superficie del sustrato, por lo que es posible la presencia de especies oxidadas de cobalto, tales como CoOOH , Co_3O_4 , que pueden ser formadas fácilmente por contacto del recubrimiento de cobalto con el medio ambiente [4-7].

Cuando la concentración fue de 0.10M el tamaño de grano de los depósitos fue más grande (Fig. V.B.7b), sin embargo aún menor a $1\ \mu\text{m}$. En ambos casos los recubrimientos son compactos y de color gris metálico.

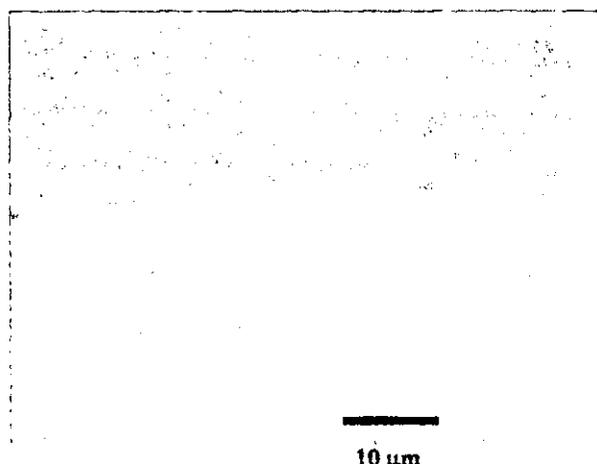
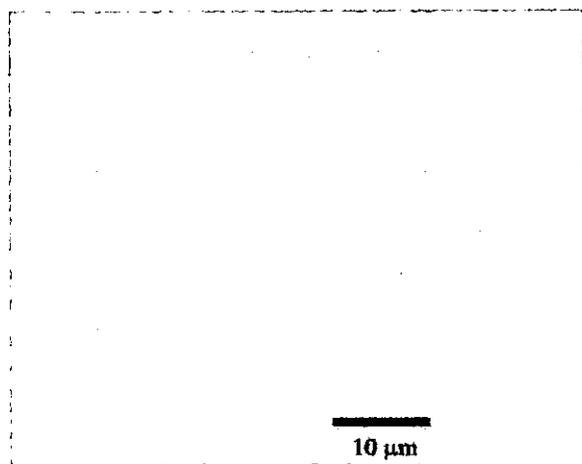


Fig. V.B.7a. Análisis por SEM de los depósitos obtenidos sobre acero a -1.2V/ESC a partir de una solución con 0.042M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fig. V.B.7b. Análisis por SEM de los depósitos obtenidos sobre acero a -1.2V/ESC a partir de una solución con 0.10M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

V.B.4 Conclusiones

El depósito de cobalto ocurre a través de un mecanismo de nucleación progresiva en todas las concentraciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ consideradas, obteniendo recubrimientos con tamaño de grano menor a $1\ \mu\text{m}$, homogéneos y compactos. Asimismo, no se observan cambios considerables en la velocidad de nucleación y en el número de sitios activos sobre la superficie del electrodo en el intervalo de concentraciones estudiado.

V.C Influencia de PEG 8000 sobre la morfología y mecanismo de nucleación de Cobalto

En secciones anteriores se ha mostrado que el aditivo polietoxilado PEG 8000 es viable para ser utilizado como aditivo en los baños ácidos para electrodepositar zinc, actuando como agente de superficie activa, conocido comúnmente como agente nivelador.

Un resultado importante, obtenido en las secciones anteriores, es que, en condiciones potencioestáticas, el aditivo PEG 8000 modifica la cinética de formación de núcleos por bloqueo de una fracción de la superficie activa del sustrato, reduciendo de esta manera el número de sitios activos para la formación de nuevos núcleos y disminuyendo la velocidad de nucleación.

En esta sección, se estudia el efecto que tiene el PEG 8000 sobre el mecanismo de depósito de cobalto, a partir de un baño electrolítico ácido a base de cloruros.

Las técnicas electroquímicas utilizadas para este estudio son: voltamperometría y cronoamperometría. Asimismo, se realizó un estudio de la morfología de los depósitos obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Experimental

El estudio de la influencia de PEG en el electrodeposito de cobalto, se realizó a partir de una solución base de la siguiente composición: 0.1M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8M de KCl y 0.32M de H_3BO_3 , con diferentes concentraciones de PEG 8000: 0.0, 0.4, 0.8 y 1.2 g/L. El estudio fue realizado sobre electrodos de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica.

Para el estudio de la morfología, los recubrimientos fueron crecidos en condiciones potencioestáticas sobre electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica.

V.C.1 Estudio por voltamperometría

En la figura V.C.1, se muestra un conjunto de voltamperogramas obtenidos en ausencia y presencia de aditivo. Durante el barrido catódico, se observa la aparición de un pico catódico (I_c), que corresponde a la reducción del cobalto. El potencial de pico asociado a este proceso se desplaza catódicamente cuando está presente en solución el aditivo, indicando que se requiere un mayor sobre-potencial para llevar a cabo el proceso de reducción. Asimismo, al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa la formación de dos picos de oxidación: un primer pico pequeño (I_a) a potenciales más catódicos y posteriormente se observa un segundo pico de oxidación, un pico grande (II_a). Estos picos están asociados a la disolución de cobalto a partir del sustrato. La diferencia observada entre los valores del potencial de pico catódico y anódicos indica el sobre-potencial requerido para llevar a cabo el electrodeposito, tanto en ausencia como en presencia de aditivo polietoxilado.

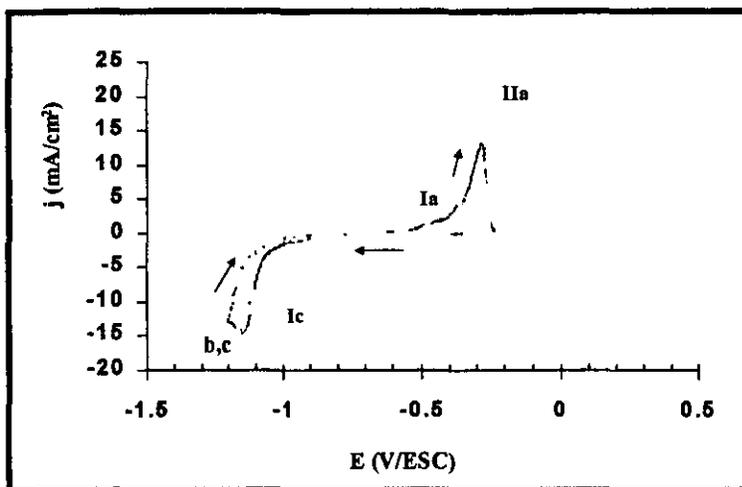


Fig. V.C.1: voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a partir de una solución 0.1M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8M KCl y 0.32M H_3BO_3 , a) 0.0g/L, b) 0.4 g/L, c) 1.2 g/L PEG8000 $v = 30 \text{ mV/s}$

El análisis de la variación de la densidad de corriente pico catódico (j_{pc}) en función de la velocidad de barrido muestra un comportamiento lineal al graficar j_{pc} vs $v^{1/2}$ (fig. V.C.2) indicando que se trata de un proceso controlado por difusión. Asimismo, se observa que la ordenada al origen es cercana a cero, por lo que la presencia de aditivo no modifica el mecanismo de control cinético del proceso de reducción de cobalto.

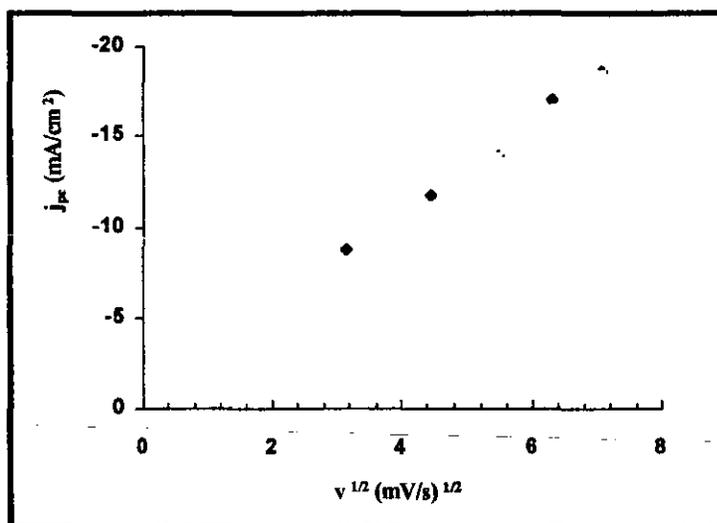


Fig. V.C.2: Variación de j_{pc} en función de $v^{1/2}$ a diferentes concentraciones de PEG8000 (♦) 0.0 g/L, (○) 0.8 g/L, (□) 1.2 g/L

Por otra parte, no se observa un cambio significativo en el valor de j_{pc} al incrementar la concentración del aditivo, por lo que el efecto de bloqueo del aditivo PEG 8000 sobre la superficie del electrodo no es apreciable en estas condiciones.

Como se puede observar en la figura V.C.3, la magnitud de los picos de oxidación depende fuertemente del potencial donde fue invertido el barrido (E_λ). Nótese que es posible definir E_λ como el punto inicial del barrido en dirección inversa. Los picos de oxidación pueden ser asociados a la disolución de cobalto a partir del sustrato a la solución en diferentes especies iónicas, o bien con la disolución de diferentes fases de cobalto previamente formadas durante el barrido catódico.

Resultados similares han sido reportados por A. B. Soto et al. [8,16], durante el estudio electroquímico de cobalto en medio amoniacal.

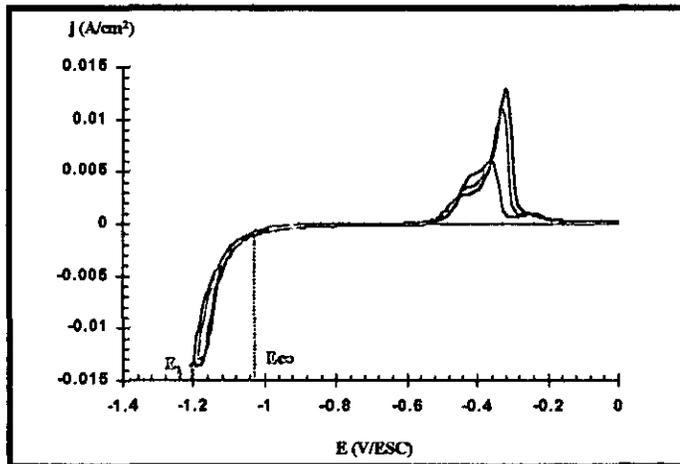


Fig. V.C.3: Voltamogramas típicos obtenidos sobre Pt, a partir de una solución 0.1M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8M KCl y 0.32M H_3BO_3 , con 0.8 g/l de PEG 8000, mostrando el potencial de inversión (E_λ) y el potencial de sobre-cruce (E_{co})

V.C.1.a Estudio por inversiones de potencial

Con el propósito de determinar el tipo de control cinético que tiene lugar durante el crecimiento de los cristales de cobalto, se realizó un estudio por voltamperometría utilizando diferentes potenciales de inversión (E_λ). El estudio fue limitado en la región de potencial al pie del pico catódico ($E_\lambda > E_{pc}$). En la figura V.C.3 se muestra un conjunto de voltamperogramas obtenidos a diferentes E_λ . Se observa que E_{co} se presenta cuando la corriente catódica es diferente de cero, por lo que es posible la existencia de especies electroactivas adsorbidas sobre la superficie del electrodo.

En ausencia de aditivo, el potencial de sobre-cruce (E_{co}) tiene un valor cercano a -0.85 V/ESC y es independiente de E_λ (ver tabla I), indicando de esta manera que el proceso de transferencia de carga controla el proceso de electrocristalización de cobalto. Un comportamiento similar es observado a todas las concentraciones de aditivo utilizadas. Sin embargo, el valor del potencial de sobre-cruce observado cuando esta presente aditivo, tiene un valor más catódico, aproximado a -1.05 V/ESC a todas las concentraciones consideradas (tabla II).

E_{λ} (V/ESC)	E_{co} (V/ESC)
-1.01	-0.86
-1.02	-0.85
-1.04	-0.84
-1.05	-0.85
-1.06	-0.85
-1.07	-0.87

Tabla V.C.I: Variación del potencial de sobre-cruce en función del potencial de inversión para el electrodepósito de cobalto en ausencia de aditivo PEG 8000

Cuando E_{co} es independiente de E_{λ} , la teoría de Fletcher propone que E_{co} puede corresponder al potencial reversible (E') del par redox ion metálico/metal [11]. A partir del estudio termodinámico, E' para el par $CoCl_3/Co$, tiene un valor de -0.584 V/ESC. La diferencia observada entre los valores de potencial puede indicar la presencia de otro fenómeno durante el proceso de electrocristalización de cobalto, por ejemplo, la evolución de hidrógeno, o bien la formación de complejos entre el cobalto y el aditivo PEG 8000.

E_{λ} (V(ESC))	E_{co} (V/ESC)		
	0.4 g/L	0.8 g/L	1.2 g/L
-1.13	-1.060	-1.050	-1.060
-1.14	-1.064	-1.015	-1.043
-1.15	-1.062	-1.029	-1.043
-1.16	-1.061	-1.010	-1.026
-1.17	-1.066	-1.053	-1.053

Tabla V.C.II: Variación del potencial de sobre-cruce en función del potencial de inversión para el electrodepósito de cobalto a diferentes concentraciones de aditivo PEG 8000

V.C.2 Estudio por cronoamperometría

Una familia de transitorios potencioestáticos, obtenidos a diferentes potenciales es mostrado en la figura V.C.4. A tiempos cortos se observa una disminución de la densidad de corriente, este comportamiento corresponde a la carga de la doble capa. Posteriormente se observa un incremento de corriente, producido por el crecimiento de una nueva fase y por el incremento del número de núcleos. Debido al crecimiento de los núcleos, el traslape de los alrededores de las zonas de difusión se incrementa hasta llegar a un máximo, posterior al máximo se presenta un decaimiento de la corriente que se aproxima a la corriente correspondiente a una difusión planar sobre la superficie del electrodo. El análisis de la parte descendente muestra un comportamiento lineal de j_{pc} en función de $t^{-1/2}$, como predice la ecuación de Cottrell, para procesos controlados por difusión.

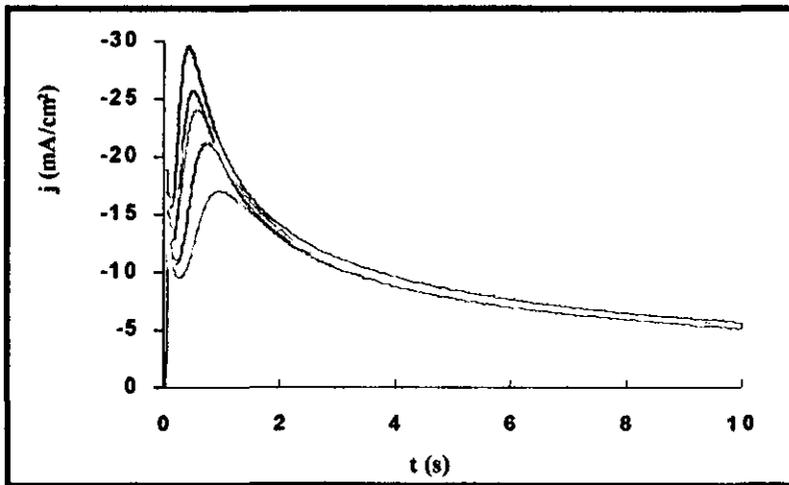


Fig. V.C.4: Familia de transitorios obtenidos durante la reducción de cobalto sobre Pt, en presencia de 0.8 g/L de PEG 8000 en el intervalo de potencial de -1.135 a -1.170 V/ESC .

V.C.2.a *Análisis de los transitorios corriente-tiempo*

La forma de los transitorios mostrados en la figura anterior es típica de un proceso de nucleación en tres dimensiones (3D) controlado por difusión [9-10,17].

Para un proceso de nucleación 3D controlado por difusión, el estudio puede ser realizado utilizando la metodología propuesta por Scharifker et al. [10] para los dos casos extremos de nucleación: nucleación progresiva y nucleación instantánea

Un gráfico adimensional obtenido para los resultados experimentales y teóricos, es mostrado en la figura V.C.5. A partir de esta figura es claro que los resultados experimentales obtenidos durante el proceso de depósito de cobalto sobre acero, se ajustan de muy buena manera al modelo de nucleación progresiva. El mismo comportamiento es observado a las diferentes concentraciones de PEG consideradas. Los resultados obtenidos son similares a los reportados por otros autores, durante el proceso de electrodeposición de cobalto en diferentes medios [6-8].

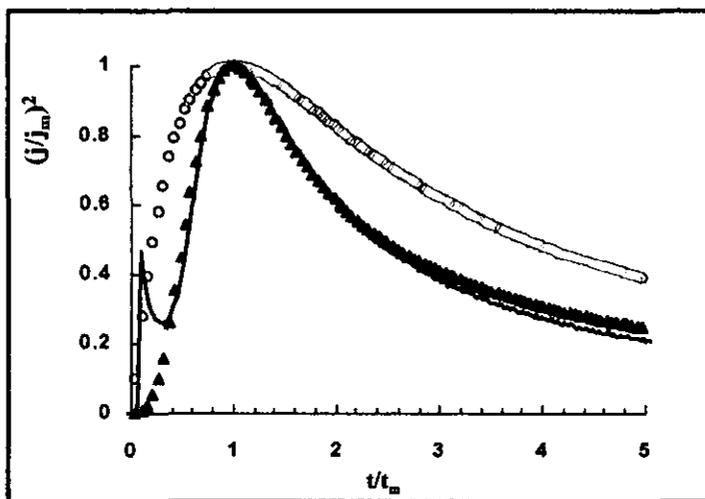


Fig. V.C.5: Gráfico adimensional típico obtenido durante la reducción de cobalto en presencia de PEG 8000 sobre un electrodo de platino. ($\Delta\Delta\Delta$) progresiva, ($\circ\circ\circ$) instantánea, (—) experimental

A partir de los modelos teóricos para nucleación progresiva 3D, es posible determinar algunos parámetros cinéticos del proceso de nucleación. Esto es posible, utilizando las ecuaciones correspondientes para nucleación progresiva descritas en el capítulo III.B.

La figura V.C.6 muestra la variación del producto AN_0 , en función del potencial impuesto. Se observa que la velocidad de nucleación se incrementa exponencialmente con el potencial impuesto, este comportamiento es típico de procesos de nucleación controlados por difusión. Asimismo, se observa que la velocidad de nucleación disminuye al incrementar la concentración de PEG en la solución, este comportamiento esta asociado a la capacidad que tiene el PEG para adsorberse sobre una fracción de la superficie del sustrato inhibiendo la velocidad de formación de núcleos.

Un comportamiento similar es observado en el estudio de la variación de la densidad numérica de sitios activos (N_s) (fig. V.C.7). Asimismo, se observa que en condiciones potencioestáticas, la densidad numérica de sitios activos disminuye al incrementar la concentración de PEG en la solución, lo que demuestra el efecto de bloqueo de sitios activos por parte del aditivo. La disminución del numero de sitios activos, implica un incremento en el radio de los núcleos, por lo que al incrementar la concentración de aditivo, se favorece la formación de clusters de mayor tamaño.

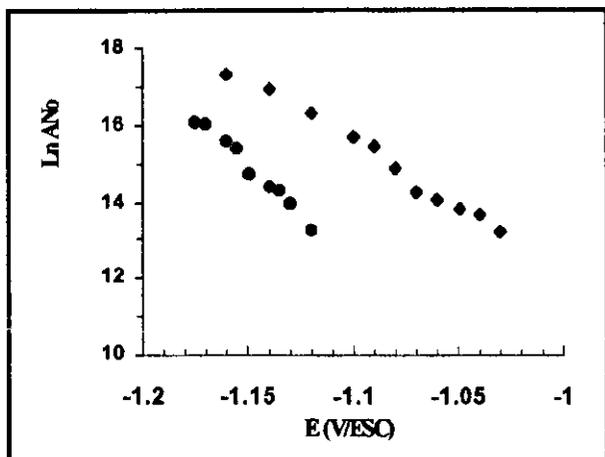


Fig. V.C.6: Variación del producto AN_0 en función del potencial aplicado, para el electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino a diferentes concentración de aditivo PEG 8000 (◆). 0.0 g/L, (▲). 0.4 g/L, (●) 0.8 g/L, (◻) 1.2 g/L

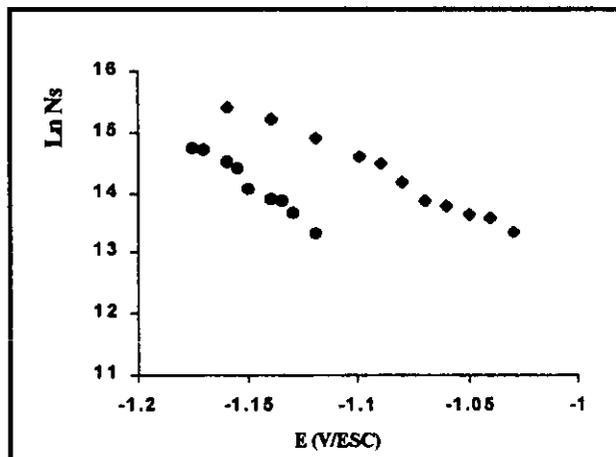


Fig. V.C.7: Variación la densidad numérica de sitios activos N_s en función del potencial aplicado, para el electrodeposición de cobalto sobre un electrodo de platino a diferentes concentración de aditivo PEG 8000 (◆). 0.0 g/L, (▲). 0.4 g/L, (●) 0.8 g/L, (◻) 1.2 g/L

V.C.3 Caracterización de los depósitos por SEM

El estudio morfológico, fue realizado a partir de recubrimientos de cobalto, obtenidos en ausencia y presencia de PEG 8000, a potencial constante de $-1.15V/ESC$ durante 60 seg., tiempo correspondiente a la parte descendente de los transitorios. Para este estudio se utilizaron electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica, el análisis por SEM es mostrado en las figuras V.C.8 y V.C.9.

En ausencia de PEG 8000, se observa un mayor recubrimiento del área del sustrato (fig. V.C.8a). Una ampliación a mayores aumentos es mostrado en la figura V.C.8b, se observa que los

clusters son de diferente tamaño, comportamiento característico de procesos de nucleación progresiva.

Cuando los recubrimientos fueron obtenidos a partir de una solución con 0.8 g/L de aditivo PEG 8000, el área recubierta es menor (fig. V.C.9a). Se observa un incremento en el tamaño de los clusters (fig. V.C.9b). La distribución del tamaño de los clusters es característico de procesos de nucleación progresiva. Estos resultados confirman lo obtenido por medio de los gráficos adimensionales.

En todos los casos el tamaño de los clusters es menor a 1 μm , por lo que los recubrimientos de cobalto obtenidos en estas condiciones son suaves y compactos.

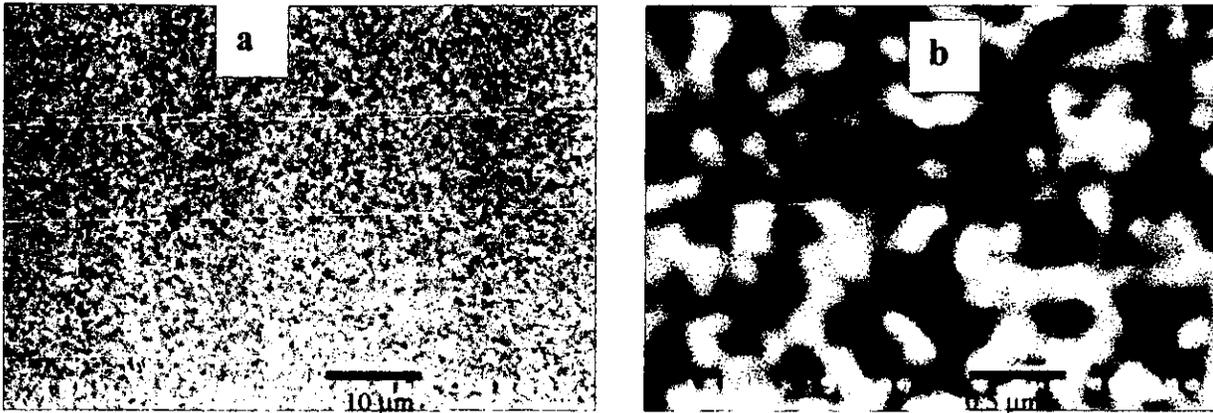


Fig. V.C.8: Micrografías de recubrimientos de cobalto sobre un electrodo de acero AISI 1018 obtenidas a partir de la solución en ausencia de aditivo. $E = -1.15 \text{ V/ESC}$ $t = 60 \text{ seg.}$ a) 2000 aumentos, b) 35000 aumentos

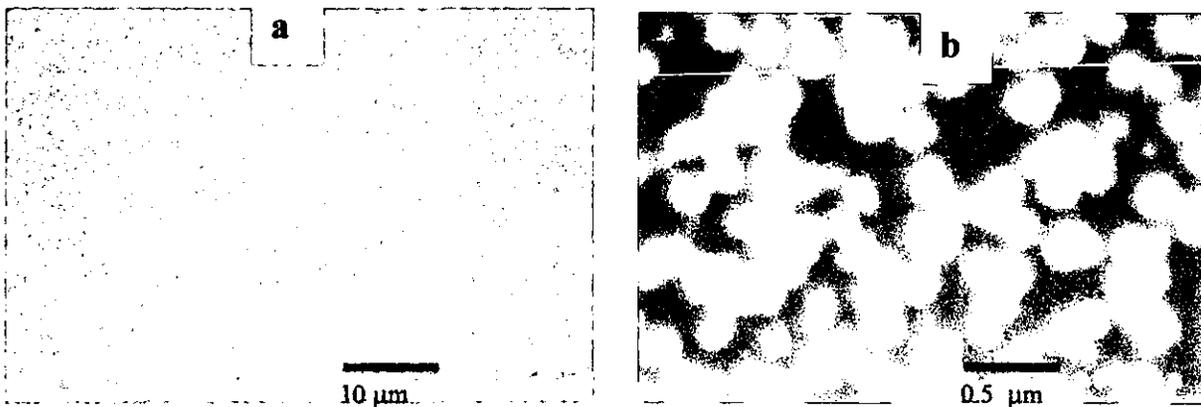


Fig. V.C.9: Micrografías de recubrimientos de cobalto sobre un electrodo de acero AISI 1018 obtenidas a partir de la solución de cobalto con 0.8 g/L de aditivo PEG 8000. $E = -1.15 \text{ V/ESC}$, $t = 60 \text{ seg.}$ a) 2000 aumentos, b) 35000 aumentos

V.C.4 Conclusiones

El proceso de depósito de cobalto, a partir de una solución conteniendo PEG 8000 como aditivo, requiere un mayor sobre-potencial de depósito que el observado en ausencia de aditivo, debido probablemente a la adsorción del aditivo en la superficie del electrodo.

Asimismo, el aditivo PEG 8000 actúa bloqueando una fracción de superficie activa del sustrato, esto provoca que la densidad numérica de sitios activos, así como la velocidad de nucleación, disminuyan. Resultados similares, acerca del comportamiento del PEG, fueron reportados por otros autores, utilizando diferentes compuestos polietoxilados durante el electrodeposición de diferentes metales [18-23]. El estudio de la morfología de los recubrimientos, utilizando la técnica SEM, muestra que los recubrimientos están formados por clusters de diferente tamaño, menores a $1\mu\text{m}$, con características propias de un proceso de nucleación progresivo. Depósitos más homogéneos y adherentes son obtenidos cuando se tiene PEG 8000 como aditivo en las soluciones de electrodeposición.

V.D Influencia del aditivo BA sobre la morfología y nucleación de cobalto

El uso de compuestos cetónico-aromáticos durante el electrodeposición de zinc, visto en secciones anteriores, han mostrado ser un aditivo viable para ser utilizado como abrillantador. De hecho, los compuestos cetónico-aromáticos son utilizados en baños ácidos de cobre [24-27], para la obtención de depósitos brillantes.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante el estudio electroquímico de la influencia de un compuesto cetónico-aromático (BA) sobre el mecanismo de electrodeposición de cobalto en medio ácido concentrado en cloruros.

Experimental

El estudio electroquímico fue realizado a partir de una solución base con la siguiente composición: 0.1M $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8M KCl y 0.32M H_3BO_3 , las concentraciones de aditivo BA utilizadas fueron: 0.0, 0.1, 0.2, 0.4 y 0.8 g/L. Todas las soluciones fueron ajustadas a pH de 5.0. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica. El dispositivo experimental es como se indica en el anexo I.

Para el estudio de la morfología, los recubrimientos fueron crecidos en condiciones potencioestáticas sobre electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica.

V.D.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de 0.8 a -1.3V/ESC. El barrido de potencial fue iniciado en dirección catódica a diferentes velocidades, a partir del potencial de circuito abierto. En la figura V.D.1 se muestra un conjunto de voltamperogramas obtenidos a partir de soluciones de cobalto con diferentes concentraciones de aditivo BA.

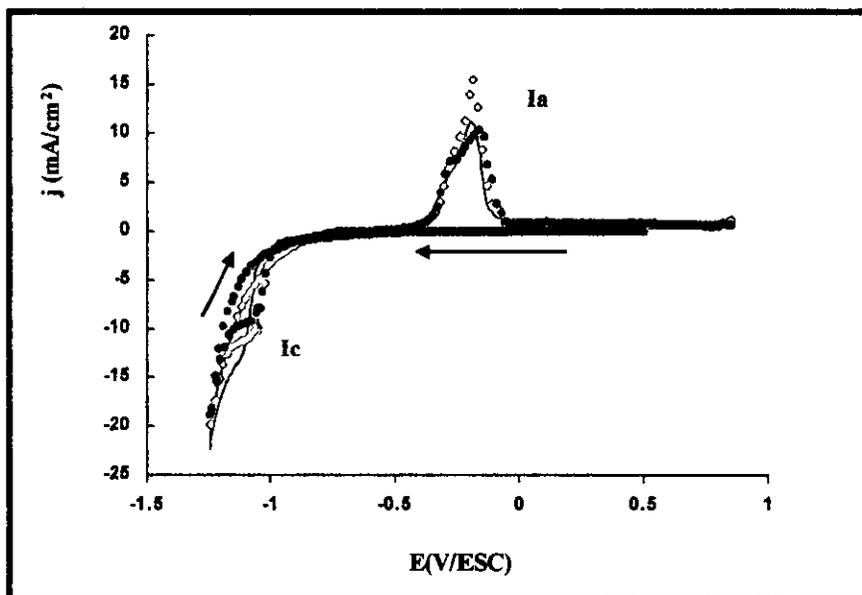


Fig. V.D.1: Voltamperogramas típicos obtenidos sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo: (●) sin aditivo, (◊). 0.1g/L, (—) 0.4g/L de aditivo BA, $v = 30 \text{ mV/s}$

Durante el barrido catódico se observa la formación de un pico (I_c) asociado a la reducción de cobalto. Al incrementar la concentración de BA se observa un incremento en la densidad de corriente pico (j_{pc}). Asimismo, cuando la concentración de BA es mayor o igual a 0.4 g/L, se observa un desplazamiento del potencial de pico catódico, hacia potenciales más negativos, cercanos a la zona de evolución de hidrógeno. En estas condiciones la corriente asociada al proceso de reducción de cobalto tiene una contribución importante de la reducción del medio, este hecho puede provocar una pérdida en la eficiencia del proceso de reducción. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa la formación de un pico de oxidación (I_a), este pico es ancho, por lo que probablemente se trate de varios procesos de oxidación asociados. Cuando la concentración de aditivo es de 0.1g/L el pico es más grande y agudo. Asimismo, se observa un sobre-cruce característico de procesos donde ocurre la formación de una nueva fase.

El análisis de la variación de la densidad de corriente pico (j_{pc}) muestra una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($v^{1/2}$) (fig. V.D.2). En la misma gráfica, se observa que la ordenada al origen tiene un valor de cero, por lo que el proceso de reducción es un proceso controlado por la transferencia de masa [28]. El mismo comportamiento es observado en todas las concentraciones de BA consideradas. Asimismo, se observa que la densidad de corriente pico catódica (j_{pc}) se incrementa cuando la concentración de aditivo es incrementada, dado que la especie electroactiva (el cloro-complejo, $ZnCl_4^{2-}$) no cambia, el aditivo BA modifica la superficie del electrodo incrementando la superficie activa.

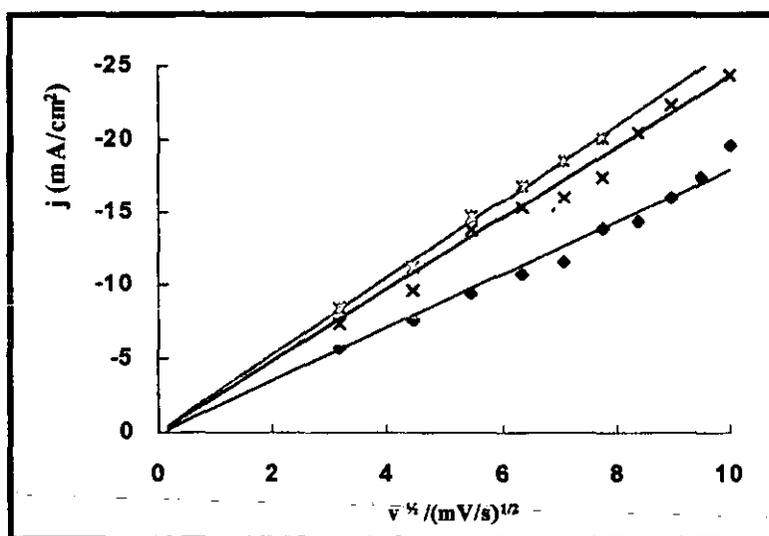


Fig. V.D.2: Variación de la densidad de corriente pico (j_{pc}) en función de la velocidad de barrido a diferentes concentraciones de aditivo: ◆) sin aditivo, ○) 0.1g/L, ×) 0.4 g/L, *) 0.8 g/L de aditivo BA.

Con el propósito de estudiar el comportamiento del pico de oxidación, se realizaron inversiones de potencial a potenciales menos catódicos que el pico de reducción.

V.D.1.a Inversiones de potencial en ausencia de aditivo

La figura V.D.3 muestra una serie de voltamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de inversión (E_λ) a partir de una solución en ausencia de aditivo. A partir de este voltamperograma es posible observar la aparición de dos picos de oxidación (I y II).

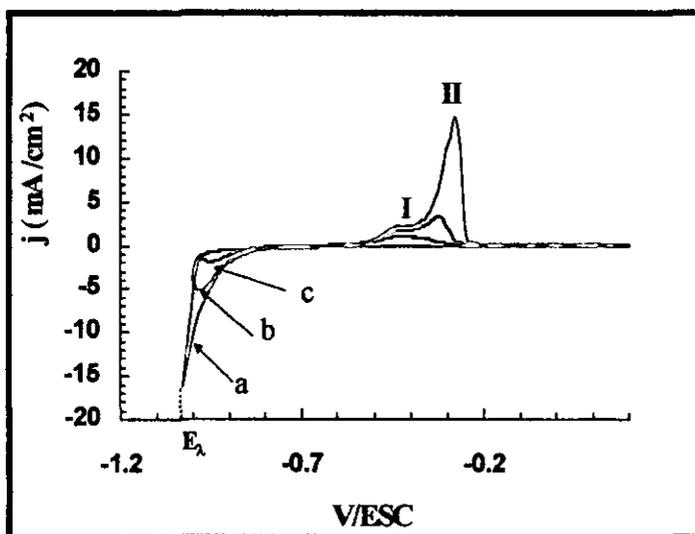


Fig. V.D.3: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes potenciales de inversión (E_λ), a partir de una solución en ausencia de aditivo. (a). $E_\lambda = -1.05$ V/ESC, (b). -1.0 V/ESC, (c) $E_\lambda = -0.98$ V/ESC, $v = 30$ mV/s

De la figura, se observa que el pico I es el primero en formarse, esto sucede a potenciales de inversión más anódicos ($E = -0.98$ V/ESC), cuando la inversión de barrido se realiza a potenciales ligeramente más catódicos, se observa la formación del pico II. Estos picos de oxidación pueden ser relacionados a la oxidación de diferentes formas alotrópicas de cobalto, tales como dos fases cristalinas (α y β) reportadas por Sebilliau y Bibring [29].

V.D.1.b Inversiones de potencial en presencia de aditivo

Cuando está presente en solución el aditivo se observa un comportamiento diferente. En la figura V.D.4 se muestran los voltamperogramas obtenidos al hacer inversiones de potencial a -1.00 V/ESC, a diferentes concentraciones de aditivo BA. Se observa que al incrementar la concentración de aditivo, el pico I tiende a desaparecer. Cuando la concentración de BA es de 0.4 g/L se observa la formación únicamente del pico II de oxidación, de esta manera es posible que la presencia de BA en la solución inhibe la formación de diferentes fases alotrópicas de cobalto.

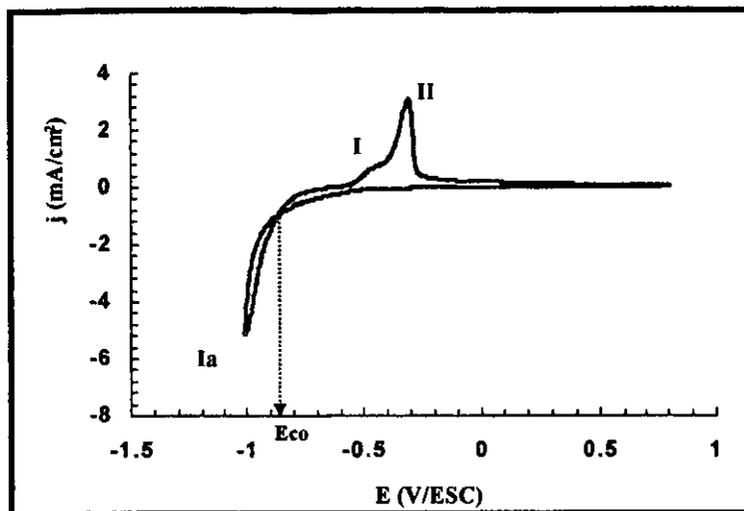


Fig. V.D.4: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo: (—) 0.1g/L, (- -) 0.4g/L, $E_{\lambda} = -1.06$ V/ESC $v = 30$ mV/s

El análisis del potencial de sobre-cruce a diferentes potenciales de inversión, al pie del pico de reducción, muestra que E_{co} no depende de la concentración de aditivo (tabla I) y su valor es similar al observado en ausencia de aditivo BA, por lo que, el aditivo no forma complejos con cobalto en las condiciones consideradas en este trabajo. Asimismo, E_{co} se observa cuando la corriente es diferente de cero, por lo que es probable la adsorción de especie electroactiva sobre la superficie del electrodo. Puesto que E_{co} es un parámetro sensible a los procesos interfaciales, esto significa que a pesar de la evidencia de que el aditivo BA se adsorbe sobre la superficie del electrodo, la etapa limitante del proceso, es la formación de núcleos sobre el sustrato.

Concentración BA (g/L)	E_{co} (mV/ESC)
0.0	-0.83
0.1	-0.87
0.2	-0.85
0.4	-0.88
0.8	-0.85

Tabla V.D.I: Variación del potencial de sobre-cruce en función de la concentración de aditivo BA

V.D.2 Estudio por cronoamperometría

En la figura V.D.5 se muestra una serie de transitorios típicos obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo, a un mismo potencial de -1.07 V/ESC, excepto cuando la concentración de aditivo fue de 0.8 g/L que requirió potenciales más catódicos para observar la formación de un máximo de corriente. Los transitorios tienen el comportamiento típico de procesos de nucleación 3D controlados por difusión.

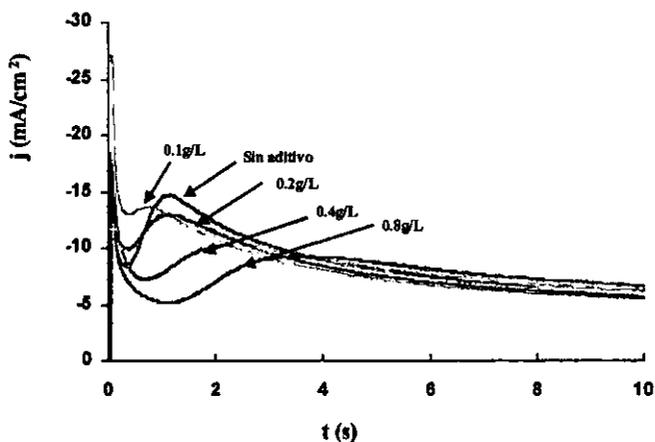


Fig. V.D.5: Transitorios típicos obtenidos sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo: $E = -1.07$ V/ESC, (0.8g/L BA, $E = -1.12$ V/ESC)

Cuando la concentración de BA es de 0.1 g/L, el tiempo al que ocurre el máximo de corriente (t_m), disminuye con respecto al transitorio obtenido en ausencia de aditivo. Asimismo, cuando se incrementa la concentración de BA, el máximo de corriente se desplaza a tiempos más grandes, incrementando de esta manera el tiempo de reducción, poniendo de manifiesto el efecto de bloqueo del aditivo cuando se utilizaron concentraciones mayores a 0.1 g/L. Por otra parte, se observa que la densidad de corriente máxima disminuye al incrementar la concentración del aditivo, debido a que el número de sitios disponibles para la descarga del ión metálico disminuye.

V.D.2.a Análisis de los transitorios corriente-tiempo

La figura V.D.6 muestra el comportamiento típico de los gráficos adimensionales obtenidos a partir de los resultados experimentales durante la reducción de cobalto, y los modelos teóricos de nucleación instantánea y progresiva.

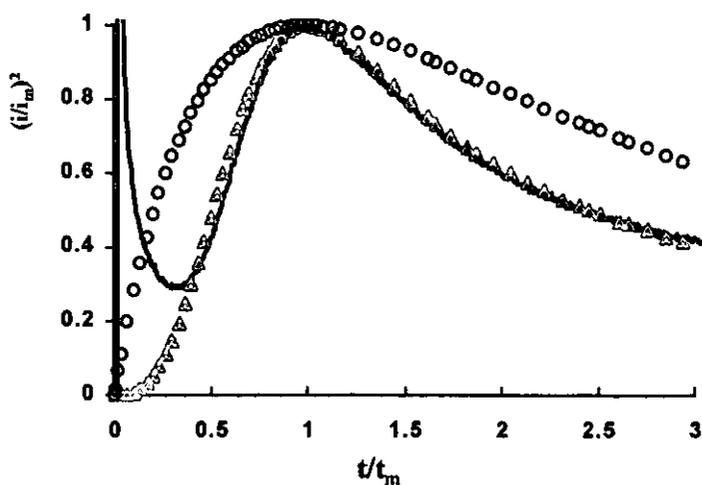


Fig.V.D.6: Gráfico adimensional típico, obtenido durante la reducción de cobalto en ausencia de aditivo y a las concentraciones de 0.2, 0.4 y 0.8 g/L BA. (OOO) Instantánea, (ΔΔΔ) Progresiva, (—) Experimental

Se observa que los resultados experimentales son descritos por el modelo de nucleación progresiva. El mismo comportamiento fue observado en todos los casos considerados, excepto cuando la concentración de BA fue de 0.1 g/L.

Cuando la concentración de aditivo fue de 0.1 g/L, se observa un cambio en el mecanismo de nucleación. En la figura V.D.7 se muestra el comportamiento típico obtenido. Los resultados experimentales son descritos de buena manera por el modelo de nucleación instantánea. Este hecho permite proponer que la concentración más adecuada de aditivo BA es de 0.1 g/L ya que en una nucleación instantánea los núcleos formados son de tamaño similar, produciendo depósitos más compactos.

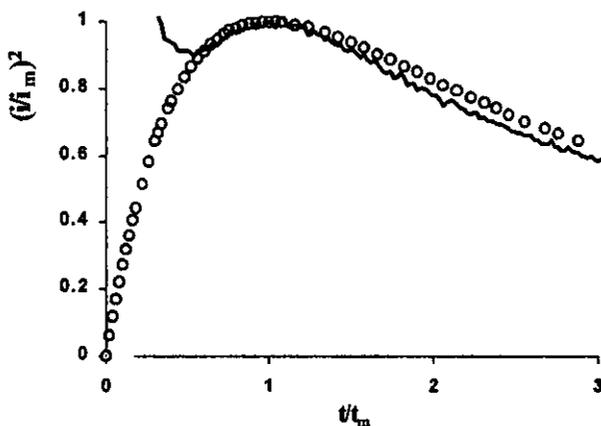


Fig. V.D.7: Gráfico adimensional típico, obtenido durante la reducción de cobalto en presencia de 0.1 g/L de aditivo BA. (OOO) instantánea, () Progresiva, (—) Experimental

La figura V.D.8 muestra la variación de la velocidad de nucleación (A_{No}). Cuando la concentración de aditivo es de 0.2 g/L no existe variación en la velocidad de nucleación (A_{No}) con respecto a la observada en ausencia de aditivo en el mismo intervalo de potencial. Cuando la concentración de aditivo es mayor a 0.2 g/L el intervalo de potenciales aplicado es más catódico, en estas condiciones se observa una disminución considerable en la velocidad de nucleación, este hecho puede ser debido al efecto de bloqueo del aditivo sobre la superficie del electrodo, lo que provoca una inhibición de la velocidad de nucleación.

El análisis de la densidad numérica de sitios formados (N_s) durante el electrodeposición de cobalto a diferentes concentraciones de aditivo es mostrado en la figura V.D.9. Se observa un incremento en N_s cuando la concentración de BA es de 0.1 g/L y a concentraciones mayores de 0.2 g/L se observa una disminución con respecto a lo observado en ausencia de aditivo. De esta manera el aditivo BA actúa como refinador de grano a concentraciones en el intervalo de 0.1 g/L a 2.0 g/L. A concentraciones mayores es más predominante su efecto de bloqueo sobre la superficie del electrodo. Este resultado permite, en primera instancia elegir la concentración de BA adecuada como abrillantador en procesos de electrodeposición de cobalto.

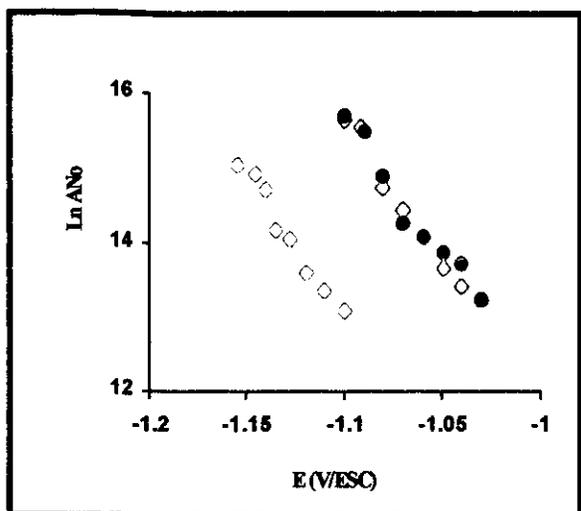


Fig. V.D.8: Variación de la velocidad de nucleación durante la reducción de cobalto sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo: ●) sin aditivo, ◇) 0.2 g/L, ◻) 0.4 g/L

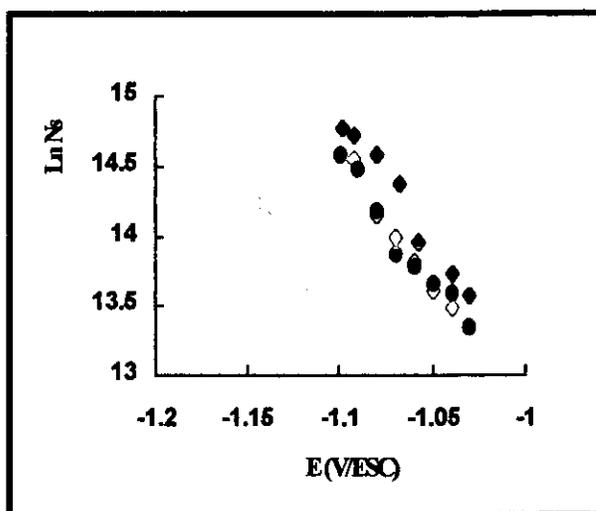


Fig. V.D.9: Variación de la densidad numérica de sitios activos (Ns) durante la reducción de cobalto sobre Pt, a diferentes concentraciones de aditivo: ●) sin aditivo, ◆) 0.1 g/L ◇) 0.2 g/L, ◻) 0.4 g/L

V.D.3 Caracterización de los depósitos por SEM

Para el estudio de la morfología, se prepararon recubrimientos de cobalto a potencial constante de -1.12 V/ESC sobre un electrodo de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica. Los depósitos fueron crecidos hasta obtener un espesor de $10 \text{ }\mu\text{m}$.

En la figura V.D.10 se muestran las micrografías obtenidas a partir de soluciones con diferentes concentraciones de aditivo. En la figura V.D.10a, se muestra el recubrimiento obtenido en ausencia de aditivo, se observa un depósito compacto color metálico que cubre toda la superficie. Cuando la concentración de aditivo fue de 0.1 g/L (Fig. V.D.10b) el tamaño de grano de los clusters disminuye, asimismo los depósitos son brillantes, compactos y adherentes. Al incrementar la concentración de aditivo a 0.2 g/L se observa un incremento en el tamaño de grano de los clusters (Fig. V.D.10c), observándose clusters de diferente tamaño, característico de procesos de nucleación progresiva. El mismo comportamiento es observado a concentraciones mayores de aditivo, observándose un incremento en el tamaño de grano al incrementar la concentración de aditivo. Por otra parte, cuando la concentración de aditivo fue mayor o igual a 0.2 g/L los depósitos presentan zonas oscuras, el análisis por EDX muestra la presencia de especie orgánica en estos puntos, por lo que es probable que ocurra una degradación del aditivo cuando este es utilizado a altas concentraciones.

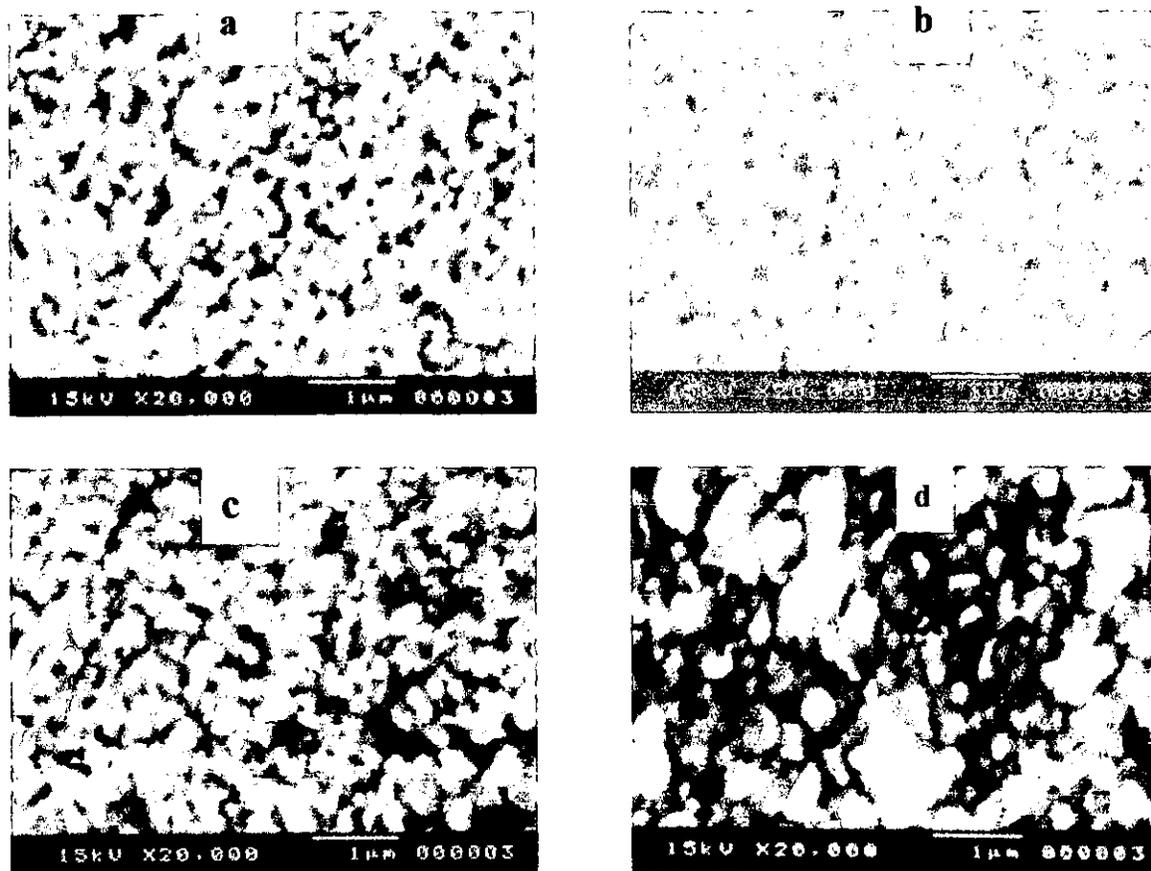


Fig. V.D.10: Micrografías de recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo: a) 0.0, b) 0.1, c) 0.2, d) 0.8 g/L . E = -1.12 V/ESC, espesor 10 µm

D. Mochute et al.[27] han mostrado que los compuestos cetónico-aromáticos se transforman durante el electrodeposición formando principalmente alcoholes aromáticos y acetonas como producto de la reacción en el cátodo y que pueden ser adsorbidos sobre la superficie del cátodo, lo que justificaría su presencia durante el análisis por EDX.

Una representación esquemática de la reacción de un compuesto cetónico- aromático es mostrada en la siguiente figura:

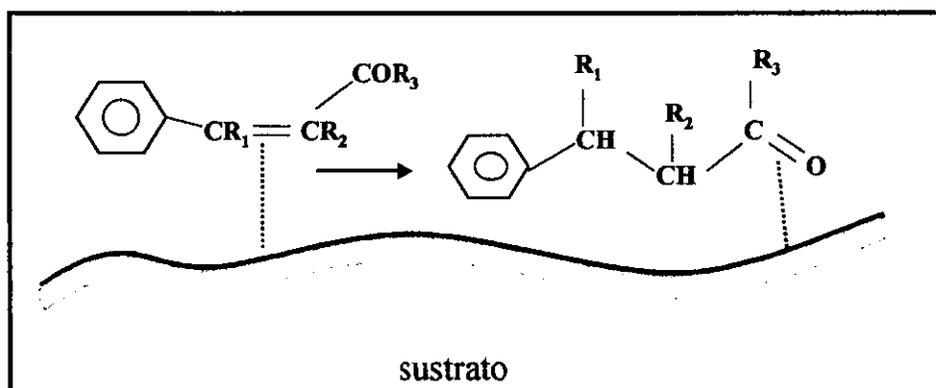


Fig. V.D.11: Representación esquemática de la reacción del compuesto cetónico-aromático en la superficie del electrodo.

Aparentemente el compuesto es adsorbido sobre la superficie del cátodo, cubriendo una fracción de la superficie, afectando fuertemente el proceso de depósito del metal.

V.D.4 Conclusiones

El aditivo cetónico-aromático tiene gran influencia sobre el electrodeósito de cobalto: Cuando la concentración del aditivo BA fue de 0.1 g/L, se obtienen depósitos compactos y brillantes. A esta concentración se observa un incremento en la velocidad de nucleación y en la densidad numérica de sitios activos (N_s), comportamiento típico de aditivos abrillantadores.

A concentraciones mayores se observa un comportamiento distinto, se observa una disminución de la densidad numérica de sitios activos, produciendo clusters de tamaño de grano más grande. Asimismo, los depósitos presentan zonas oscuras con presencia de materia orgánica debido probablemente a la degradación del aditivo durante el proceso de reducción.

Estos resultados permiten proponer un intervalo de concentraciones adecuado para la obtención de recubrimientos brillantes de cobalto.

V.E Influencia de PEG 8000 y BA sobre la morfología y nucleación de cobalto

En las secciones anteriores se ha estudiado la influencia de cada uno de los aditivos: PEG 8000 y BA por separado, esto con el fin de determinar únicamente el efecto debido a cada aditivo. Con el propósito de mostrar que ambos aditivos son compatibles para obtener depósitos de cobalto, en esta sección se estudia la influencia de ambos aditivos juntos, sobre el electrodeposición de cobalto.

Para este estudio se utilizó una solución 0.1M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 2.8 M de KCl + 0.32M de H_3BO_3 + 1.2 g/L PEG 8000 y 0.1 g/L BA, el pH de la solución fue ajustado a 5.0. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino. Para el estudio de la morfología, los depósitos fueron obtenidos sobre electrodos de acero AISI 1018.

V.E.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de 0.8 a -1.4 V/ESC, $v = 30$ mV/s.

En la figura V.E.1, se muestra un voltamperograma típico. Durante el barrido catódico se observa la formación de un pico pequeño (IA) de reducción, que aparece a potenciales cercanos a -0.85 V/ESC, posteriormente, a potenciales más catódicos (-1.15 V/ESC), se observa otro proceso de reducción (IB). Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa la formación de sólo un pico anódico (IIa), asociado a la oxidación de la especie previamente reducida. Cuando el barrido de potencial fue invertido, posterior al pico A (recuadro), se observa la formación del pico de oxidación, por lo que el pico IA corresponde a la reducción de cobalto. Cuando el barrido de potencial se invirtió a potenciales más catódicos, la intensidad del pico IIa se incrementa, de esta manera el pico IIa depende de ambos picos de reducción.

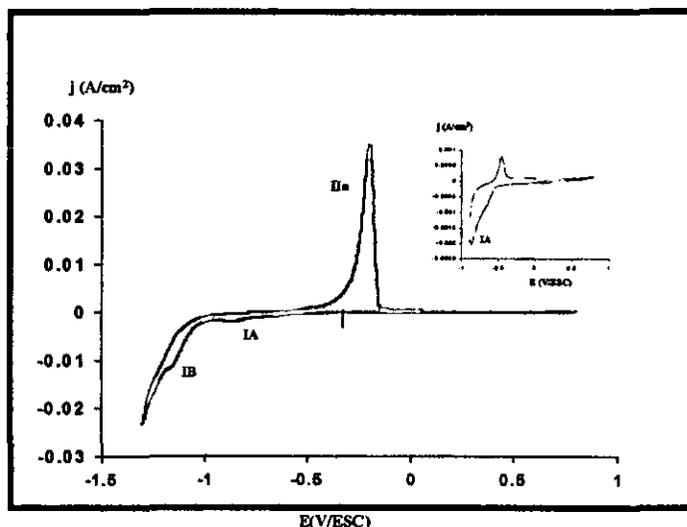


Fig. V.E.1 Voltamperograma típico, obtenido a partir de una solución de cobalto en presencia de PEG 8000 (1.2 g/L) y BA (0.1 g/L). $E_\lambda = -1.3$ V/ESC. (recuadro) $E_\lambda = -0.87$ V/ESC

V.E.2 Estudio por cronoamperometría

En la figura V.E.2, se muestran los transitorios corriente-tiempo obtenidos a diferentes pulsos de potencial. Cuando el valor del potencial aplicado, está en el intervalo correspondiente al pico I_A del voltamperograma, se observa un descenso de la corriente hasta permanecer prácticamente constante como un proceso limitado por la transferencia de carga.

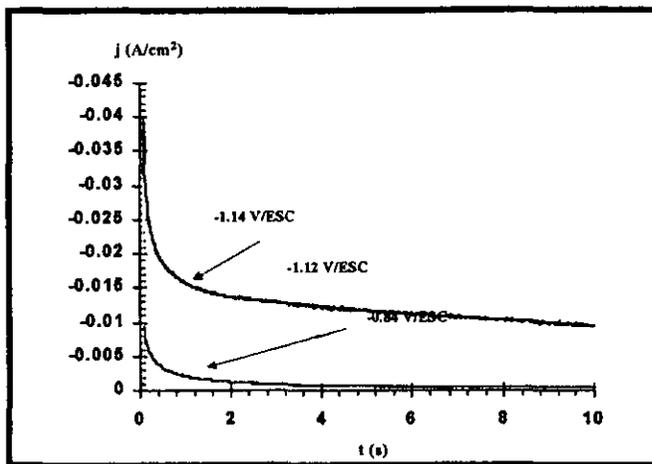


Fig.V.E.2: Familia de transitorios corriente-tiempo, obtenidos a diferentes pulsos de potencial, durante la reducción de cobalto en presencia de PEG 8000 y BA

V.E.3 Caracterización de los depósitos por SEM

En la figura V.E.3 se muestra el análisis por SEM de un recubrimiento de cobalto sobre un electrodo de acero AISI 1018. El depósito fue obtenido en condiciones potencioestáticas a -1.17 V/ESC durante 5 min. Se observa la formación de un recubrimiento suave, con tamaño de grano muy pequeño. El análisis por EDX del recubrimiento, muestra que se trata de un recubrimiento de cobalto (Fig. V.E.3b).

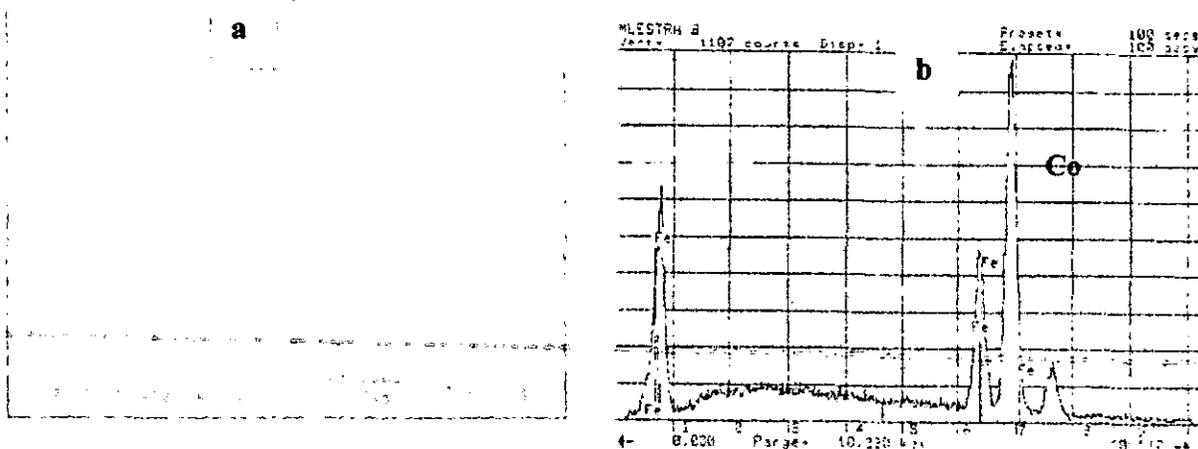


Fig. V.E.3 Análisis por (a) SEM y (b) EDX del recubrimiento de cobalto, obtenido en presencia de PEG 8000 y BA. $E = -1.17$ V/ESC, $t = 5$ min.

Los resultados obtenidos confirman, que es posible obtener recubrimientos de cobalto, a partir de una solución, en presencia de los aditivos PEG 8000 y BA.

V.F Bibliografía

1. H. F. Quinn and I. M. Corri., *Advances in X-Ray Analysis*”, Vol 4. P. 151, Plenum Press, New York (1980).
2. M. Croll and B. A. May, in “*Electrodeposition Technology, theory and practice*”. PV 87-17, L.T. Romankiw and D.R. Turner Editors. P. 295. The Electrochemical Society Seftbound Proceeding Series, Pennington. N.J. (1987)
3. S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin and G. Nelson, *J. Electroanal. Chem.*, **159** (1983) 267
4. C. Q. Cui., S. P. Jiang and A. C. C. Tseung., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3418
5. S. P. Jiang., Y. Z. Chen., J. K. Yov., T. X. Chen., and A. C. C. Teung., *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3374
6. S. P. Jiang and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3381
7. S. P. Jiang and A.C.C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3387
8. A. B. Soto, E. M. Arce, M. Palomar-Pardavé and I. González. *Electrochim. Acta .*, **41** (1996) 2647
9. G. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro., *J. Electroanal. Chem.*, **184** (1985) 357
10. B. R. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta.*, **7** (1983) 879
11. S. Fletcher., *J. Electroanal. Chem.*, **118** (1981) 419
12. Alberto Rojas-Hernández., Ma. Teresa Ramírez, Ignacio González and Jorge G. Ibáñez., *Anal. Chimica. Acta .*, **159** (1992) 95
13. Alberto Rojas-Hernández., Ma. Teresa Ramírez , and Ignacio González *Anal. Chimica. Acta .*, **278** (1993) 321
14. Alberto Rojas-Hernández., Ma. Teresa Ramírez , and Ignacio González., *Anal. Chimica. Acta.*, **278** (1993) 335.
15. G. Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez S. “*Diagramas de zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*”. Ed. UAM-I. Mexico (1993).
16. Manuel Palomar-Pardavé, I. González, Ana B. Soto and Elsa M. Arce., *J. Electroanal. Chem.*, **443** (1998) 125
17. B. R. Scharifker, J. Mostany., *J. Electroanal. Chem.*, **177** (1984) 13
18. D. Stoychev, C. Tsvetanov., *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 741
19. A. Aragón, M. G. Figueroa, R. E. Gana, *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 558

20. M. Peykova, E. Michailova, D. Stoychev and A. Milchev., *Electrochim. Acta* **40** (1995) 2595
21. E. Michailova, M. Peykova, D. Stoychev and A. Milchev., *J. Electroanal. Chem.*, **366** (1994) 195
22. E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev and A. Milchev., *Electrochim. Acta.* **38** (1993) 2455
23. M. Wünsche, R. J. Nichols, R. Schumacher, W. Beckemann and H. Meyer., *Electrochim. Acta.*, **38** (1993) 647.
24. T. C. Franklin., *Surface and Coatings Technology*, **30** (1987) 415
25. L. Oniciu, L. Muresan., *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 565
26. A. Stankeviciute, K. Leinartas, G. Bikulcius, D. Virbalyte, A. Sudavicius, E. Jeseliunas., *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 89
27. D. Mackute and G. Bernetiene., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 691
28. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. "Fundamentals and Applications"*, Wiley, New York, 1980
29. F. Sebilliau and H. Bibring., "The mechanism of phase transformation in metals", *Institute of Metals Monograph and Report Series*, Vol. 18, 1056, p. 209

Capítulo VI

**Electrodepósitos de aleación
Zinc-Cobalto**

VI Electrodeposición de aleaciones Zinc-Cobalto

Durante las dos últimas décadas se han desarrollado diversas investigaciones con el propósito de mejorar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc puro. Estas investigaciones están encaminadas directamente a las aleaciones de zinc con un metal más noble, como por ejemplo el cobalto. Los recubrimientos de zinc con bajo contenido de cobalto son menos nobles que el acero, por lo que pueden ser utilizados como un recubrimiento de sacrificio para la protección contra la corrosión de piezas de acero.

El mecanismo por el cual se lleva a cabo el codepósito de ambos metales es complejo ya que, siendo el cobalto un metal más noble que el zinc, se esperaría su depósito preferencial, sin embargo, experimentalmente sucede lo contrario. Brenner [1] ha clasificado el codepósito de la aleación zinc-cobalto como un codepósito de tipo anómalo, debido a que predomina el depósito del metal menos noble, en este caso el zinc. El depósito preferencial de zinc depende de las condiciones de electrodeposición, tales como: concentración de los iones metálicos, densidad de corriente y potencial de depósito. Higashi et al. [2] han estudiado el mecanismo de depósito de la aleación de zinc en medio ácido conteniendo CoSO_4 y muestran que existe un intervalo de densidad de corriente en que el depósito de cobalto cambia de anormal a normal.

Uno de los mecanismos propuestos para explicar el codepósito anómalo es el que involucra la formación de especies insolubles. En este caso, el electrodeposición de zinc ocurre con la formación inicial de la especie insoluble Zn(OH)_2 antes de que ocurra la descarga de Co^{2+} , esto provoca que el codepósito de cobalto sea inhibido por el film estable de hidróxido. Yunus et al. [3] han reportado que existe un cambio en el comportamiento de la descarga de los iones metálicos a un valor crítico de la relación de concentraciones ($\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$). Por otra parte, Alcalá et al. [4] también establecieron que las curvas I vs t para el depósito de la aleación sobre carbón vítreo, depende de las diferentes relaciones $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ y bajo diferentes condiciones (potencial, densidad de corriente, tiempo de depósito).

Gomez et al. [5] estudiaron los estados iniciales de depósito de la aleación zinc-cobalto a bajas relaciones de concentración $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ sobre un alambre de pirografito orientado, sus resultados muestran que el comportamiento es similar al observado sobre electrodos de carbón vítreo; en condiciones potencioestáticas el depósito es rico en zinc sobre la superficie, cuando los tiempos utilizados fueron bajos se observa un crecimiento dendrítico y fue relacionado al depósito de cobalto puro. Otros autores [6-9] atribuyen el codepósito anómalo no sólo a parámetros termodinámicos, sino también consideran parámetros cinéticos, tales como la diferencia en la densidad de corriente de intercambio entre estos metales.

El efecto de H_3BO_3 sobre la morfología y composición de la aleación Zn-Co ha sido estudiado por Karwas y Hepel [10], los resultados obtenidos indican que la adición de H_3BO_3 en el electrolito incrementa la densidad de nucleación, así como el contenido de zinc y la eficiencia de corriente, estos efectos son atribuidos a la adsorción del ácido sobre la superficie del electrodo.

En esta sección se estudia el efecto de los aditivos seleccionados en secciones anteriores, sobre el mecanismo de codepósito de la aleación zinc-cobalto.

VI.A Influencia de la concentración de cobalto

En esta sección se estudia el mecanismo de codepósito de la aleación zinc-cobalto a diferentes relaciones de concentración de los iones metálicos, Zn^{2+}/Co^{2+} , así como la morfología y composición de los recubrimientos obtenidos. Los resultados obtenidos muestran una influencia de la concentración de Co^{2+} en el electrolito sobre el mecanismo de nucleación y sobre la composición de la aleación obtenida. Asimismo, se muestra como el mecanismo de codepósito de la aleación zinc-cobalto obtenido a estas condiciones ocurre a través de un mecanismo de depósito anómalo.

Experimental.

El estudio electroquímico para el codepósito de la aleación zinc-cobalto, se lleva a cabo a partir de una solución de la siguiente composición: 0.1M de $ZnCl_2$, 2.8M KCl en 0.32M H_3BO_3 , las concentraciones de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ fueron: 0.042 y 0.10M (10 y 25 g/L respectivamente). Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.03 cm^2 de área geométrica, como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino y un electrodo saturado de calomel fue utilizado como referencia. Para el análisis morfológico por SEM, los depósitos fueron crecidos en condiciones potencioestáticas sobre electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica.

VI.A.1 Concentración 0.042M de Co

VI.A.1.a Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de 0.6 a -1.5 V/ESC a diferentes velocidades de barrido. Una mejor reproducibilidad es obtenida cuando el barrido se inicio en sentido anódico a partir del potencial de reposo. La figura VI.A.1 muestra una familia de voltamperogramas obtenidos a diferentes velocidades de barrido. Durante el barrido catódico se observa la aparición de un pico de reducción (I_c), asociado a la reducción de zinc y cobalto, por la forma del pico, podría tratarse de varios procesos de reducción asociados y que ocurren a un valor de potencial similar. Al invertir el sentido del barrido de potencial en dirección anódica, se observan varios picos de oxidación, I_a , I_{IIa} y I_{IIa} , estos picos han sido asociados por diversos autores [11-13] a diferentes fases de la aleación depositada.

En la figura VI.A.2 se muestra una comparación entre los voltamperogramas obtenidos a partir de soluciones de zinc puro y cobalto puro (cap. IV y V) con el obtenido a partir de una solución zinc-cobalto. Se observa que los picos anódicos obtenidos a partir de la solución zinc-cobalto, se encuentran entre los picos de oxidación de zinc y cobalto puros, poniendo de manifiesto la formación de la aleación zinc-cobalto. También se puede observar que el pico de oxidación de la aleación es más cercano al de zinc puro, por lo que en estas condiciones se tiene un recubrimiento rico en zinc con bajo contenido de cobalto. Asimismo, se observa que el valor del potencial del pico de reducción de cobalto es más anódico que el observado para la reducción de la aleación, mientras que el potencial de pico catódico de zinc puro tiene un valor similar al potencial del pico catódico de la aleación.

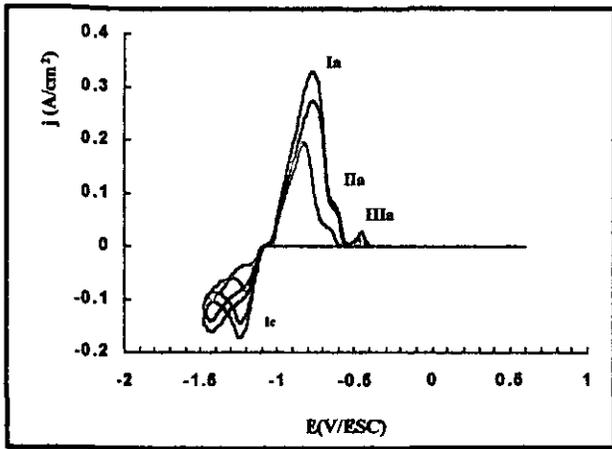


Fig. VI.A.1: Voltamperogramas obtenidos a partir de una solución de la siguiente composición: 0.1M Zn+ 2.8M KCl + 0.32M H₃BO₃ + 0.042M Co a diferentes velocidades de barrido, Pt

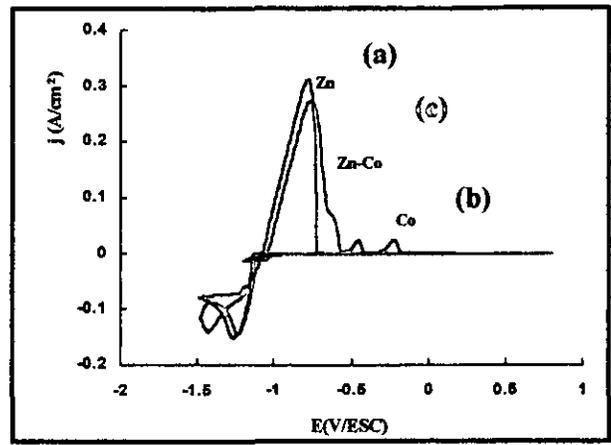


Fig. VI.A.2: Voltamperogramas típicos obtenidos a partir de soluciones de zinc (a), cobalto (b) y zinc-cobalto (c) $v = 30 \text{ mV/s}$, Pt

Al hacer inversiones del barrido de potencial a diferentes potenciales de reducción se observa un cambio en el comportamiento de los voltamperogramas: cuando la inversión del potencial fue hecha al pie del pico de reducción se observa la aparición de únicamente un pico de oxidación, Ia, (fig. VI.A.3) que corresponde a la oxidación de zinc (ver cap. IV). A potenciales más catódicos, es decir, cuando la inversión de potencial se realizó a potenciales más catódicos que el potencial de pico catódico (Fig. VI.A.4), se observa la formación de los picos anódicos IIa y IIIa que corresponden a la formación de la aleación.

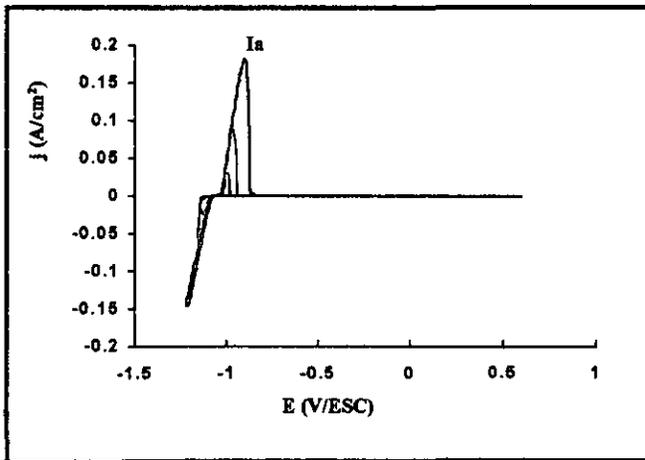


Fig. VI.A.3: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, en el intervalo de potencial -1.14 a -1.22 V/ESC

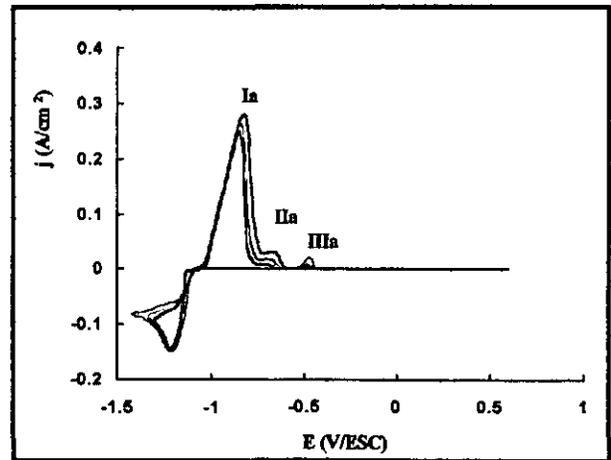


Fig. VI.A.4: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, en el intervalo de potencial de -1.25 a -1.42 V/ESC

De esta manera, durante el barrido de potencial, el proceso de electrodeposición se lleva a cabo por el depósito inicial de zinc, a potenciales más anódicos. Posteriormente, a potenciales más catódicos, sucede el codepósito de ambos metales (zinc y cobalto). Este comportamiento es lo que se conoce como codepósito anómalo, donde el metal menos noble, en este caso el zinc, se deposita preferencialmente al más noble, cobalto. Asimismo se observa que los picos IIa y IIIa dependen del

potencial de inversión, incrementándose a potenciales cada vez más catódicos. Es decir, a potenciales más catódicos se favorece la formación de la aleación.

VI.A.1.b *Estudio por cronoamperometría*

El estudio cronoamperométrico se realizó a diferentes intervalos de potencial, obtenidos a partir del estudio por voltamperometría.

Intervalo de potencial de -1.12 a -1.15 V/ESC

Cuando los transitorios fueron obtenidos a bajos sobre-potenciales, en el intervalo de -1.12 a -1.15 V/ESC. Los transitorios presentan el siguiente comportamiento: A tiempos cortos se observa un incremento de la densidad de corriente, hasta llegar a un estado cuasi-estacionario (fig. VI.A.5a).

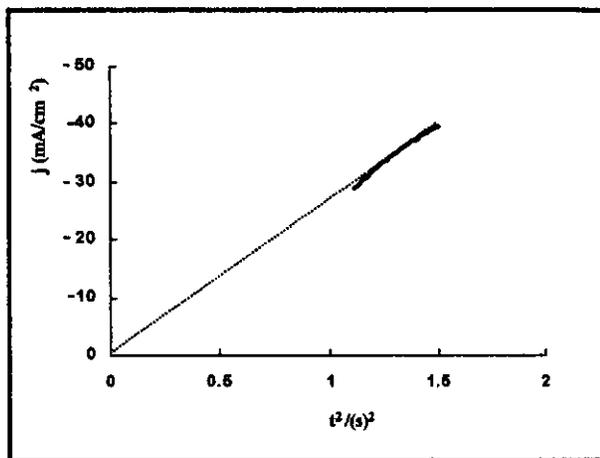
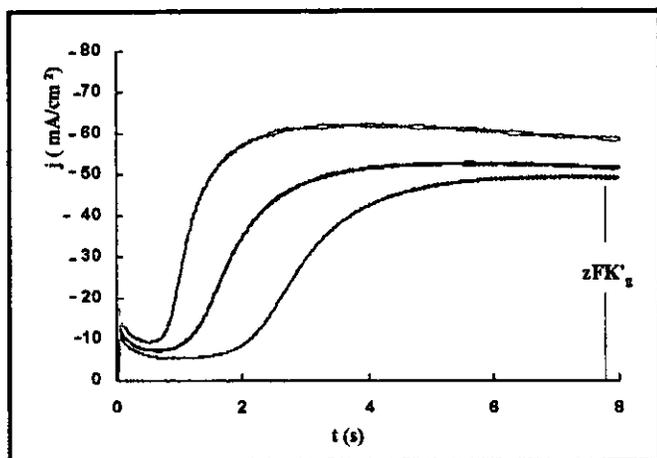


Fig. VI.A.5a: Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos sobre Pt, en el intervalo de potencial de -1.12 a -1.15 V/ESC

Fig. VI.A.5b: Comportamiento típico de la variación de la densidad de corriente creciente de los transitorios en función del cuadrado del tiempo de aplicación del pulso

Este comportamiento ha sido descrito por Abyaneh et al. [14], como un proceso de muerte y renacimiento de núcleos y fue reportado para la reducción de zinc en medio alcalino, el análisis de la parte creciente es realizado utilizando el modelo de nucleación en tres dimensiones (3D) limitada por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento (ver cap.III.B). Al graficar la parte creciente de la densidad de corriente en función del cuadrado del tiempo (j vs t^2) se observa un comportamiento lineal (Fig. VI.A.5b), A partir del estudio teórico propuesto por Abyaneh, este comportamiento corresponde al de un mecanismo de nucleación de tipo instantánea y que es descrito por la siguiente ecuación (para mayor detalle ver cap. II.B):

$$I_{3D-H} = ZFK'_g \left[1 - \exp \left[-\frac{\pi M^2 N_0 K_g^2 t^2}{\rho^2} \right] \right] \tag{VI.1}$$

A partir de la ecuación anterior, es claro que a tiempos cortos la ecuación se aproxima a la siguiente ecuación:

$$I_{eD-H}(t) = \frac{zF\pi M^2 K'_g N_0 K_g^2}{\rho^2} t^2 \tag{VI.2}$$

Mientras que a tiempos largos, se aproxima asintóticamente a:

$$I_{3D-li}(t) = zFK'_g \tag{VI.3}$$

Donde K'_g corresponde a la constante de crecimiento de los núcleos perpendicular a la superficie. A tiempos largos se forma una meseta de densidad de corriente, con un valor de estado estacionario.

Análisis de los transitorios corriente-tiempo

El análisis de los transitorios obtenidos en el intervalo de -1.12 a -1.15 V/ESC es realizado utilizando el modelo de nucleación y crecimiento 3D limitado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento propuesto por Abyaneh et al. Como se menciono anteriormente, el análisis de la parte cuasi-estática permite determinar el valor de la constante de crecimiento perpendicular a la superficie (K'_g). La tabla I muestra los valores obtenidos para la constante K'_g . Se observa que K'_g aumenta a medida que el potencial se hace más catódico.

E / (V/ESC)	j (A/cm ²)	10 ⁷ * K' _g (mol cm ⁻² s ⁻¹)
-1.12	0.05	2.56
-1.13	0.52	2.70
-1.14	0.06	3.04
-1.15	0.07	3.69

Tabla VI.A.I: Variación de K'_g para una nucleación de tipo instantánea, en función del potencial aplicado

Intervalo de potencial de -1.2 a -1.24 V/ESC

A potenciales más catódicos, en el intervalo de -1.2 a -1.24 V/ESC, los transitorios potenciostáticos presentan un comportamiento diferente: se observa la formación de un máximo, característico de procesos de nucleación o formación de una nueva fase controlados por difusión (fig. VI.A.6).

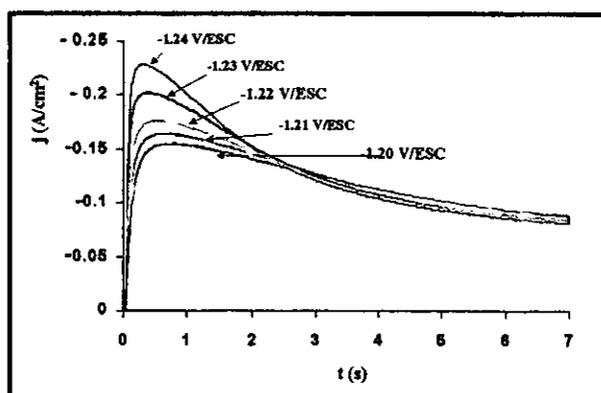


Fig. VI.A.6: Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos sobre Pt, en el intervalo de potencial de -1.2 a -1.24 V/ESC

Análisis de los transitorios

Los transitorios obtenidos en este intervalo de potencial fueron analizados utilizando el modelo de gráficos adimensionales para nucleación 3D controlados por difusión. Este análisis se lleva a cabo graficando $(i/i_m)^2$ vs (t/t_m) , donde i_m y t_m son las coordenadas del máximo de densidad de corriente.

En la figura VI.A.7 se observa el comportamiento típico de los procesos de nucleación observados en el intervalo de -1.20 a -1.24 V/ESC, Los resultados experimentales son descritos en buena medida por el modelo de nucleación instantánea.

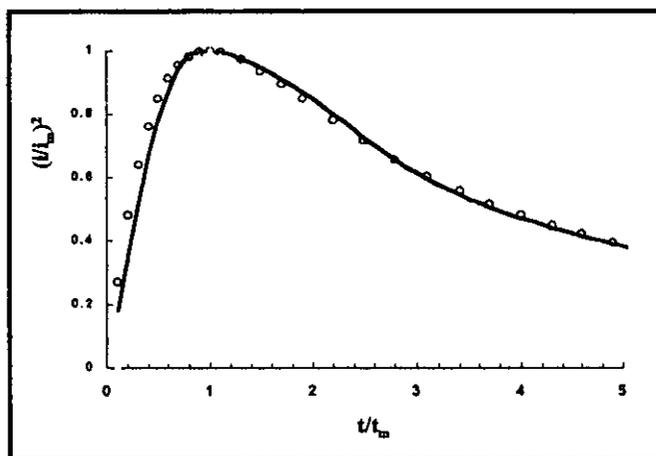


Fig. VI.A.7: Gráfico adimensional típico obtenido en el intervalo de potencial de -1.20 a -1.24 V/ESC durante la reducción de aleación zinc-cobalto sobre Pt. () progresiva, (○○○) instantánea, (—) experimental.

De esta manera el depósito de la aleación zinc-cobalto, en las condiciones de trabajo aquí consideradas, ocurre en dos procesos. El primero que ocurre a bajos sobre-potenciales y que es un proceso de nucleación 3D instantáneo, controlado por la incorporación de átomos a los centros de crecimiento. A sobre-potenciales más altos se presentan un cambio en el mecanismo de crecimiento de los cristales, descrito por el modelo de nucleación instantánea en tres dimensiones controlados por difusión.

VI.A.c Caracterización de los depósitos por SEM

Con el propósito de interpretar los comportamientos observados, tanto en voltamperometría como en cronoamperometría, se realizó un análisis morfológico de los recubrimientos de aleación obtenidos. Los recubrimientos fueron obtenidos en condiciones potenciostáticas sobre electrodos de acero AISI 1018 hasta obtener un recubrimiento de $10 \mu\text{m}$. Los potenciales aplicados fueron seleccionados a partir del estudio por cronoamperometría.

El estudio morfológico muestra que los depósitos obtenidos a potenciales bajos, $E = -1.15$ V/ESC, consisten únicamente de zinc, elemento identificado por la morfología característica de cristales hexagonales (fig. VI.A.8a), esto fue corroborado por microanálisis utilizando la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) (Fig. VI.A.8b).

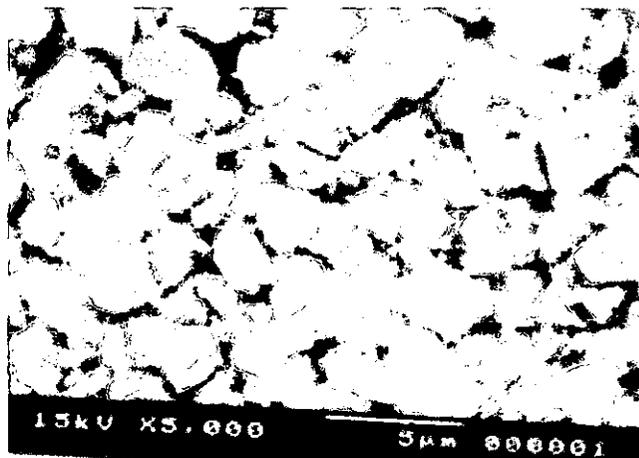


Fig. VLA.8a: Análisis por SEM de los recubrimientos obtenidos a -1.15 V/ESC. Sobre acero AISI 1018, Espesor $10 \mu\text{m}$

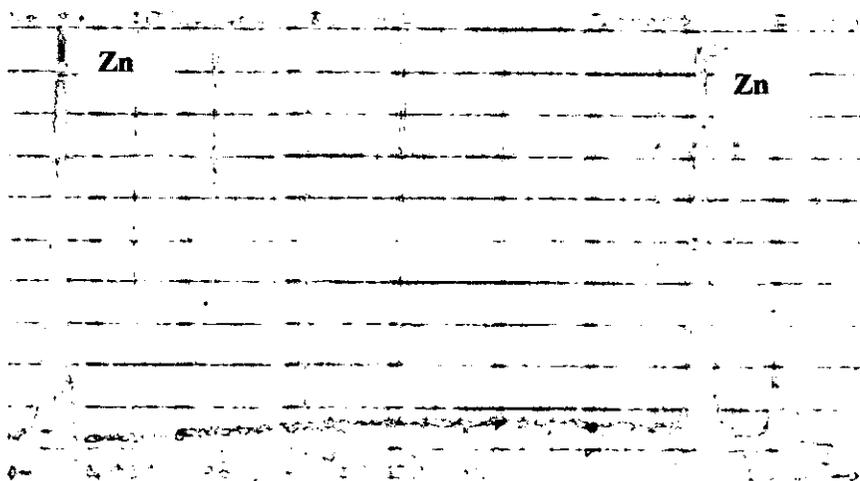


Fig. VLA.8b: Análisis superficial por EDX de los recubrimientos obtenidos a potencial constante. Sobre acero AISI 1018, $E = -1.15$ V/ESC, espesor = $10 \mu\text{m}$. A partir de una solución de la siguiente composición: 0.1M de ZnCl_2 , 2.8M KCl en 0.32M H_3BO_3 y 0.042M Co

Para los depósitos obtenidos a partir de los transitorios en los que aparece el segundo proceso de nucleación ($E = -1.3$ V/ESC), las micrografías muestran un nuevo crecimiento sobre la superficie de los primeros cristales de zinc depositados, la morfología de Zn da es diferente (Fig. VLA.9a), observándose la formación de hojuelas. El análisis por EDX detecta la presencia de cobalto en esta segunda nucleación (fig. VLA.9b), por lo que el crecimiento de la aleación zinc-cobalto ocurre sobre una capa de zinc formada previamente.

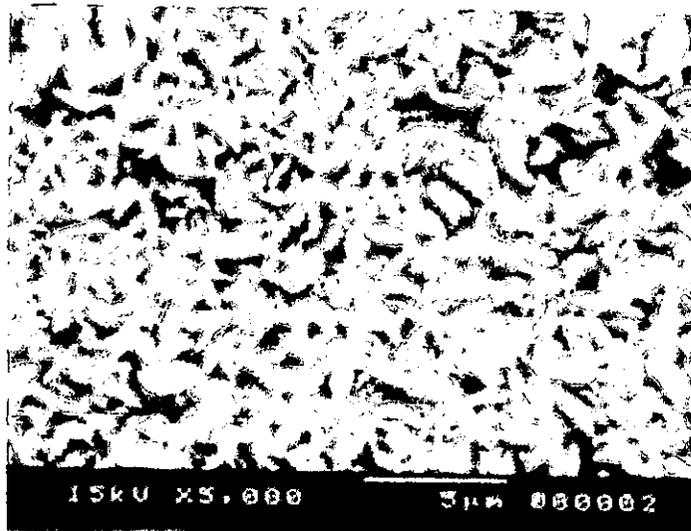


Fig. VI.A.9a: Análisis por SEM para los recubrimientos obtenidos a -1.3 V/ESC, sobre acero AISI 1018, espesor 10 μm

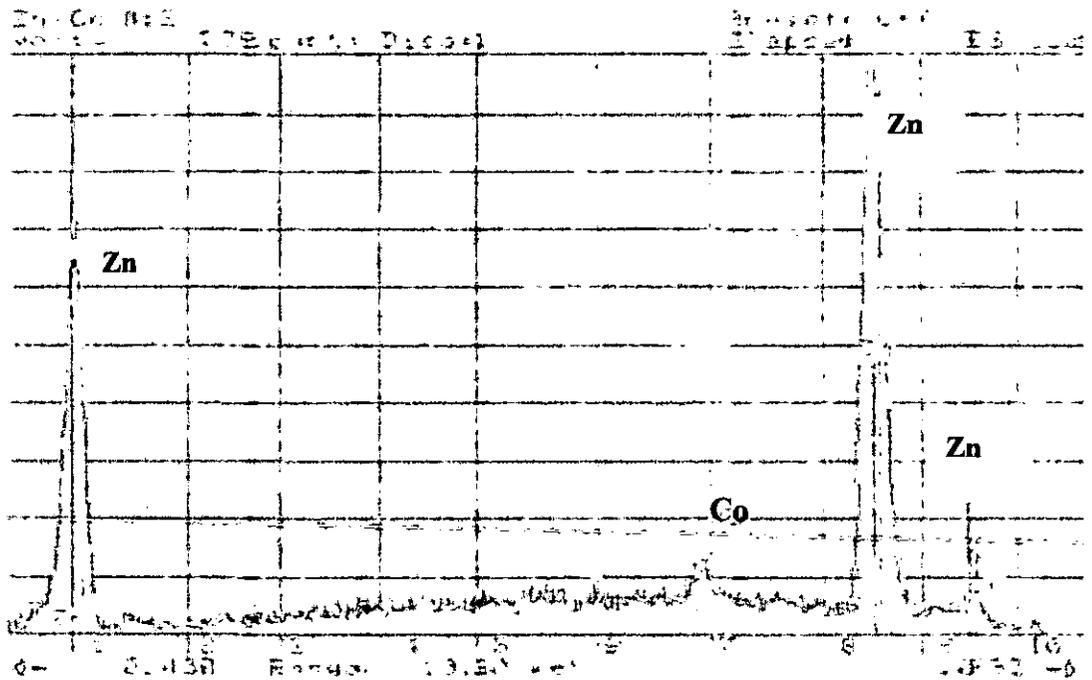


Fig. VI.A.9b: Análisis superficial por EDX de los recubrimientos obtenidos a potencial constante. E = -1.4 V/ESC, espesor = 10 μm. . A partir de una solución de la siguiente composición: 0.1M de ZnCl₂, 2.8M KCl en 0.32M H₃BO₃ y 0.042M Co

VI.A.2 Concentración 0.1M de Co

VI.A.2.a Estudio por voltamperometría

Cuando se incrementa la concentración de cobalto en la solución se observa un cambio en la forma de los voltamperogramas, principalmente en la parte anódica. Durante el barrido catódico el comportamiento es similar al observado anteriormente, sin embargo, durante el barrido anódico se observa un incremento considerable de la densidad de corriente en el pico III'a, observado a concentraciones menores de cobalto. Asimismo, se observa la formación de dos picos I'a y II'a desdoblados, estos picos se encuentran en el intervalo de -1.1 a -0.6 V/ESC, que corresponde al intervalo donde se observa el pico Ia a concentraciones menores. Una comparación entre ambos voltamperogramas es mostrado en la figura VI.A.10. De esta manera el incremento de cobalto en la solución, favorece la formación de la aleación. Los diferentes picos observados durante el barrido anódico son asociados a diferentes fases de la aleación zinc-cobalto.

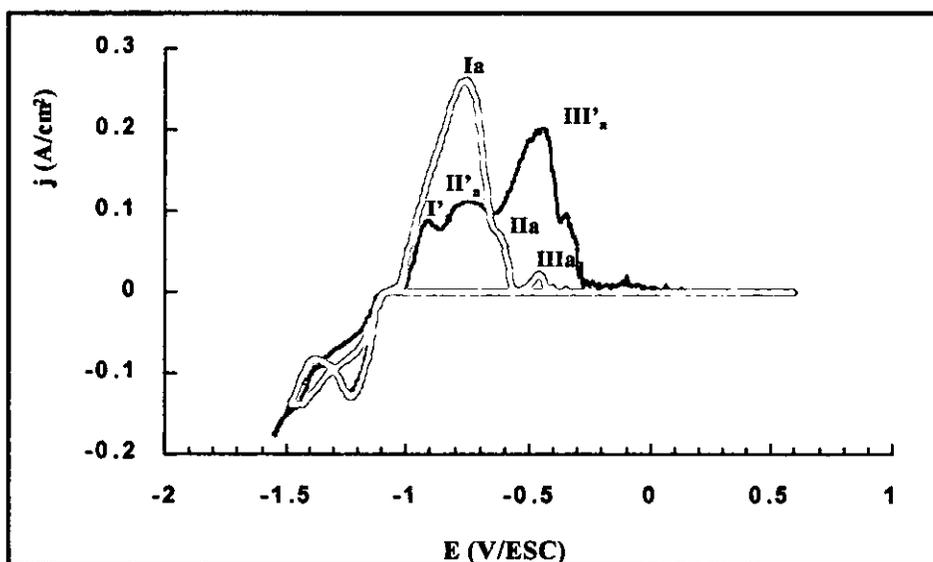


Fig. VI.A.10: Comparación entre los voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes concentraciones (↔) 0.042M , (—) 0.1M Co

Al hacer inversiones de potencial (E_{λ}) se observa un comportamiento diferente en el barrido anódico. Cuando E_{λ} tiene valores más anódicos, se observa la formación de un pico de oxidación que corresponde al zinc. Cuando E_{λ} tiene valores más catódicos, se observa la formación de la aleación. De esta manera, la formación de la aleación ocurre a potenciales más catódicos (Fig. VI.A.11). Es importante mencionar que el incremento de la concentración de cobalto en la solución favorece la formación de la aleación. Sin embargo, no evita el depósito preferencial de zinc.

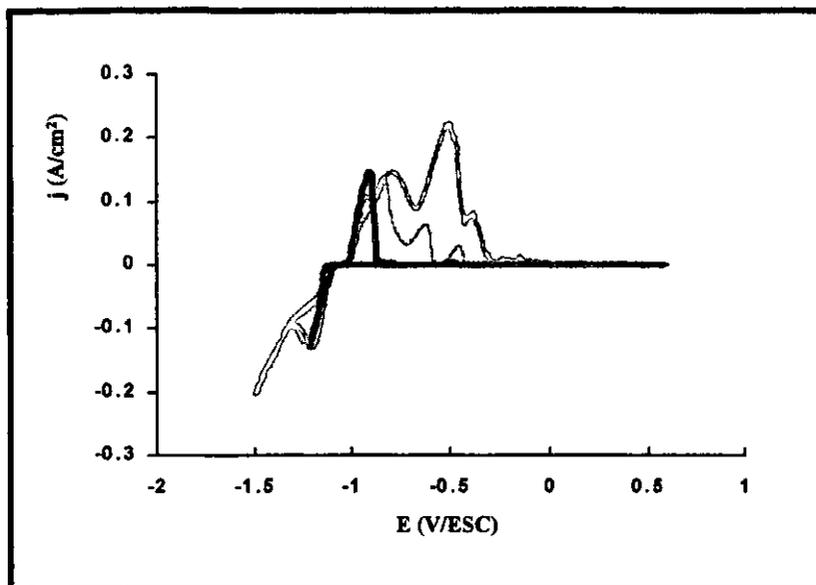


Fig. VI.A.11: Voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes potenciales de inversión (—) $E = -1.12$, (—) $E = -1.34$, (—) $E = -1.5V/ESC$.

Para determinar el efecto de la concentración de cobalto en la solución sobre el porcentaje de cobalto en la aleación, se realizaron pruebas de depósito a partir de soluciones con diferente concentración de cobalto. El análisis de la aleación fue realizado por Espectrometría de Ignición por Plasma (ICP). Disolviendo los recubrimientos con H_2SO_4 diluido. Los recubrimientos fueron obtenidos a potencial constante de $-1.3V/ESC$ hasta obtener un espesor de $10 \mu m$.

La figura VI.A.12 muestra los resultados obtenidos. Se observa un incremento de 0.57 a 1.45 % en la cantidad de cobalto depositado, al incrementar la concentración de cobalto en la solución de 0.058 (3.46 g/L) a 0.1M (6.19 g/L). Cuando la concentración de cobalto fue mayor a 0.1M no se observan cambios significativos en el porcentaje de cobalto depositado, por lo que se tiene un límite de cobalto en la aleación y que corresponde a 1.45%. Esta composición corresponde a la fase γ de la aleación zinc-cobalto.

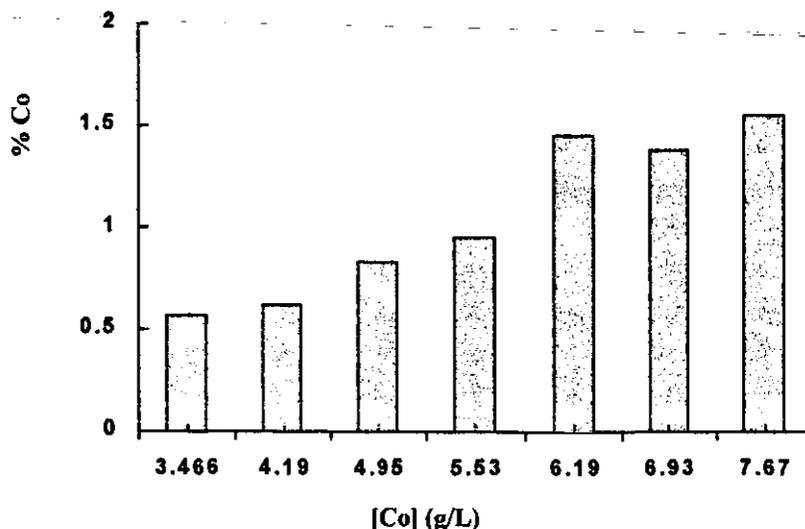


Fig. VI.A.12: Variación del porcentaje de cobalto depositado, en función de la concentración de cobalto en solución

VI.A.2.b Estudio por cronoamperometría

La figura VI.A.13 muestra la parte inicial de los transitorios obtenidos a estas condiciones, en el intervalo de potencial de -1.12 a -1.15 V/ESC.

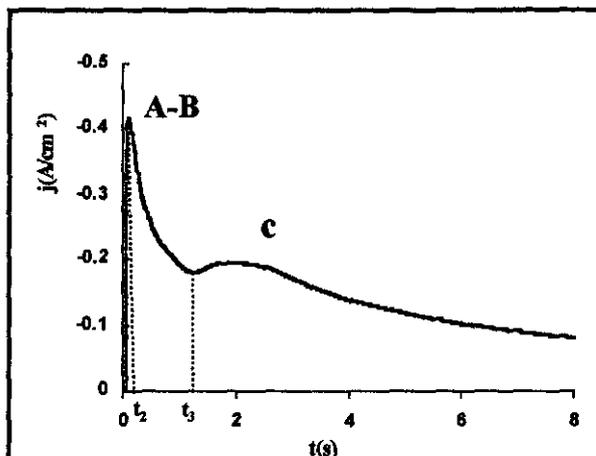
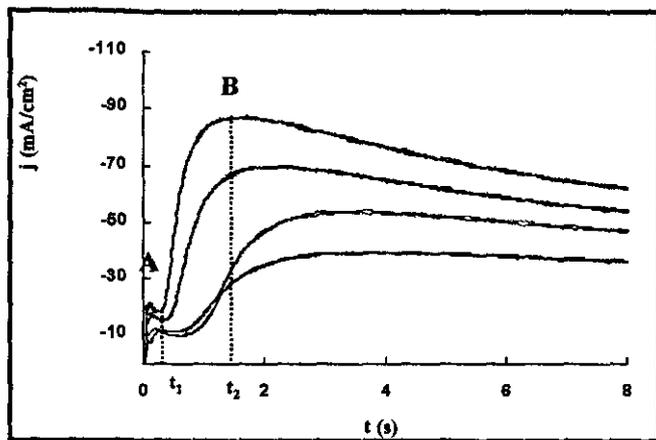


Fig. VI.A.13: Familia de transitorios potencioestáticos obtenida sobre Pt, en el intervalo de -1.12 a -1.15 V/ESC

Fig. VI.A.14: comportamiento típico de los transitorios potencioestáticos obtenidos sobre Pt, en el intervalo de -1.36 a -1.5 V/ESC

En la figura VI.A.13 se observan diferentes intervalos de interés. En el intervalo de tiempo de $0 < t < t_1$ se observa el depósito de una capa (pico A). A $t > t_1$, se observa la nucleación y crecimiento de núcleos en tres dimensiones. El crecimiento de estos núcleos en dirección paralela al sustrato, es impuesta por la coalescencia durante los estados posteriores. La corriente llega hasta un máximo a $t = t_2$ (pico B) y decrece suavemente comparada con la parte ascendente del transitorio. A potenciales en el intervalo de -1.2 a -1.3 se observa únicamente la formación del pico B, debido al incremento en la escala de corriente. La figura VI.A.14 muestra el comportamiento observado en los transitorios a potenciales más catódicos: en el intervalo de -1.35 a -1.5 V/ESC, se observa que después de que la corriente llega a un mínimo ($t = t_3$), la corriente se incrementa nuevamente, indicando el renacimiento de nuevos centros de crecimiento en la parte superior del recubrimiento y su subsecuente crecimiento. El incremento en el sobre-potencial disminuye drásticamente la escala de tiempo e incrementa la escala de corriente en la que los picos A y B ocurren, por lo que se observa el traslape entre los dos transitorios (uno observado a $t < t_1$ y el otro a $t > t_1$).

A potenciales más anódicos que los considerados no se observa proceso de nucleación, por lo que los procesos A y B siempre aparecen asociados. Este comportamiento podría indicar que una vez que se ha depositado una cantidad determinada de uno de los metales, empieza el depósito del otro.

La ocurrencia simultánea de ambos procesos de nucleación, así como la posible interferencia de evolución de hidrógeno, hace que la ley de crecimiento de cristales sea complicada.

Análisis de los transitorios corriente-tiempo

Dada la complejidad de los transitorios obtenidos, los modelos de nucleación utilizados no permiten describir de manera adecuada los procesos de nucleación involucrados. A partir del

comportamiento de los transitorios, se observa la presencia de varios procesos de nucleación acoplados, por lo que para su análisis, se requiere un modelo que permita la deconvolución del transitorio, lo que permitirá determinar la influencia de cada uno de los procesos de nucleación sobre la forma del transitorio.

VI.A.2.c Caracterización de los depósitos por SEM

Cuando la concentración de cobalto fue de 0.1M, la morfología de los recubrimientos se ve modificada, formando nódulos (Fig. VI.A.15a). El análisis por EDX (Fig. VI.A.15b) muestra que los recubrimientos obtenidos a -1.19 V/ESC, corresponden a la aleación zinc-cobalto. Aquí es importante mencionar que en este potencial, los transitorios corriente-tiempo muestran dos procesos de nucleación (picos A y B), por lo que es posible que en el proceso B del transitorio muestre el depósito masivo de la aleación. Aún cuando se trabajo a potenciales más anódicos no fue posible obtener únicamente el pico A.

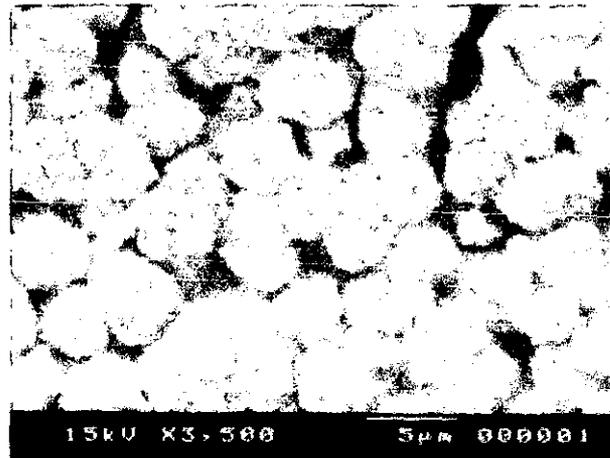


Fig. VI.A.15a: Análisis por SEM para los recubrimientos obtenidos a -1.19 V/ESC, sobre acero AISI 1018, espesor $10 \mu\text{m}$

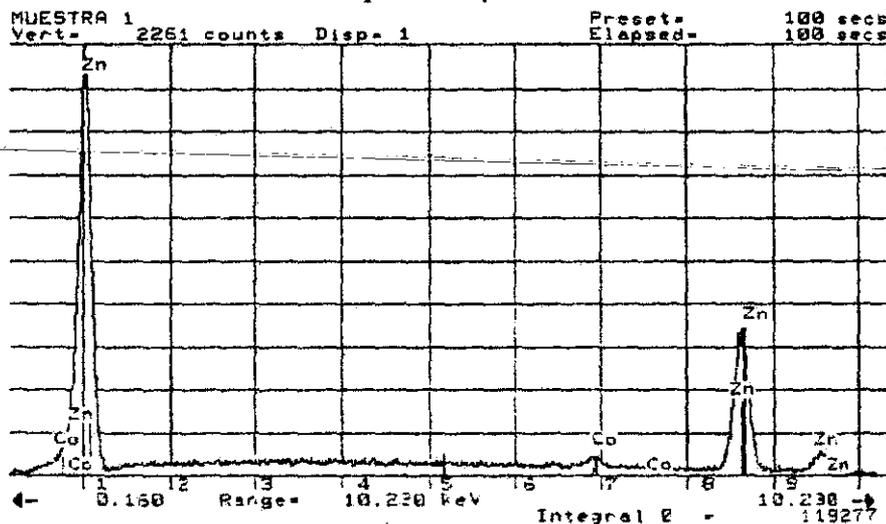


Fig. VI.A.15b: Análisis superficial por EDX de los recubrimientos obtenidos a potencial constante. $E = -1.4$ V/ESC, espesor = $10 \mu\text{m}$. A partir de una solución de la siguiente composición: 0.1M de ZnCl_2 , 2.8M KCL en 0.32M H_3BO_3 y 0.1M Co

VI.A.3 *Discusión*

Diferentes explicaciones han sido sugeridas para el codepósito anómalo de zinc-cobalto. Estas interpretaciones generalmente involucran la inhibición del depósito de cobalto debido a la formación de hidróxido de zinc insoluble sobre la superficie del electrodo, como una consecuencia del incremento local del pH durante el electrodeposición. Los resultados obtenidos sugieren que la causa inicial del codepósito anómalo es debido a la adsorción de zinc. En los primeros instantes del depósito, el zinc se puede adsorber sobre algunos cristales de cobalto formando una monocapa de zinc, esta adsorción inhibe la posterior depósito de cobalto y favorece el depósito de zinc a potenciales más anódicos que aquellos que comprenden al depósito normal de zinc. A partir de la capa de zinc ocurre el codepósito de la aleación. En soluciones con bajo contenido de cobalto, la composición de la aleación es rica en zinc, sin embargo, al incrementar la concentración de cobalto en la solución, el porcentaje de cobalto depositado se incrementa hasta un valor límite del 1.5%, que corresponde a la fase rica en zinc (fase γ).

El mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto es similar para todas las concentraciones de cobalto en solución. Sin embargo, cuando el baño contiene básicamente zinc existe un amplio intervalo de potenciales donde los depósitos obtenidos consisten de zinc puro, cuando se incrementa el potencial, se observa un cambio notorio en los transitorios debido al codepósito de cobalto.

Considerando los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM), en la figura VI.A.16 se muestra una representación esquemática del proceso de nucleación observado durante la electrodeposición de la aleación zinc-cobalto. En esta representación se observan centros semiesféricos de crecimiento sobre conos circulares. El crecimiento de los conos circulares continua hasta el traslape de los centros de crecimiento sobre la superficie.

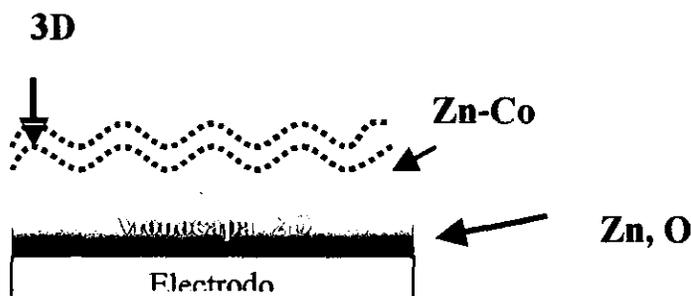


Fig. VI.A.16: Representación esquemática del proceso de depósito de la aleación zinc-cobalto

VI.B Efecto del aditivo PEG 8000 sobre la morfología y mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto

En los capítulos IV.E y V.D se mostró la influencia del aditivo PEG 8000 sobre las características físicas del recubrimiento de zinc y de cobalto respectivamente. Se mostró que el aditivo PEG es viable para ser utilizado como aditivo en los baños de electrodeposición de estos metales. Es por ello el interés de investigar su influencia y viabilidad en el codepósito de ambos metales.

Como se demostró en las secciones anteriores, el aditivo PEG modifica la orientación de crecimiento de los recubrimientos. Generalmente se considera que los compuestos polietoxilados de cadena larga se adsorben sobre la superficie del electrodo como iones o moléculas, inhibiendo la velocidad de nucleación [16-21].

En esta sección se estudia la influencia del aditivo PEG 8000 sobre el mecanismo de nucleación y propiedades físicas (morfología y resistencia a la corrosión) de los recubrimientos de aleación zinc-cobalto.

Experimental

El estudio electroquímico se realizó a partir de una solución 0.1M $ZnCl_2$, 0.1M de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en 0.32M H_3BO_3 y 2.8M KCl, las concentraciones de aditivo estudiadas fueron: 0.0, 0.4, 0.8, 1.2 g/L. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino de 0.03 cm² de área geométrica.

Para el análisis morfológico y pruebas de corrosión se utilizó como sustrato electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm² de área geométrica.

VI.B.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potenciales de -1.6 a 0.8V/ESC. El barrido de potencial se inició en dirección anódica a partir del potencial de reposo.

La figura VI.B.1 muestra el comportamiento típico de los voltamperogramas obtenidos a diferentes concentraciones de aditivo. Durante el barrido catódico se observa la formación de un pico de reducción (pico B), que corresponde al depósito masivo de los metales. Asimismo, a potenciales ligeramente más anódicos que el pico de reducción, es decir, al pie del pico de reducción B, se observa la formación de un pico pequeño (pico A). Un comportamiento similar fue observado durante el depósito de zinc en presencia de aditivo PEG 8000 (véase cap. IV.B). Por otra parte, al incrementar la concentración del aditivo en la solución, los potenciales de pico catódico se desplazan hacia potenciales más negativos, como consecuencia de la adsorción del aditivo sobre la superficie del sustrato, ya que forma una barrera que dificulta la descarga de los iones metálicos.

Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa un comportamiento diferente y que depende de la concentración de aditivo en la solución: Cuando la concentración de aditivo fue de 0.4g/L, se observa una disminución en la intensidad de los picos anódicos, estos picos son asociados a la oxidación de la aleación y de cobalto puro (Ia, IIa, IIIa). Resultados similares han sido reportados en la literatura por diversos autores [10, 22-24], durante el estudio electroquímico de

aleación zinc-cobalto sin aditivos. Al incrementar la concentración de aditivo a 1.2 g/L se observa principalmente sólo un pico anódico, a un potencial aproximado de -1.0 V/ESC. Por la ubicación en el potencial de este pico, es posible asignarlo a la oxidación de zinc (véase VI.B). Por lo que a concentraciones mayores de 0.8 g/L de aditivo PEG, el depósito de zinc es favorecido y se inhibe parcialmente el depósito de cobalto en la aleación.

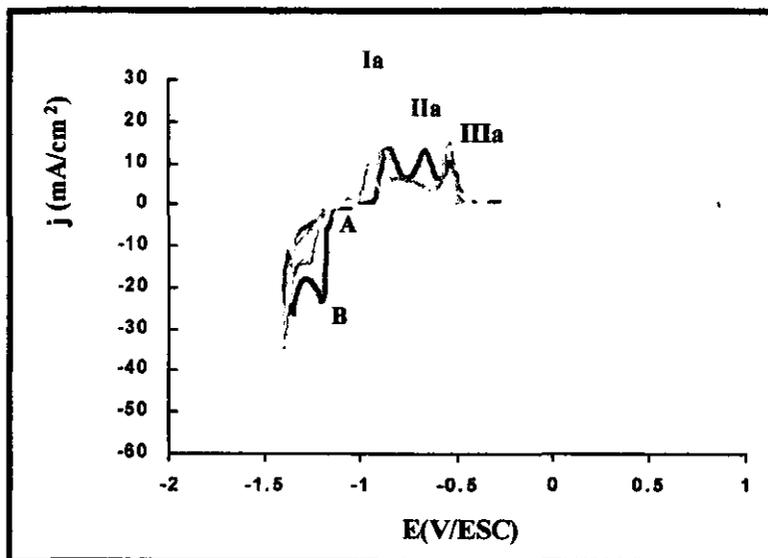


Fig. VI.B.1: Voltamperogramas típicos obtenidos sobre Pt, a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo PEG 8000. $v = 30$ mV/s, (—) sin aditivo, (—) 0.8 g/L y (·) 1.2 g/L PEG 8000.

VI.B.1.a Inversiones de potencial

Con el propósito de analizar el mecanismo de depósito de la aleación, se realizaron barridos de potencial con diferentes potenciales de inversión, a partir de una solución en presencia de 0.4 g/L de PEG 8000 (Fig. VI.B.2).

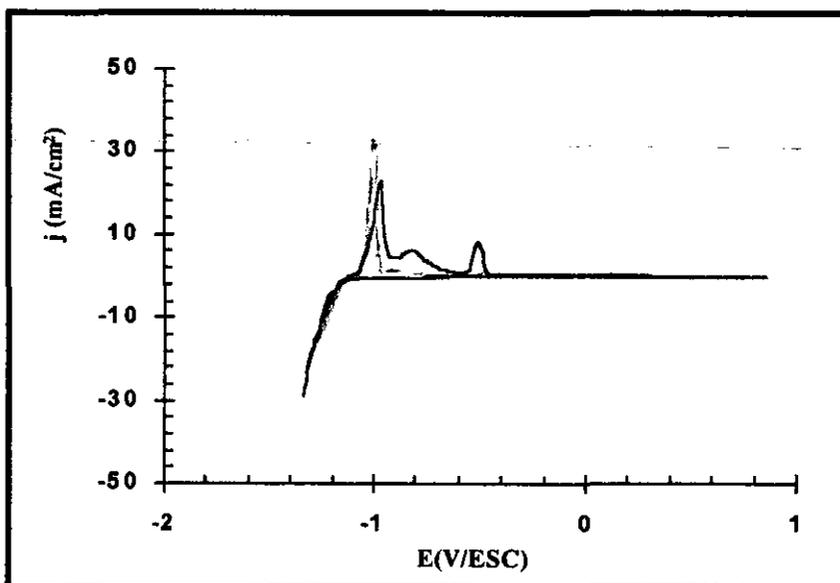


Fig. VI.B.2: Voltamperogramas típicos obtenidos sobre Pt, a partir de una solución en presencia de 0.4 g/L PEG 8000 a diferentes potenciales de inversión. (—) $E = -1.28$, (·) $E = -1.33$ V/ESC, (—) $E = -1.45$ V/ESC.

Cuando el barrido de potencial es invertido a potenciales que corresponden a la formación del pico A de reducción, se forma principalmente un pico de oxidación, este pico es asociado a la oxidación de zinc, debido a que el potencial donde es observado corresponde a la oxidación de zinc puro (ver IV.B), por lo que en este potencial de inversión se deposita de manera preferencial el zinc, lo que origina el codepósito anómalo de aleaciones. E Vallés y E. Gómez [23] reportan resultados similares cuando la relación de concentraciones de los iones metálicos fue de 0.1 y pH menor de 3.0.

Cuando el potencial es invertido al pie del pico de reducción B, la respuesta anódica muestra la formación de varios picos de oxidación, que corresponden a la disolución de la aleación zinc-cobalto. De esta manera, la formación de la aleación ocurre en el pico de reducción B.

Este comportamiento es similar al observado en ausencia de aditivo PEG 8000, por lo que el aditivo no afecta el mecanismo de depósito de la aleación [24]. De esta manera el PEG actúa principalmente sobre la superficie del electrodo y no sobre las especies de zinc y cobalto en la solución. Algunos autores han propuesto que los aditivos polietoxilados son adsorbidos sobre la superficie del electrodo formando una barrera, lo que dificulta la descarga de los iones metálicos [16-19], esto es reflejado en el incremento del sobrepotencial para la descarga de los iones cuando se incrementa la concentración del aditivo en la solución. Sin embargo, como se mostró en secciones anteriores, el aditivo PEG también es capaz de liberar sitios de energía para la descarga de los iones [18], por lo que su función durante el depósito es más complicada.

VI.B.2 Influencia del PEG 8000 sobre la densidad de corriente de intercambio (j_0)

Landolt et al. [25], así como diversos autores [26-27] han planteado que el codepósito anómalo de aleaciones es debido tanto a factores cinéticos como termodinámicos, proponiendo que el codepósito anómalo ocurre debido a que la corriente de intercambio (j_0) del metal más noble es menor que la del metal menos noble.

En esta sección se estudia la influencia del aditivo PEG 8000 sobre la densidad de corriente de intercambio (j_0) de cada uno de los metales por separado. El estudio se realizó utilizando soluciones que contienen únicamente uno de los metales a la concentración indicada, 0.1 M $ZnCl_2$ ó 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

Para realizar este estudio se utilizó la técnica de voltamperometría lineal con electrodo de disco rotatorio (EDR). En la figura VI.B.3 se muestran las curvas por voltamperometría EDR típicas, obtenidas para zinc y cobalto en presencia de PEG 8000.

Las gráficas de Tafel obtenidas a partir de las curvas de polarización son mostradas en la Figura VI.B.3. Los gráficos de Tafel muestran una región de transferencia de carga y una región de control mixto, en esta región, tanto la transferencia de carga como la transferencia de masa contribuyen a la corriente total.

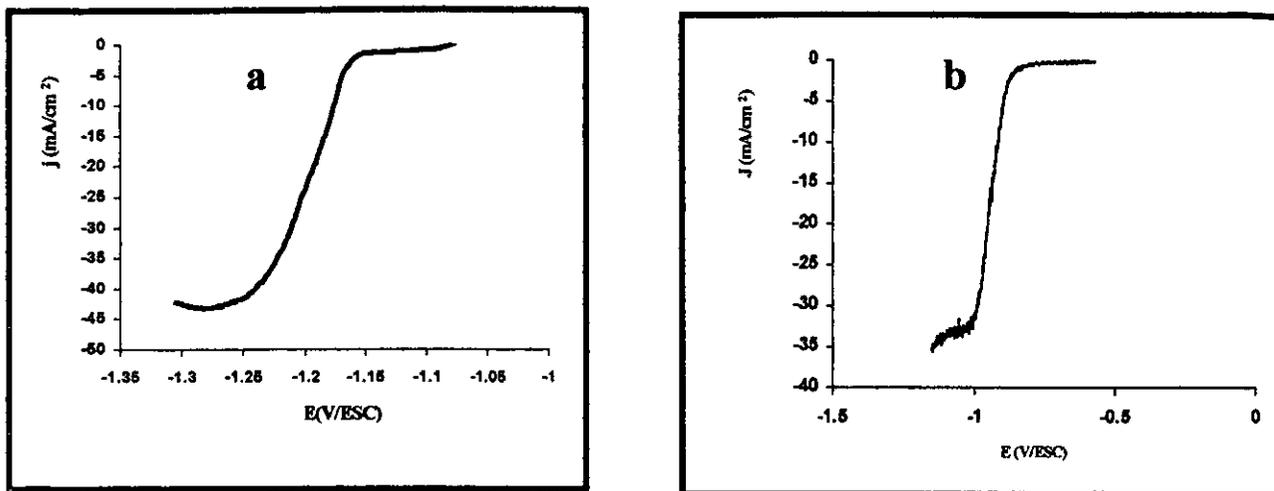


Fig. VI.B.3: Curvas de polarización obtenidas para a) zinc, y b) cobalto, en presencia de aditivo 0.4 g/L PEG 8000, sobre un electrodo de Platino. $v = 2 \text{ mV/s}$, $\omega = 2000 \text{ rpm}$

La densidad de corriente asociada a la transferencia de carga (j_{ct}) puede ser determinada a partir de la densidad de corriente total, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{ct}} + \frac{1}{j_l} \tag{VI.1}$$

Donde j_l es la densidad de corriente límite debido al control de masa y medido en la meseta de las curvas de polarización.

La densidad de corriente de intercambio puede ser calculada a partir de la ecuación de Tafel.

$$\log j_{ct} = \log j_0 - \frac{\alpha_n n F}{2.3 RT} \eta \tag{VI.2}$$

En la figura VI.B.4 se muestra el comportamiento típico de los gráficos de Tafel, graficando $\log j_{ct}$ vs sobre-potencial (η) para ambos metales; zinc y cobalto. El mismo estudio se realizó a las diferentes concentraciones de aditivo consideradas.

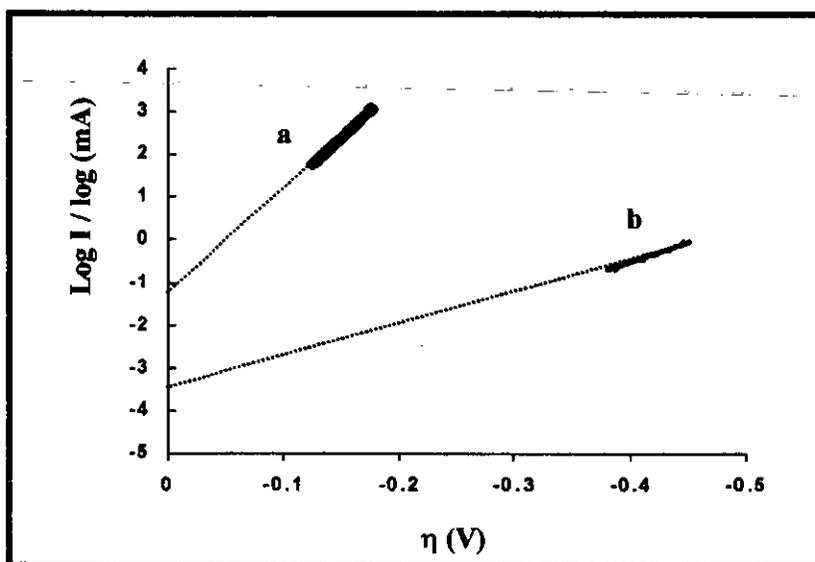


Fig.VI.B.4: Gráficos de Tafel obtenidos durante la reducción de a), zinc, b), cobalto

En la tabla I se presentan los resultados obtenidos para j_0 a diferentes concentraciones de aditivo PEG 8000.

Concentración de PEG 8000 (g/L)	j_0 (Zn) (mA/cm ²)	j_0 (Co) (mA/cm ²)
0.0	17.20	0.04
0.4	10.96	0.24
0.8	4.29	0.29
1.2	5.87	0.01

Tabla VI.B.I. Variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) a diferentes concentraciones de aditivo PEG 8000

En todos los casos considerados, el valor de j_0 para el depósito de zinc fue mayor que el valor de j_0 para Co, por lo que cinéticamente se favorece el depósito de zinc, lo que corresponde al codepósito anómalo de la aleación. Resultados similares fueron obtenidos tanto en ausencia como en presencia de PEG 8000, por lo que es posible proponer que el aditivo PEG 8000 no modifica de manera significativa la cinética de depósito de la aleación zinc-cobalto.

VI.B.3 Estudio por cronoamperometría

El estudio por cronoamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de -1.1 a -1.5 V/ESC a las diferentes concentraciones de aditivo consideradas. La figura VI.B.5 muestra la parte inicial de los transitorios corriente-tiempo observados durante el depósito potencioestático de la aleación zinc-cobalto: en el intervalo de tiempo $0 < t < t_1$, se observa el depósito de una capa (pico I). A $t > t_1$ se observa un proceso de nucleación y crecimiento en tres dimensiones: la corriente llega a un máximo al tiempo $t = t_2$ (pico II) y posteriormente decrece suavemente comparado con la porción creciente del transitorio.

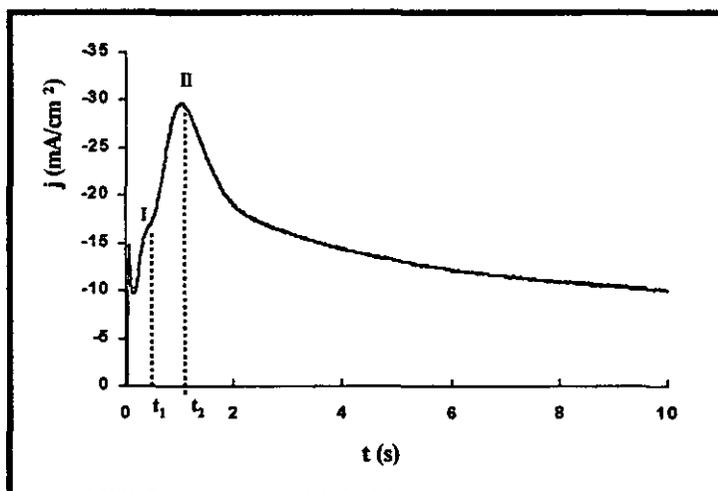


Fig. VI.B.5: Transitorio potencioestático típico, obtenido durante el depósito de la aleación Zn-Co sobre Pt, en presencia de aditivo PEG 8000. $E = -1.18$ V/ESC

Al incrementar el potencial, la escala de tiempo decrece drásticamente y la escala de corriente se incrementa, esto ocasiona un traslape del proceso asociado al pico A, ($0 < t < t_1$) observándose únicamente el pico II.

VI.B.3.a *Análisis de los transitorios corriente-tiempo*

Los transitorios experimentales fueron comparados con los gráficos adimensionales teóricos para nucleación instantánea y progresiva en dos [28-30] y tres [31-32] dimensiones, discutidos en la secc. II.B. Para este análisis se consideró de manera independiente cada uno de los procesos de crecimiento, por lo que este estudio es sólo una aproximación al proceso que en verdad ocurre.

La figura VI.B.6 muestra los gráficos adimensionales típicos obtenidos para los dos procesos (pico I y pico II), observados en los transitorios potenciostáticos.

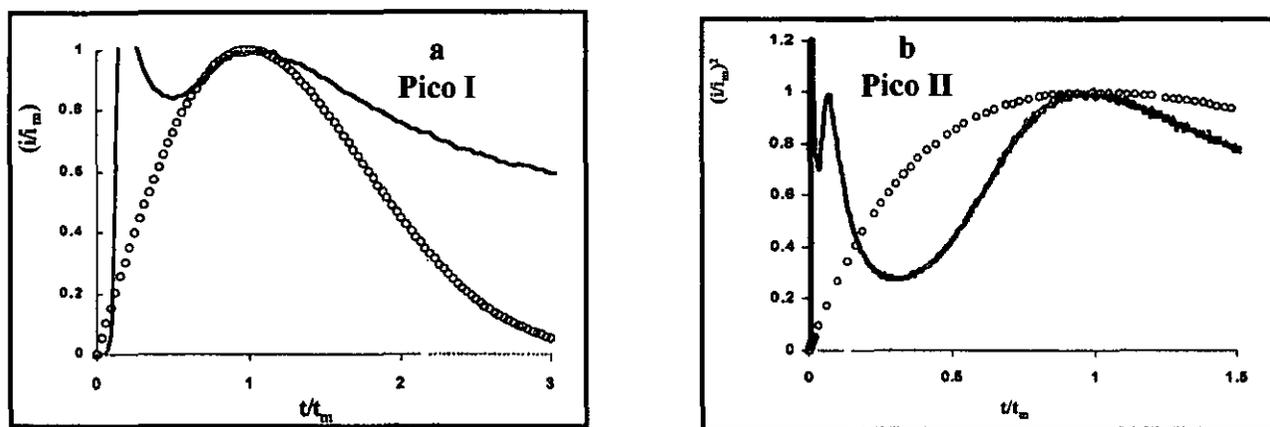


Fig. VI.B.6: Gráficos adimensionales típicos obtenidos durante el depósito de la aleación Zn-Co en diferentes zonas de los transitorios. a) Pico A, modelo utilizado: nucleación en dos dimensiones. b) Pico B, modelo utilizado, nucleación en tres dimensiones. (○○○) nucleación instantánea, (●●●) progresiva, (—) Experimental.

Para el proceso observado a $t < t_1$ en los transitorios (Fig. VI.B.6a), se observa que los resultados experimentales son descritos por el modelo de nucleación instantánea en dos dimensiones (2D), donde la región ascendente del gráfico es asociada con la formación de una nueva fase sobre la superficie del electrodo. A tiempos posteriores al máximo no se observa un buen ajuste de los resultados experimentales, debido a la interferencia del segundo proceso de nucleación. El mismo comportamiento en el pico I fue observado para todas las concentraciones de aditivo consideradas y en todo el intervalo de potencial.

Por otro lado, el análisis por gráficos adimensionales para el proceso asociado al pico II de los transitorios es mostrado en la figura VI.B.6b. Se observa que el proceso de nucleación es descrito en este caso por el modelo de nucleación progresiva en tres dimensiones (3D).

Estos resultados permiten proponer que el mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales de la aleación zinc-cobalto ocurre por un proceso simultaneo de nucleación en dos y tres dimensiones: la formación de la primera capa (2D) es seguida por la formación de una capa que crece sobre la parte superior de la primera capa formada. Después de un tiempo t , las velocidades de nucleación en dos y tres dimensiones es la misma o bien hay una competencia entre ambos procesos

de nucleación. Una representación esquemática de esta competición es mostrada en la siguiente figura VI.B.7 [29].

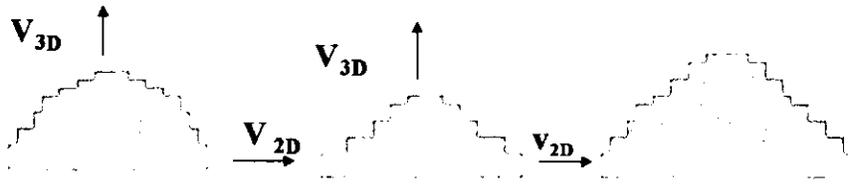


Fig. VI.B.7: Representación esquemática del crecimiento simultáneo en dos y tres dimensiones, observado durante el depósito de la aleación Zn-Co sobre Pt, en presencia de aditivo PEG 8000.

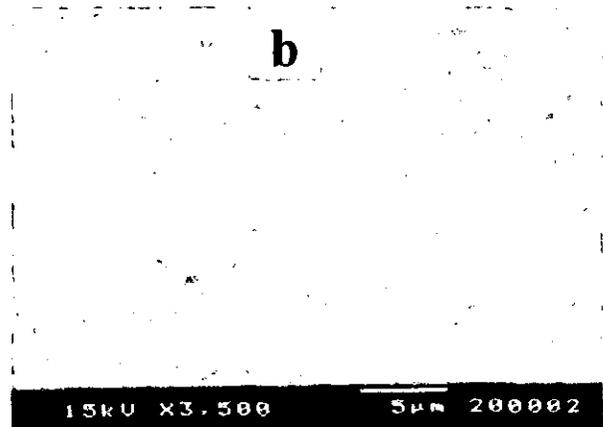
Un comportamiento similar ha sido observado por M. Y. Abyaneh et al. [29-30] para el electrodeósito de níquel y zinc en medio alcalino.

VI.B.4 Caracterización de los depósitos por SEM

Con el propósito de determinar la influencia del aditivo PEG 8000 sobre la morfología de los depósitos obtenidos, se realizó un estudio por SEM. Los depósitos fueron crecidos en condiciones potencioestáticas a -1.19 V/ESC sobre un electrodo de acero AISI 1018 hasta obtener un recubrimiento de $10 \mu\text{m}$ de espesor. El espesor de los recubrimientos fue medido con un equipo de fluorescencia de rayos X.

En la fig. VI.B.8a se muestra la morfología de la aleación obtenida en ausencia de aditivo. Se observa la presencia de cristales hexagonales formando nódulos de diferente tamaño, característico de una nucleación de tipo progresiva.

En presencia de aditivo (Fig. VI.B.8b y VI.B.8c), se observa un cambio importante en la morfología de los depósitos, cuando la concentración de aditivo fue de 0.4g/L (fig. VI.B.8b), los cristales son de menor tamaño, formando un recubrimiento plano, uniforme y compacto, los recubrimientos obtenidos en estas condiciones son adherentes. Un comportamiento similar es observado a concentraciones mayores de aditivo (1.2 g/L Fig. VI.B.8c), sin embargo, los recubrimientos tienden a ser más oscuros al incrementar la concentración del aditivo. Cuando está presente el aditivo PEG 8000 en la solución, los depósitos obtenidos tienen una orientación preferencial. T. J. O'Keefe et al. [33] proponen una orientación (103) para los depósitos de aleación zinc-cobalto similares a los obtenidos en este trabajo.



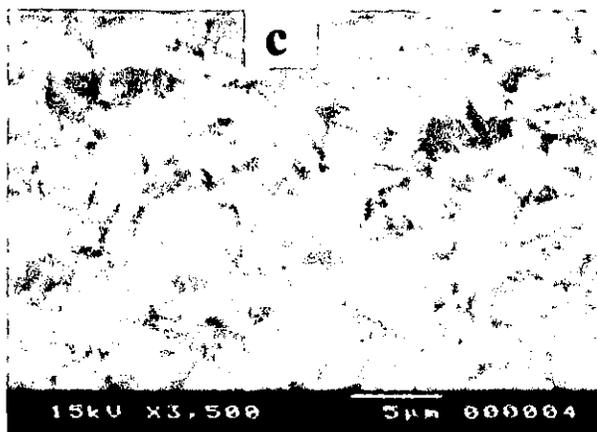


Fig. VI.B.8: Análisis por SEM de los recubrimientos de aleación Zn-Co obtenidos a partir de soluciones de la siguiente composición: 0.1M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂·6H₂O en 0.32M H₃BO₃ y 2.8M KCl, con diferente concentración de aditivo PEG 8000 a) sin PEG 8000, b) 0.4 g/L PEG 8000, c) 1.2 g/L PEG 8000. E = -1.19 V/ESC, espesor = 10 μm. Electrodo de acero AISI 1018

El microanálisis superficial de los recubrimientos, obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo, fue realizado utilizando la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDX) acoplado a SEM. En la figura VI.B.9a se muestra un espectro EDX típico para recubrimientos obtenidos en ausencia de aditivo, como se puede observar, se detecta la presencia de cobalto en el recubrimiento. Al incrementar la concentración de aditivo se observa una disminución en la intensidad de la señal de cobalto (Fig. VI.B.9b) de esta manera al incrementar la concentración de PEG en la solución, una menor proporción de cobalto es depositada.

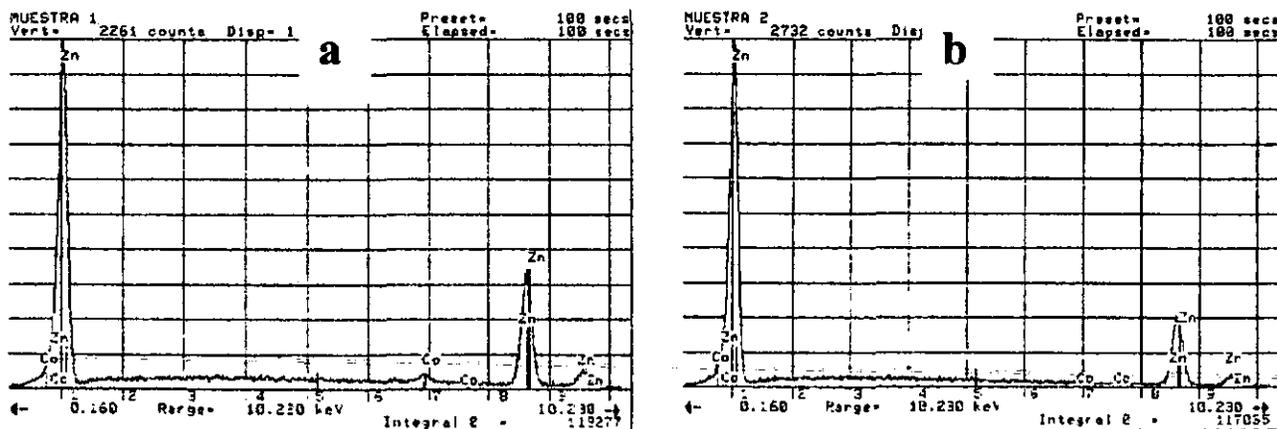


Fig. VI.B.9: Comparación de espectros EDX obtenidos a partir de recubrimientos de aleación Zn-Co producidos a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo PEG 8000. a) sin aditivo PEG 8000, b) 0.8 g/L PEG 8000. E = -1.19 V/ESC espesor = 10 μm

En la tabla II se muestran los porcentajes en peso de cobalto y zinc depositados a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo, calculados EDX.

Concentración de PEG 8000 (g/L)	Zn Wt %	Co Wt %
0.0	98.03	1.97
0.4	98.15	1.85
0.8	97.91	1.09
1.2	98.05	1.95

Tabla VI.B.II: Variación del porcentaje en peso de zinc y cobalto depositados en función de la concentración de aditivo PEG 8000 en solución

En presencia de aditivo se observa una disminución en la cantidad de cobalto depositada en la aleación. Este resultado es similar al observado en el estudio por voltamperometría, en la zona anódica (ver secc. VI.B.1) donde el pico anódico que corresponde al cobalto es de menor intensidad cuando está presente el aditivo en la solución.

VI.B.5 Pruebas de corrosión por curvas de polarización

Con el propósito de evaluar el efecto del aditivo sobre las propiedades protectoras de los recubrimientos de aleación Zn-Co, se realizaron pruebas de corrosión utilizando la técnica de curvas de polarización. Para la realización de estas pruebas, los recubrimientos fueron obtenidos en condiciones potenciostáticas a -1.19 V/ESC sobre electrodos de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica, a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo, el espesor de los recubrimientos fue de $10\ \mu\text{m}$. Las pruebas de corrosión por curvas de polarización fueron realizadas conforme a la norma ASTM G5. El barrido de potencial ($v = 0.166\text{ mV/s}$) fue hecho a partir de un potencial 300 mV más catódico que el potencial de corrosión (E_{corr}) en dirección anódica hasta observar la corrosión del acero. La corriente resultante fue graficada vs el potencial en escala logarítmica y la parte lineal de la curva fue extrapolada al potencial de corrosión para determinar la corriente de corrosión (i_{corr}). La velocidad de corrosión (v_{corr}) fue calculada haciendo la consideración que todo el recubrimiento es únicamente de zinc.

En la figura VI.B.10 se muestran los gráficos de Tafel obtenidos para el sustrato de acero recubierto con la aleación zinc-cobalto, elaborados a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo PEG 8000. La figura muestra el comportamiento típico del acero recubierto con zinc-cobalto [34]: Se observa la formación de un pico anódico en el intervalo de potencial de -1.0 a -0.85 V/ESC. Este pico es asociado a la formación de un film pasivo de óxido sobre la superficie del electrodo. A potenciales más anódicos, entre -0.85 y -0.4 V/ESC, se observa una región pasiva debido al efecto pasivante del óxido del film. Cerca de -0.4 V/ESC se observa la disolución de acero.

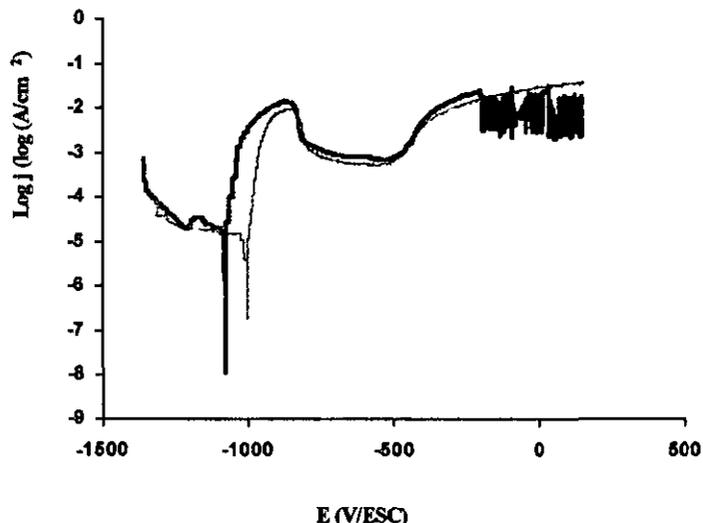


Fig. VI.B.10: Curvas de polarización de Tafel para la aleación Zn-Co electrodepositada sobre acero AISI 1018 a diferentes concentraciones de aditivo () sin aditivo, (—) 0.4g/L PEG 8000, (—) 1.2 g/L PEG 8000.

A todas las concentraciones de aditivo consideradas se observa un comportamiento similar, sin embargo, cuando la concentración de aditivo fue de 0.4 g/L, el pico anódico es más grande, indicando una mayor cantidad de especie oxidada formada.

La tabla III muestra los resultados obtenidos a partir de la evaluación de los parámetros de corrosión de los depósitos, conforme a la norma ASTM6102. Se observa que la menor velocidad de corrosión fue obtenida cuando la concentración de aditivo fue de 0.4 g/L. Las diferencias observadas en los parámetros de corrosión pueden ser debido a la naturaleza, estructura, tamaño de grano y calidad de los recubrimientos de la aleación. Cuando la concentración de aditivo fue de 0.4 g/L los depósitos fueron, homogéneos y compactos.

El potencial de corrosión del acero AISI 1018 en una solución 3.5 Wt% de NaCl es -0.53 V/ESC, cuando el acero es recubierto con la aleación zinc-cobalto el potencial de corrosión es de -1.08 V/ESC, y depende de la cantidad de aditivo presente en la solución.

Concentración de PEG 8000 (g/L)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} V/ESC	v_{corr} mm/año
0.0	25.11	-1.083	0.377
0.4	16.57	-1.078	0.249
0.8	19.54	-1.030	0.293
1.2	39.20	-1.006	0.590

Tabla VI.B.III: Parámetros de corrosión en una solución 3.5%Wt, para electrodepositos de aleación Zn-Co sobre acero AISI 1018, obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo PEG 8000. Espesor 10 μm .

VI.B.6 Conclusión

Este trabajo fue desarrollado para estudiar la influencia del aditivo PEG 8000 sobre el mecanismo de depósito de la aleación Zn-Co, así como su influencia sobre la morfología y resistencia a la corrosión de dichos recubrimientos. El estudio de la variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) muestra que el valor de j_0 se incrementa cuando esta presente el aditivo PEG en solución, sin embargo el valor de j_0 para zinc es mucho mayor que el de cobalto, por lo que el depósito del zinc se ve favorecida con respecto a la de cobalto, esto ocasiona que el proceso de depósito de la aleación zinc-cobalto ocurra a través de un mecanismo de codepósito anómalo, este comportamiento se observo tanto en ausencia como en presencia de aditivo, a las diferentes concentraciones consideradas.

El proceso de nucleación ocurre a través de una competencia simultanea entre un proceso de nucleación en dos dimensiones y un proceso de nucleación en tres dimensiones. Esta competencia ocurre tanto en ausencia como en presencia de PEG 8000, por lo que este aditivo no modifica de manera significativa el mecanismo de nucleación de la aleación Zn-Co.

El aditivo PEG 8000 actúa principalmente sobre la morfología del depósito, obteniendo depósitos más compactos cuando fueron obtenidos a partir de soluciones con aditivo. Esto ocurre debido a la adsorción del aditivo sobre la superficie del electrodo, ya que inducen un crecimiento orientado de los cristales. Esto se ve reflejado en la disminución de la velocidad de corrosión cuando la concentración de aditivo fue de 0.4 g/L, en estas condiciones se obtienen los depósitos más homogéneos y compactos.

VI.C Influencia del aditivo BA sobre la morfología y mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto

En secciones anteriores se ha mostrado la utilidad del aditivo cetónico-aromático BA como refinador del tamaño de grano de los recubrimientos de zinc y cobalto, lo que le da propiedades de abrillantador. En esta sección se estudia su factibilidad para ser utilizado como agente abrillantador en soluciones electrolíticas para la obtención de recubrimientos de aleación zinc-cobalto brillantes y con capacidad protectora contra la corrosión.

Experimental

El estudio experimental de la influencia del aditivo BA sobre el mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto fue realizado a partir de una solución base de la siguiente composición: 0.1M $ZnCl_2$ + 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ + 2.8 M KCl y 0.32M H_3BO_3 . Como electrodo de trabajo se utilizó un disco platino de 0.03 cm² de área geométrica. Las concentraciones de aditivo estudiadas fueron: 0.0, 0.10, 0.2, 0.4 y 0.8 g/L.

Para el análisis de la morfología y resistencia a la corrosión de los recubrimientos de aleación zinc-cobalto, se utilizó como sustrato electrodos de acero AISI 1018.

VI.C.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría lineal fue realizado en el intervalo de potencial de 0.8 a -1.8 V/ESC. Una mayor reproducibilidad es obtenida cuando el barrido de potencial se inicio en dirección anódica a partir del potencial de reposo.

En la figura VI.C.1 se muestra un voltamperograma típico obtenido a partir de una solución base en presencia de 0.2 g/L de BA, la velocidad de barrido fue de 30 mV/s. Durante el barrido hacia potenciales más negativos se observa un incremento de la densidad de corriente para formar dos picos catódicos (I_c , II_c), indicativo de la reducción de especies electroactivas. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa la formación de una pequeña onda anódica (onda a) a un potencial cercano a -1.0 V/ESC, que podría corresponder a la disolución de zinc. Posteriormente se observa la formación bien definida de un pico anódico (pico b), que corresponde a la disolución de la aleación zinc-cobalto. En la misma figura se presenta una comparación entre el comportamiento de los voltamperogramas obtenidos en ausencia y presencia de aditivo. Como se menciono en la sección anterior, la disolución de la aleación obtenida en ausencia de aditivo, presenta la formación de varios picos anódicos, E. Vallés et al. [22-23] han identificado estos picos anódicos como un producto de la disolución de diferentes fases de la aleación zinc-cobalto formada durante el barrido en dirección catódica. En presencia de aditivo BA se observa claramente la inhibición de la formación de diferentes fases, promoviendo de esta manera la formación de un recubrimiento de composición más uniforme de aleación zinc-cobalto.

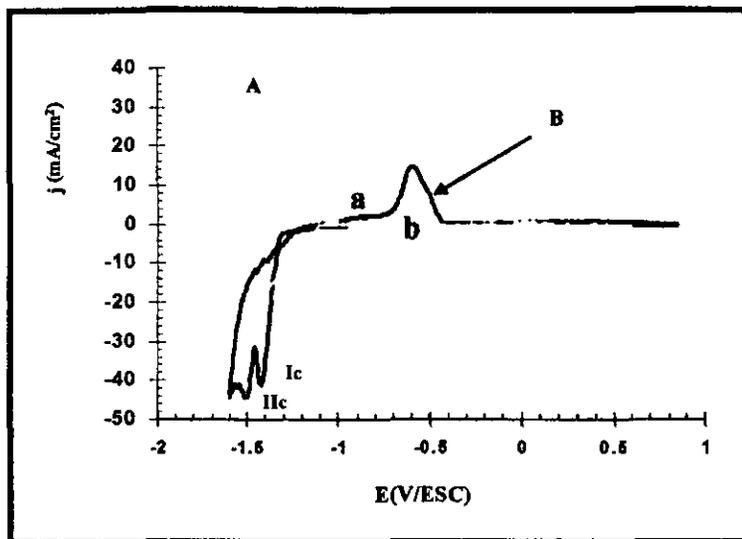


Fig. VI.C.1: Voltamperograma lineal obtenidos sobre Pt, a partir de una solución base con diferente concentración de aditivo BA () (A) 0.0 g/L, (—) (B) 0.2g/L de BA

Por otra parte, analizando la influencia de la concentración de aditivo sobre la intensidad del pico de oxidación (pico b), se observa que el incremento en la concentración de BA en la solución provoca un desplazamiento catódico de los potenciales de reducción y una disminución en la intensidad del pico de oxidación (fig. VI.C.2). Este comportamiento es debido a la barrera que forma el aditivo al adsorberse sobre la superficie del electrodo, bloqueando sitios activos de crecimiento y provocando que el mayor sobre-potencial aplicado no sea suficiente para llevar a cabo el proceso de reducción de los iones metálicos. Asimismo, el mayor sobre-potencial requerido para llevar a cabo el proceso de reducción incrementa considerablemente la formación de gas hidrógeno en la superficie del electrodo, disminuyendo de esta manera la eficiencia del proceso de formación de la aleación, de igual manera la formación de hidrógeno provoca el desprendimiento de recubrimiento formado sobre la superficie del electrodo.

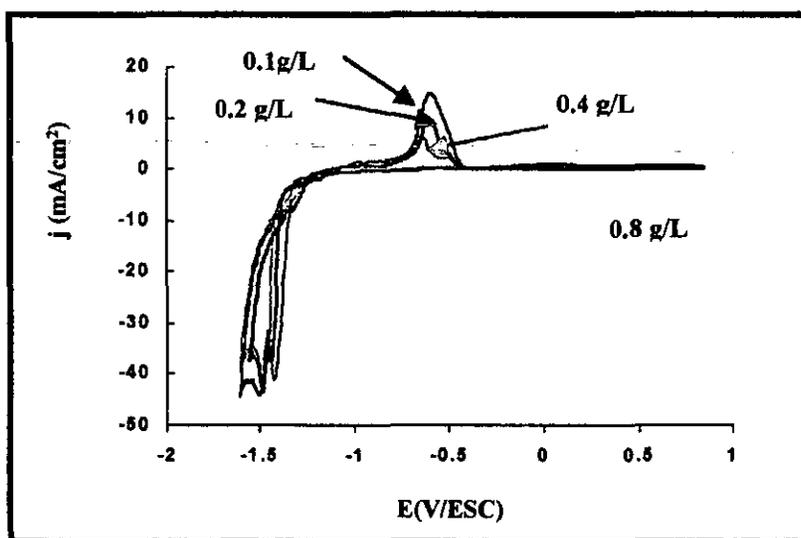


Fig. VI.C.2: Voltamperograma lineal obtenido a partir de la solución base a diferentes concentraciones de aditivo BA, $v = 30 \text{ mV/s}$

VI.C.1.a Inversiones de Potencial.

Con el propósito de analizar con mayor detalle la formación de la aleación zinc-cobalto, se realizaron barridos con inversiones de potencial (E_λ) en diferentes regiones del voltamperograma. En la fig. VI.C.3 se muestra una familia de voltamperogramas obtenidos a diferentes potenciales de inversión (E_λ). Cuando el barrido de potencial fue invertido a un potencial de inversión de -1.4 V/ESC, es decir, al pie del primer pico de reducción, se observa la formación de una pequeña onda anódica, ubicada a un potencial aproximado de -1.0 V/ESC que corresponde a la oxidación de zinc. Para valores de E_λ iguales a -1.45 V/ESC (este valor de potencial es intermedio entre ambos picos de reducción) se observa la formación de varios picos de oxidación. Diversos autores [10, 22-23,35] han asociado estos picos anódicos a la formación de una fase rica en zinc (fase α ZnCo). A potenciales más catódicos, E_λ igual a -1.5 V/ESC., posterior a los dos picos de reducción, se observa la formación de únicamente un pico anódico, producto de la oxidación de la aleación zinc-cobalto. De esta manera, en este potencial se elimina la formación de diferentes fases de la aleación.

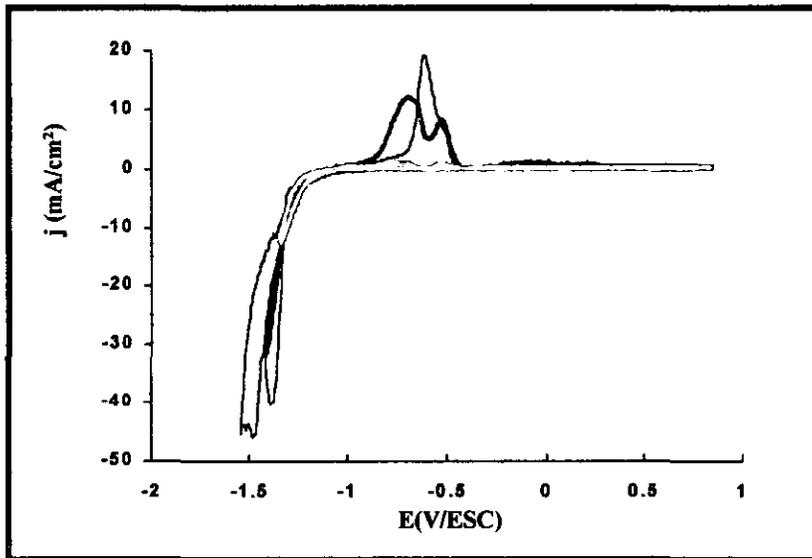


Fig. VI.C.3: Familia de voltamperogramas obtenidos sobre Pt, a diferentes potenciales de inversión. (— Δ) $E_\lambda = -1.34$, (— \square) $E_\lambda = -1.42$, (— \circ) $E_\lambda = -1.55$ V/ESC

Por otra parte, como se puede apreciar en el estudio por inversiones de potencial. Cuando E_λ tiene valores cada vez más anódicos, se observa la formación de una pequeña onda anódica, que corresponde a la oxidación de zinc previamente depositado. A diferencia del comportamiento observado en la sección IV.A, el pico de oxidación de zinc obtenido en presencia de aditivo BA es mucho menor que el observado cuando no esta presente, por lo que el aditivo BA suprime considerablemente el depósito preferencial de zinc.

VI.C.2 Influencia del aditivo BA sobre la densidad de corriente de intercambio (j_0)

Los resultados obtenidos en la sección anterior muestran que trabajando a una concentración adecuada de aditivo BA, es posible suprimir el codepósito anómalo de la aleación. Diversos autores [25-27] han discutido el codepósito anómalo desde un punto de vista cinético. Esta explicación esta basada en la ecuación de Butler-Volmer. Considerando el depósito simultaneo de dos metales, la relación de densidades de corriente con que los dos metales se depositan, esta dada por la siguiente ecuación (ver cap. III.A):

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{i_{01}}{i_{02}} \exp\{-\alpha_1 z_1 F(E - E_{e1})RT + \alpha_2 z_2 F(E - E_{e2})RT\} \quad (\text{VI.1})$$

A partir de esta ecuación es claro que la relación de densidades de corriente depende de parámetros cinéticos (i_{01} , i_{02} , α_1 , α_2), de parámetros termodinámicos (E_{e1} , E_{e2}) y de la naturaleza de los iones metálicos (z_1 y z_2). Una modificación de estos parámetros puede modificar el mecanismo de codepósito, p.e. el codepósito anómalo de aleaciones, es decir, el depósito preferencial del metal menos noble, en el caso de interés, el zinc.

Es por ello de interés, investigar como el aditivo BA modifica los parámetros cinéticos de depósito de cada uno de los metales, para obtener una codepósito normal de la aleación zinc-cobalto, cuya composición dependerá principalmente de parámetros termodinámicos, como puede ser el potencial aplicado. Para llevar a cabo este estudio, se utilizaron electrodos de platino, al cual se le hizo un predepósito de zinc, antes de hacer las curvas de polarización.

En la fig. VI.C.4 se muestran las curvas de polarización obtenidas por voltamperometría EDR, para el depósito de zinc y cobalto a diferentes concentraciones de aditivo.

Para el depósito de zinc, se observa que al incrementar la concentración de aditivo en la solución, el potencial de la onda de reducción, se desplaza hacia potenciales más negativos (Fig. VI.C.4a), por lo que se requiere un mayor sobre-potencial para llevar a cabo la reducción de zinc. Por otro lado, se observa que la intensidad de la densidad de corriente límite no se modifica con la concentración del aditivo. También se puede observar que cuando la concentración de aditivo es mayor o igual a 0.2 g/L, la reacción de evolución de hidrógeno interfiere de manera importante en el proceso de reducción.

En la fig. VI.C.4b se muestran los voltamperogramas obtenidos por EDR durante la reducción de cobalto a diferentes concentraciones de aditivo. En este caso, se observa que la intensidad de la densidad de corriente límite se incrementa con la concentración del aditivo, mientras que el potencial de la onda de reducción permanece prácticamente constante.

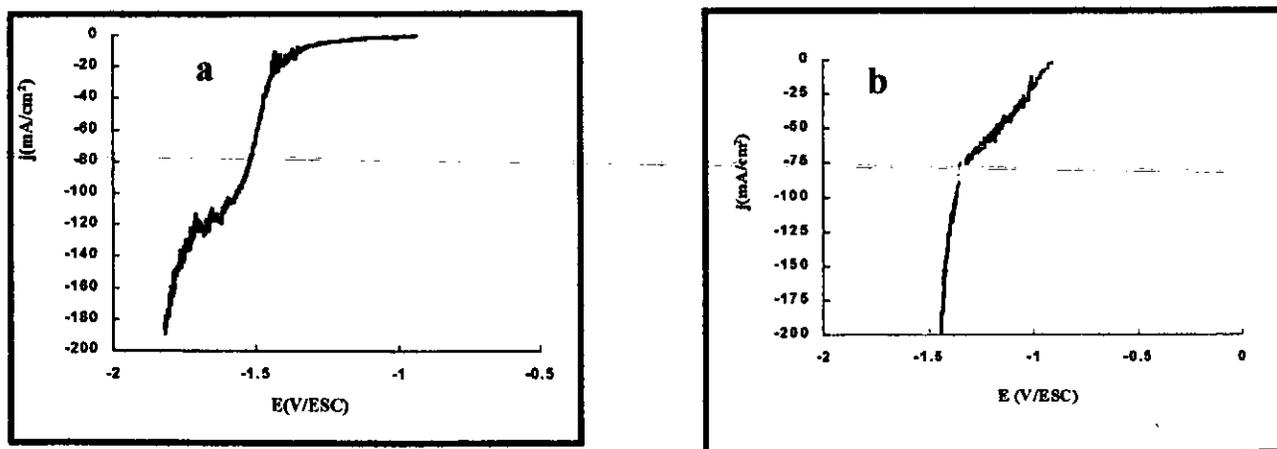


Fig. VI.C.4: Voltamperogramas obtenidos durante la reacción de reducción de (a) zinc y (b) cobalto a diferentes concentraciones de aditivo BA. (···) 0.0, (- - -) 0.1, (—) 0.2 g/L de BA. $v = 1$ mV/s, $\omega = 2000$ rpm

El método propuesto por D. Landolt [25] para determinar el tipo de codepósito de la aleación a partir de parámetros cinéticos, consiste en construir gráficos de Tafel (E vs $\log j$) para cada uno de los metales de la aleación.

En la fig. VI.C.5 se muestra esta situación para el caso del depósito de zinc y cobalto en ausencia de aditivo. Se observa que ambos metales se depositan por un proceso controlado por la transferencia de masa [25-27]. De la gráfica se observa que en el intervalo de potencial de -1.22 a -1.42 V/ESC, ocurre un codepósito anómalo (dentro del recuadro).

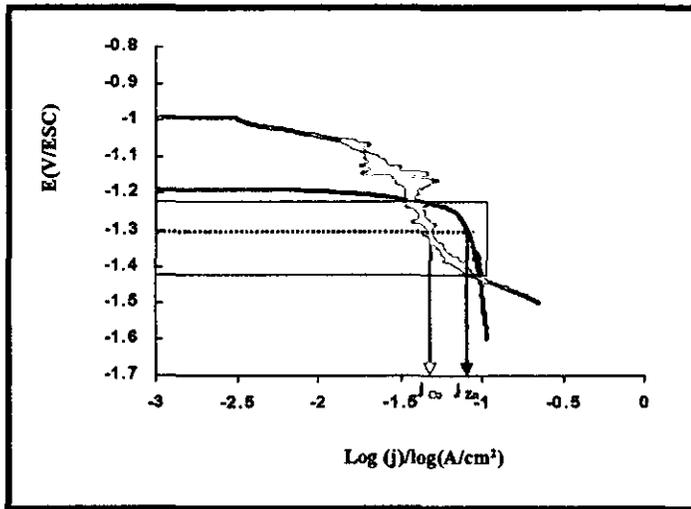


Fig. VI.C.5: Gráfico de Tafel para la reducción de (—) zinc y (---) cobalto en ausencia de aditivo BA. $v = 1$ mV/s, $\omega = 2000$ rpm

En presencia del aditivo BA las condiciones cinéticas cambian. En la figura VI.C.6a se muestra un gráfico de Tafel obtenido en presencia de 0.1 g/L de BA. En este caso se observa que las densidades de corriente de intercambio son muy similares ($j_{0Zn} \cong j_{0Co}$). Asimismo, se puede observar que a cualquier potencial impuesto, la corriente parcial de cobalto es mayor que la de zinc, en estas condiciones el codepósito normal de la aleación zinc-cobalto es favorecida [26]. Un comportamiento similar fue observado a todas las concentraciones de aditivo estudiadas.

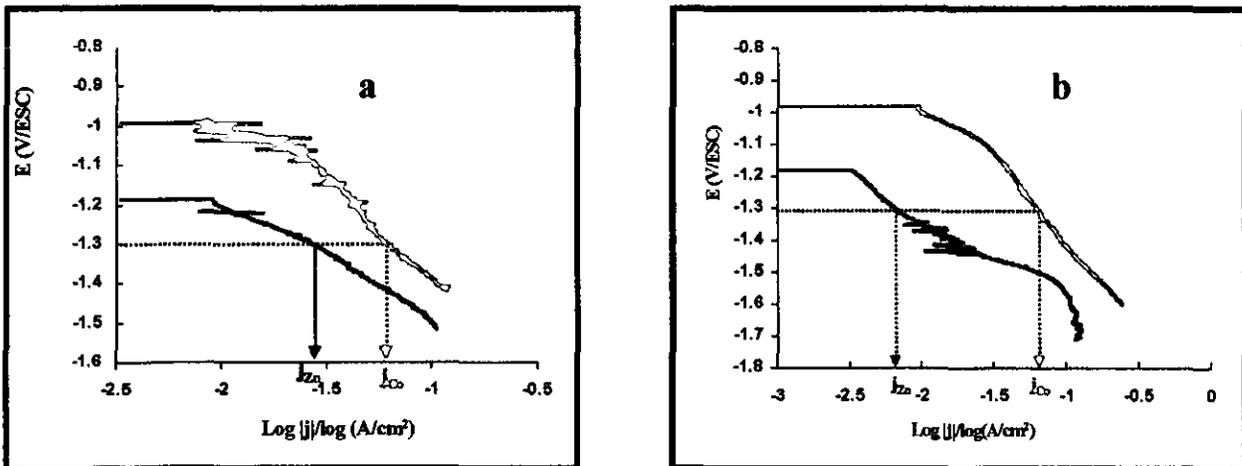


Fig. VI.C.6: Gráfico de Tafel para la reducción de (—) zinc y (---) cobalto a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo BA. (a) 0.1 g/L, (b) 0.2 g/L $v = 1$ mV/s, $\omega = 2000$ rpm

Este comportamiento puede ser explicado considerando que el aditivo BA desplaza hacia potenciales más negativos la onda de reducción de zinc, mientras que la densidad de corriente límite prácticamente no varía. Por otro lado, en el cobalto su efecto es al contrario, incrementa la densidad de corriente límite, mientras que la onda de reducción permanece al mismo potencial.

Los gráficos de Tafel anteriores muestran una pequeña zona de transferencia de carga. A potenciales más negativos se observa una región de control mixto, donde ambos componentes: transferencia de carga y transferencia de masa contribuyen a la corriente total. La densidad de corriente debida únicamente a la tranferencia de carga puede ser calculada a partir de la expresión siguiente [35]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{CT}} + \frac{1}{j_L} \tag{VI.2}$$

Donde j_L es la densidad de corriente límite, medida en la meseta de la curva de polarización.

La densidad de corriente de intercambio j_0 puede ser determinada a partir de la siguiente expresión de Tafel.

$$\log|j_{CT}| = \log j_0 - \frac{\alpha_c nF}{2.3RT} \eta \tag{VI.3}$$

La importancia de la relación de las densidades de corriente de intercambio es mostrada en la ecuación VI.A. Ya que el valor de la relación i_{Zn}/i_{Co} depende no únicamente de la diferencia de los potenciales de equilibrio, sino también de la relación de corrientes de intercambio i_{0Zn}/i_{0Co} . Esto explica por que al modificar la densidad de corriente de intercambio, es posible modificar el mecanismo de codepósito de la aleación.

En la tabla I se muestran los valores de la densidad de corriente de intercambio obtenidos para zinc y cobalto a diferentes concentraciones de aditivo BA. Cuando la concentración de aditivo en la solución fue de 0.1 g/L los valores de j_0 para zinc y para cobalto son muy similares, por lo que en estas condiciones se favorece el codepósito normal de la aleación zinc-cobalto. Cuando el codepósito normal es favorecido, la concentración de los metales en la aleación depende de otros factores como son: la concentración de los iones metalicos en la solución o el potencial aplicado para llevar a cabo el codepósito.

[BA] g/L	j_{0Zn} (mA/cm ²)	j_{0Co} (mA/cm ²)
0.00	23.84	0.06
0.02	2.15	2.01
0.10	1.83	2.31
0.20	1.96	2.03

Tabla VI.C.I : Variación de la densidad de corriente de intercambio (j_0) para zinc y cobalto, en función de la concentración de aditivo BA en solución.

VI.C.3 Estudio por cronoamperometría

El estudio fue realizado a diferentes pulsos de potencial, cuyo valor fue seleccionado a partir del estudio por voltamperometría correspondiente.

Una familia de transitorios potenciostáticos obtenida a partir de una solución en presencia de 0.1 g/L de BA es mostrada en la figura VI.C.7. A tiempos cortos se observa una disminución de la densidad de corriente que corresponde a la carga y descarga de la doble capa, seguido por un incremento de la densidad de corriente debido al crecimiento de una nueva fase y/o al incremento del número de núcleos. Ya que los núcleos continúan creciendo, el traslape de las zonas de difusión que rodean a los núcleos provocan que la densidad de corriente llegue a un máximo (proceso I). Posterior al máximo se observa una disminución suave de la densidad de corriente.

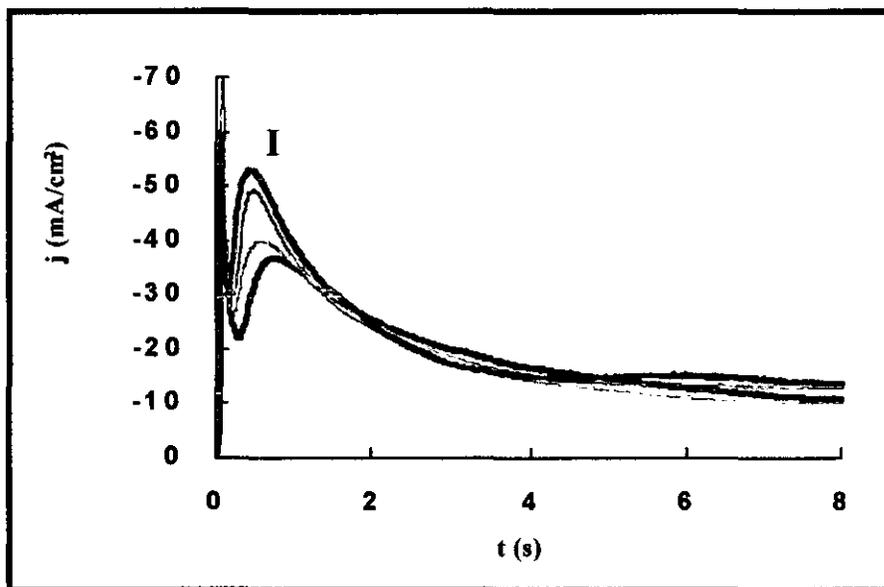


Fig. VI.C.7: Familia de transitorios potenciostáticos obtenida sobre Pt, en el intervalo de potencial de -1.3 a -1.5 V/ESC a partir de una solución con 0.1 g/L de BA

De esta manera la presencia de aditivo en la solución modifica drásticamente el mecanismo de nucleación de la aleación zinc-cobalto. Inhibiendo la formación inicial de una capa, probablemente de zinc (observado en ausencia de aditivo) y promoviendo el codepósito normal de la aleación zinc-cobalto.

VI.C.3.a *Análisis de los transitorios corriente-tiempo*

El análisis de los transitorios fue realizado por comparación de los gráficos adimensionales entre los resultados experimentales y los modelos adimensionales de nucleación instantánea y progresiva en tres dimensiones propuesto por Scharifker et al. [31]. Este modelo permite identificar el tipo de nucleación graficando los parámetros adimensionales $(i/i_m)^2$ vs t/t_m , donde i_m y t_m son las coordenadas del máximo de corriente en los transitorios.

La fig. VI.C.8 muestra un gráfico adimensional típico obtenido en el intervalo de potencial de -1.3 a -1.36 V/ESC. El comportamiento de los transitorios es descrito por el modelo de nucleación progresiva en tres dimensiones (3D). Este comportamiento se observó en todo el intervalo de potenciales y para todas las concentraciones de aditivo consideradas.

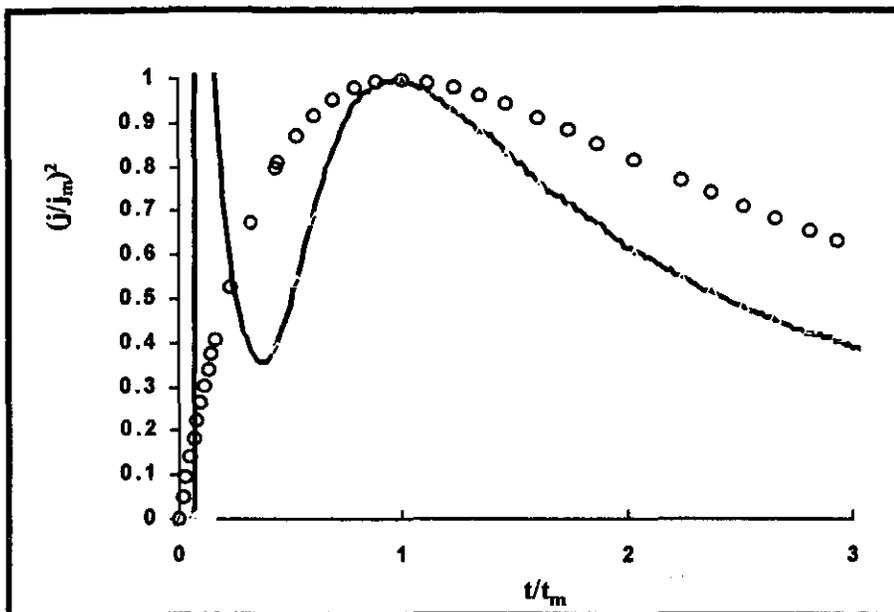


Fig. VI.C.8: Gráfico adimensional típico obtenido sobre Pt, a partir de una solución con 0.1 g/L de BA en el intervalo de potencial de -1.3 a -1.36 V/ESC () progresiva, (OO) instantánea (—) experimental

Los resultados obtenidos por cronoamperometría permiten proponer una zona de potencial donde sea posible la obtención de la aleación zinc-cobalto con una menor interferencia de evolución de hidrógeno. Asimismo, la presencia de aditivo BA inhibe parcialmente el depósito preferencial zinc.

VI.C.4 Caracterización de los depósitos por SEM

Con el propósito de estudiar la influencia del aditivo BA sobre la morfología de los recubrimientos, se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM). Para llevar a cabo este estudio, los recubrimientos se dejaron crecer en condiciones potenciostáticas a -1.35 V/ESC sobre un electrodo de acero AISI 1018 de 1 cm^2 de área geométrica hasta obtener un recubrimiento de $10 \text{ }\mu\text{m}$. En la figura VI.C.9 se muestran las micrografías de los recubrimientos obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo. En ausencia de aditivo el recubrimiento está formado de clusters semicirculares de diferente tamaño, característico de nucleaciones de tipo progresivo. Asimismo se observan grietas entre la unión de los clusters (Fig. VI.C.9a). En presencia de aditivo se observa un cambio importante en la morfología de los recubrimientos. En la figura se muestra la morfología de los recubrimientos obtenidos en presencia de aditivo BA. Cuando la concentración de aditivo fue de 0.06 g/L se observa un recubrimiento plano y muy compacto (Fig. VI.C.9b), formado por clusters semi-circulares de diferente tamaño, no se observan grietas entre la unión de los clusters por lo que el recubrimiento cubre toda la superficie. Al incrementar la concentración de aditivo, el tamaño de los clusters disminuye, mostrando la capacidad del aditivo BA de reducir el tamaño de grano (Fig. VI.C.9c). Sin embargo, cuando la concentración de aditivo fue mayor a 0.1 g/L (Fig. VI.C.9d) se observan zonas de desprendimiento del recubrimiento en la superficie del electrodo, esto debido al incremento de la formación de burbujas de hidrógeno en la superficie del electrodo.

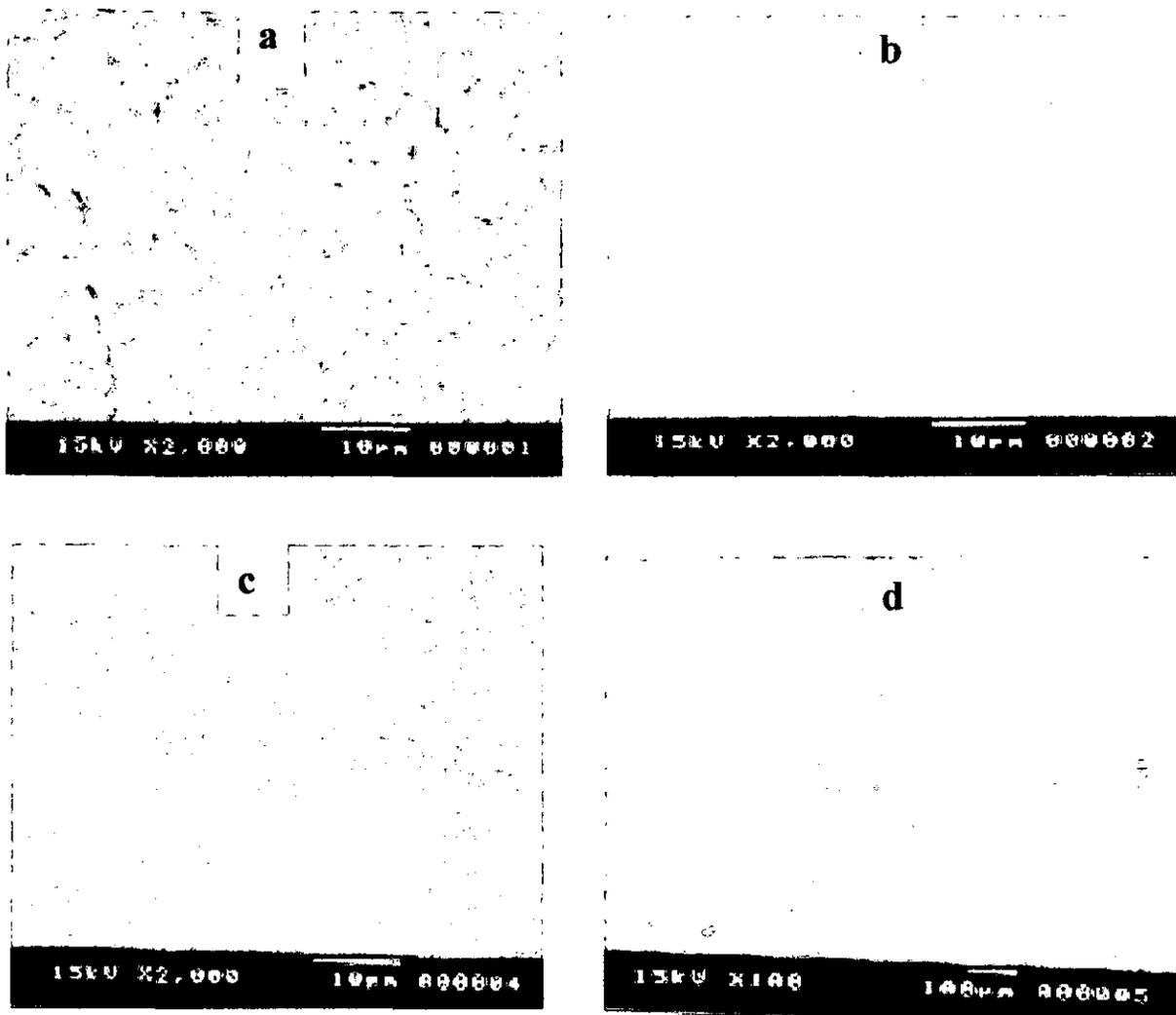


Fig. VI.C.9: Microscopía Electrónica de Barrido de los depósitos obtenidos a -1.35 V/ESC sobre acero AISI 1018, a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo BA: (a) 0.0, (b) 0.06, (c) 0.1 (d) 0.2 g/L BA, espesor $10 \mu\text{m}$

En la fig. VI.C.10 se muestran los resultados obtenidos por microanálisis del recubrimiento de aleación zinc-cobalto, utilizando la técnica EDX acoplada a SEM. Se observa que la intensidad del pico asociada a cobalto se incrementa cuando la concentración de aditivo se incrementa de 0.0 a 0.1 g/L de BA, a concentraciones mayores tiende a disminuir.

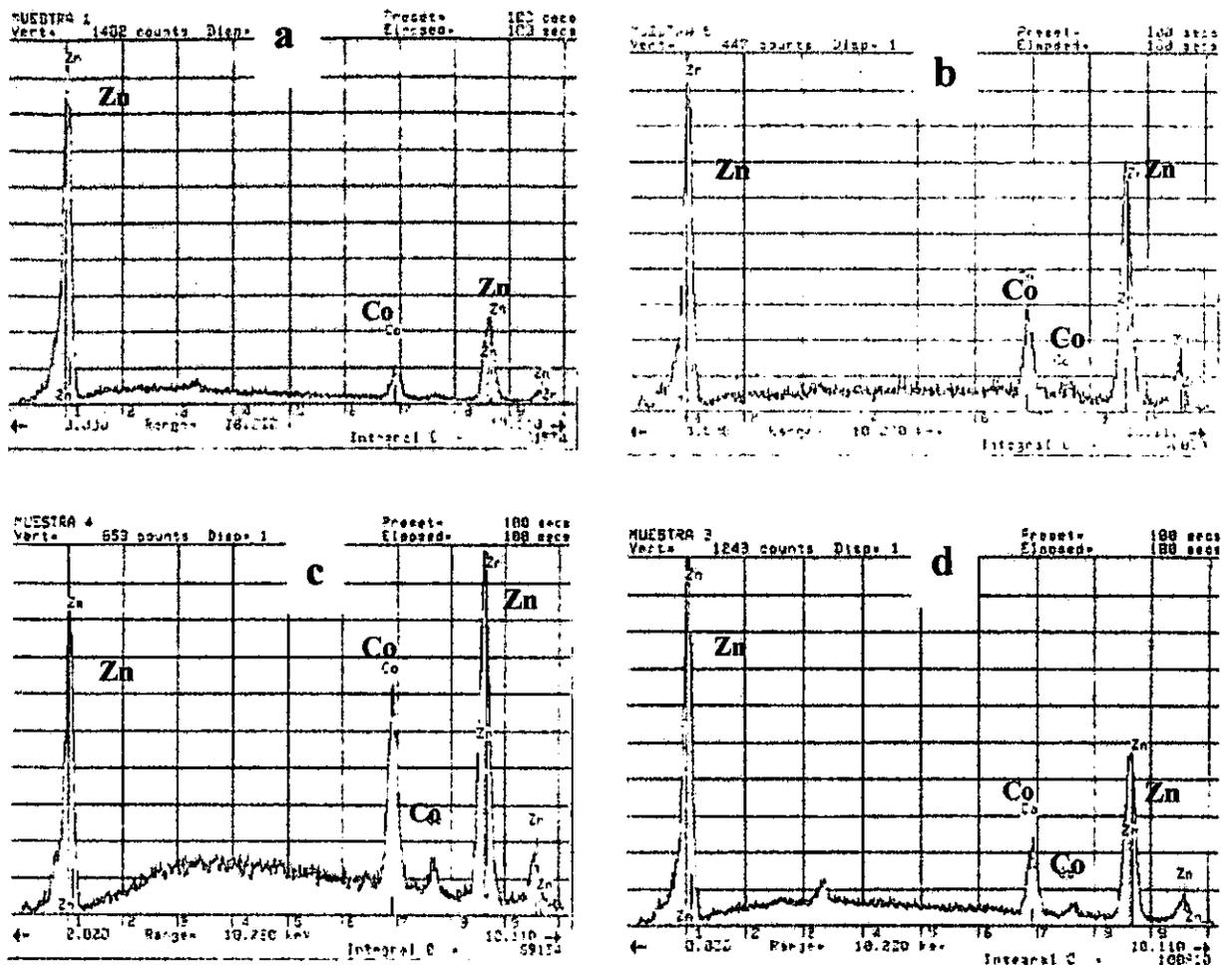


Fig. VI.C.10: Análisis por EDX de la superficie de los recubrimientos obtenidos sobre acero AISI 1018, a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo (a) 0.0, (b) 0.06, (c) 0.1, (d) 0.2 g/L de BA

VI.C.5 Análisis superficial por espectroscopia de electrones Auger

Con el propósito de analizar la composición porcentual de los metales en función de la profundidad del recubrimiento, se realizó un estudio por espectroscopia AUGER. Los perfiles de profundidad se hicieron erosionando la muestra con iones de Ar^+ acelerados a un potencial de 5KeV. El tiempo de erosión es proporcional a la cantidad de material removido y por lo tanto a la profundidad. El análisis se realizó hasta que se alcanzara el sustrato, no hubiese cambios en la composición o un máximo de dos horas de erosión. En la fig. VI.C.11a se muestra el análisis por Auger para un recubrimiento obtenido en ausencia de aditivo. Se observa que la composición de la película no es constante en función de la profundidad, observándose un incremento en la concentración de zinc, mientras que la concentración de oxígeno disminuye. Asimismo, se observa que la incorporación de cobalto al depósito ocurre cuando la capa se enriquece de zinc.

Cuando los recubrimientos fueron obtenidos en presencia de 0.02 g/L de BA, se observa una disminución considerable de la cantidad de oxígeno en función de la profundidad en la película (Fig. VI.C.11b). Asimismo, se observa que una vez removida la capa de oxido de zinc ocurre la incorporación de cobalto: En la figura VI.C.11c se muestran los resultados de un recubrimiento obtenido a partir de una solución con 0.1 g/L de BA. Se observa un rápido incremento en la señal de

zinc y una disminución de oxígeno, por lo que la incorporación de cobalto es inmediata, observándose una composición constante en todo el espesor de la película.

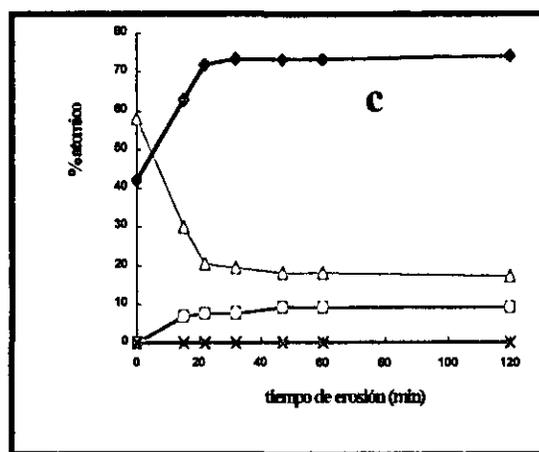
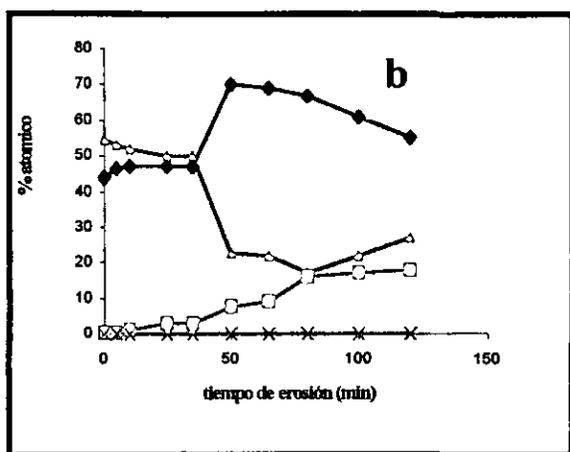
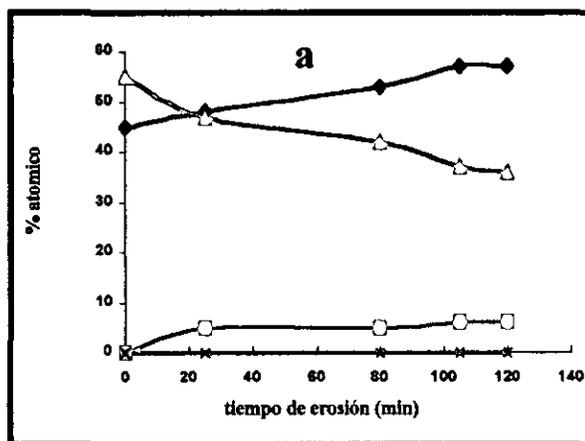


Fig. VI.C.11: Distribución de (◆◆◆) zinc, (△△△) oxígeno, (□□□) cobalto y (☆☆☆) hierro, determinado por espectroscopia AUGER, en un recubrimiento depositado sobre acero AISI 1018 en condiciones potencioestáticas, $E = -1.35 \text{ V/ESC}$ a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo BA (a) 0.0, (b) 0.1, (c) 0.2 g/L

En este estudio se puede observar que la concentración de oxígeno en las primeras capas del recubrimiento disminuye cuando los recubrimientos fueron obtenidos a partir de soluciones que contienen aditivo BA. Asimismo, se observa que la incorporación de cobalto al depósito se favorece cuando la concentración de oxígeno disminuye.

De esta manera, el aditivo BA inhibe parcialmente la formación de la capa de hidróxido de zinc insoluble sobre la superficie del electrodo y promueve la incorporación de cobalto al depósito, obteniendo recubrimientos de composición más homogénea.

El análisis por rayos-X permite identificar las fases presentes en el recubrimiento. En la fig. VI.C.12 se muestra como al incrementar la concentración de aditivo BA en la solución, se favorece el depósito de cobalto en la película. Un incremento de BA de 0.0 a 0.1 g/L incrementa considerablemente la intensidad del pico asociado al cobalto cristalino (αCo). A concentraciones mayores de aditivo, se observa una disminución en la intensidad del pico asociado a cobalto. Estos

resultados confirman que la presencia de aditivo BA en solución favorece el depósito de la aleación zinc-cobalto.

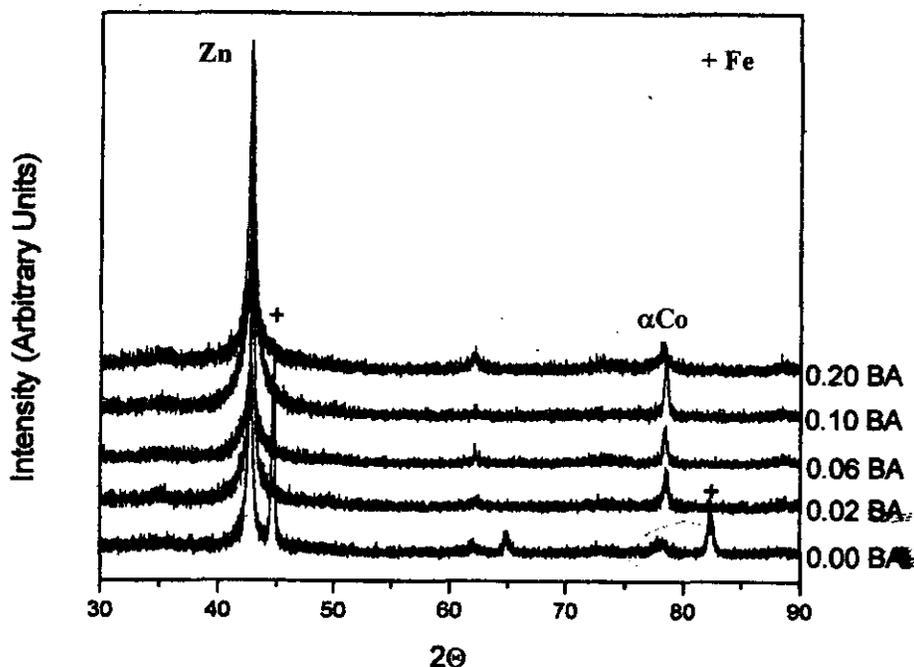


Fig. VI.C.12: Perfiles de difracción de rayos X de electrodepositos obtenidos en condiciones potenciales, $E = -1.35$ V/ESC sobre un electrodo de acero AISI 1018, a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo BA.

VI.C.6 Pruebas de corrosión por curvas de polarización

Con el propósito de evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos en las condiciones indicadas en la sección anterior, se realizó un estudio utilizando la técnica de curvas de polarización conforme a la Norma técnica ASTM G5 para pruebas de corrosión por métodos electroquímicos.

En la figura VI.C.13 se muestra una curva de polarización típica, obtenida a partir de los recubrimientos formados en ausencia y presencia de aditivo. Las curvas de polarización presentan tres zonas bien definidas. La primera zona entre -1.0 y -0.7 V/ESC. Para los recubrimientos obtenidos en ausencia de aditivo, se presenta la formación de un pico anódico, este pico corresponde a la oxidación del recubrimiento zinc-cobalto. Cuando los recubrimientos fueron obtenidos en presencia de aditivo, se observa un pico anódico, similar al observado en ausencia de aditivo, sin embargo, es más ancho, este pico corresponde a la formación del óxido de zinc y a la oxidación de cobalto, mostrando de esta manera una mayor cantidad de recubrimiento protector de zinc-cobalto.

Posteriormente, se observa una zona de pasivación en el intervalo de -0.7 a -0.5 V/ESC: Esta zona pasiva es debido al efecto pasivante del film de óxido formado. Se puede apreciar que la densidad de corriente disminuye más cuando el recubrimiento fue obtenido en presencia de aditivo BA, mostrando de esta manera un mayor efecto pasivante, asimismo se observa un pequeño pico de oxidación, debido probablemente a la oxidación del cobalto en la aleación.

La última zona es observada a potenciales más positivos de -0.5V/ESC y que corresponde a la zona transpasaiva, donde el sustrato de acero ya no está protegido, por lo que la corriente observada corresponde a la oxidación del acero.

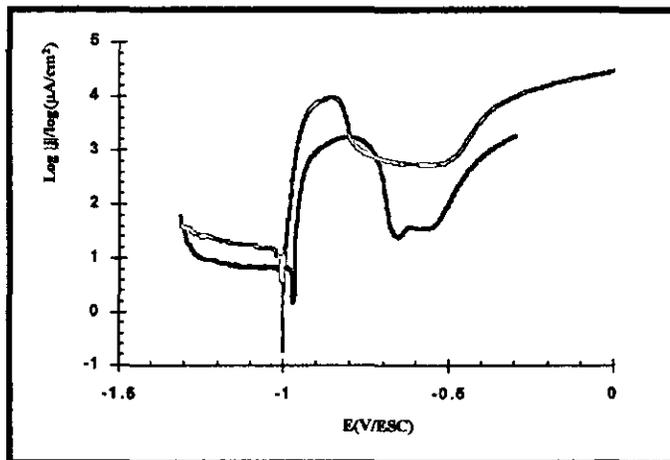


Fig. VLC.13: Curvas de polarización de Tafel obtenidas de la aleación zinc-cobalto depositada sobre acero AISI 1018 a partir de soluciones con diferente concentración de aditivo BA (—) 0.0, (—) 0.1 g/L

En la tabla II se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación del poder protector de los recubrimientos de aleación zinc-cobalto obtenidos en diferentes condiciones. Se observa una disminución de la corriente de corrosión cuando los recubrimientos fueron obtenidos a partir de soluciones con aditivo. Sin embargo, cuando la concentración de aditivo fue de 0.2 g/L la corriente de corrosión se incrementa, debido principalmente a que no se tiene un recubrimiento completo de la superficie debido al desprendimiento de hidrógeno.

[BA] g/L	E_{corr} (V/ESC)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Espesor (μm)	v_{corr} mm/año
0.00	-0.94	25.11	10	0.377
0.10	-0.99	7.41	10	0.111
0.40	-0.96	8.75	10	0.131

Tabla VLC.II: Parámetros de corrosión del recubrimiento zinc-cobalto, obtenido sobre acero AISI 1018 a diferentes concentraciones de aditivo BA

VI.C.7 Discusión

Diferentes explicaciones han sido sugeridas para el codepósito de la aleación zinc-cobalto. Algunos trabajos han propuesto que el zinc se adsorbe sobre la superficie del electrodo, inhibiendo la descarga del cobalto y favoreciendo la descarga de zinc. La forma en la que el zinc se adsorbe sobre la superficie del electrodo, es considerando que el incremento de pH en la interface electrodo/solución provoca la formación de la especie insoluble $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [36], la cual forma una capa sobre la superficie del electrodo, provocando de esta manera el codepósito anómalo de la aleación zinc-cobalto.

En este trabajo se estudió el codepósito de Zn(II) y Co(II) a partir de soluciones en presencia y ausencia de aditivo BA. En ausencia de aditivo el mecanismo de depósito de la aleación es a través de la formación de la capa de hidróxido que inhibe la descarga del ión cobalto. A partir de esta película de hidróxido ocurre la descarga de zinc y posteriormente de la aleación zinc-cobalto, de esta manera el recubrimiento queda formado por dos capas: la inferior rica de zinc y oxígeno y la superior de la aleación zinc-cobalto, como se muestra en la siguiente figura:

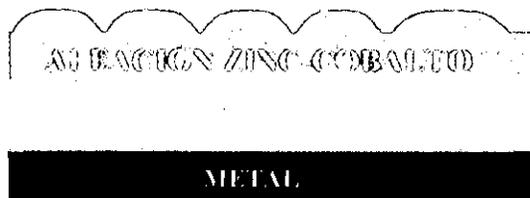


Fig. VI.C.14: Representación esquemática del recubrimiento de aleación zinc-cobalto, obtenido a partir de solución sin aditivo BA

Los estudios de la densidad de corriente de intercambio (j_0) para cada uno de los metales, muestra que el valor de j_0 para zinc es mayor que el de cobalto, por lo que la descarga de zinc es más rápida que la de cobalto, de esta manera, el metal menos noble, (zinc), se descarga preferencialmente, al más noble, (cobalto), lo que se conoce como codepósito anómalo. De esta manera son dos procesos los que facilitan la descarga del ión zinc; uno de tipo termodinámico, que es la formación del hidróxido de zinc en la superficie del electrodo y otro de tipo cinético, que es el valor de la densidad de corriente de intercambio j_0 .

En presencia de aditivo BA la formación de hidróxido es parcialmente inhibida. En estas condiciones, el estudio cinético muestra que el aditivo incrementa la densidad de corriente de intercambio de cobalto, por lo que es posible obtener una codepósito normal de la aleación. Sin embargo, el incremento en la densidad de corriente de intercambio no es suficiente para suprimir de manera total la formación de hidróxido, como lo muestran los resultados obtenidos. De esta manera se obtiene un recubrimiento más homogéneo en composición de aleación zinc-cobalto.

Estos resultados muestra que el aditivo BA no sólo se adsorbe sobre la superficie del electrodo como lo proponen diversos autores [37-38], sino que también modifica la densidad de corriente de intercambio de los metales, suprimiendo de esta manera el codepósito anormal de la aleación zinc-cobalto.

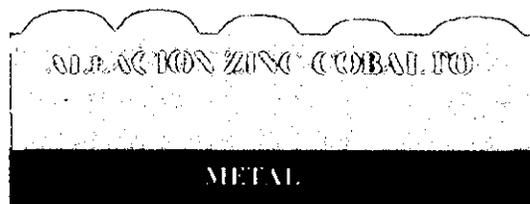


Fig. VI.C.15: Representación esquemática del recubrimiento de aleación zinc-cobalto, obtenido a partir de solución con aditivo BA

VI.D Influencia de PEG 8000 y BA sobre la morfología de los depósitos de aleación zinc-cobalto

En las secciones anteriores se ha estudiado la influencia de cada uno de los aditivos (PEG 8000 y BA) sobre el mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto, esto con el fin de determinar por separado, el efecto de cada uno de los aditivos. Con el propósito de mostrar que ambos aditivos son viables para obtener depósitos de aleación zinc-cobalto, en esta sección se estudia la influencia de ambos aditivos juntos, sobre el electrodeósito de la aleación zinc-cobalto.

Para este estudio se utilizó una solución de 0.1M de $ZnCl_2$ + 0.04M de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en 2.8 M de KCl + 0.32M de H_3BO_3 + 1.2 g/L PEG 8000 y 0.1 g/L BA, el pH de la solución fue ajustado a 5.0. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de platino. Para el estudio de la morfología, los depósitos fueron obtenidos sobre electrodos de acero AISI 1018.

VI.D.1 Estudio por voltamperometría

El estudio por voltamperometría fue realizado en el intervalo de potencial de 0.8 a -1.4 V/ESC, $v = 30$ mV/s. En la figura VI.D.1, se muestra un voltamperograma típico. Durante el barrido catódico se observa la formación de un pico pequeño (I_A) de reducción, que aparece a potenciales cercanos a -1.2 V/ESC, posteriormente, a potenciales más catódicos (-1.38 V/ESC), se observa otro proceso de reducción (IB). Al invertir el barrido de potencial en dirección anódica, se observa la formación de sólo un pico anódico (I_{IIa}). Este pico corresponde a la oxidación de diferentes fases de la aleación zinc-cobalto, como ya se ha visto en secciones anteriores.

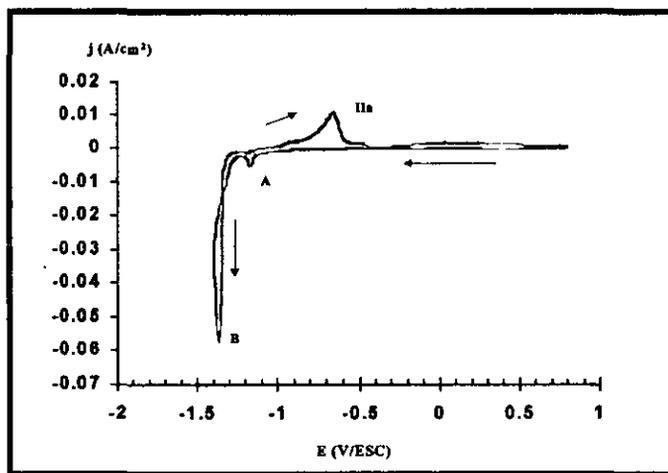


Fig. VI.D.1 Voltamperograma típico obtenido sobre Pt, a partir de una solución en presencia de 1.2 g/L de PEG 8000 y 0.1 g/L de BA

VI.D.2 Estudio por cronoamperometría:

En la figura VI.D.2, se muestran los transitorios corriente-tiempo obtenidos a diferentes pulsos de potencial. Cuando el valor del potencial aplicado, esta en el intervalo correspondiente al pico I_A del voltamperograma, se observa que el transitorio, tiene el comportamiento característico de un proceso de reducción en competencia con un proceso de adsorción. Cuando el pulso de potencial aplicado fue más catódico, se observa solamente un decaimiento de la corriente. Cuando los procesos de nucleación están dominados por la adsorción, los modelos de nucleación utilizados en este trabajo no son validos, por lo que no se hace un análisis de los transitorios.

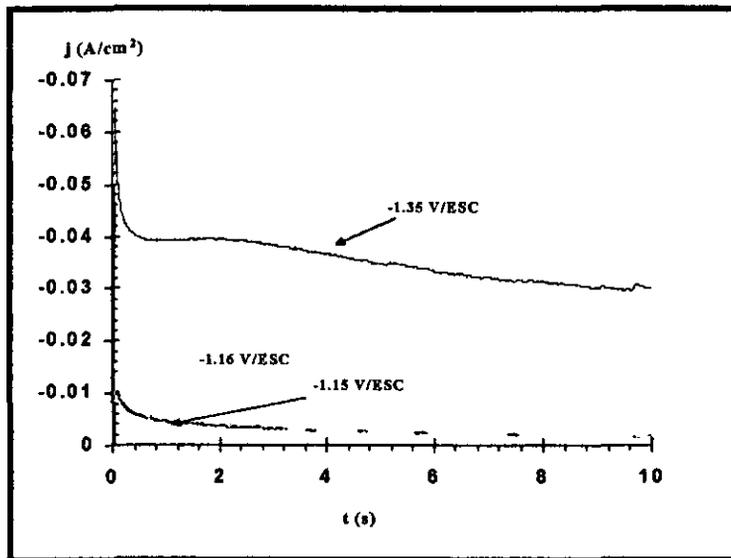


Fig.VII.D.2: Familia de transitorios corriente-tiempo, obtenidos sobre Pt, a diferentes pulsos de potencial, durante el depósito de la aleación zinc- cobalto en presencia de PEG 8000 y BA

VI.D.3 Análisis de los depósitos por SEM

En la figura VI.D.3, se muestra el análisis por SEM de un depósito obtenido sobre acero AISI 1018 en condiciones potencioestáticas, a -1.35 V/ESC durante 5 min. En la figura se observa la formación de un depósito suave y con brillo. El análisis por EDX de la superficie del recubrimiento (Fig. VI.D.3b) muestra la presencia de zinc y cobalto, por lo que se tiene la formación de la aleación.

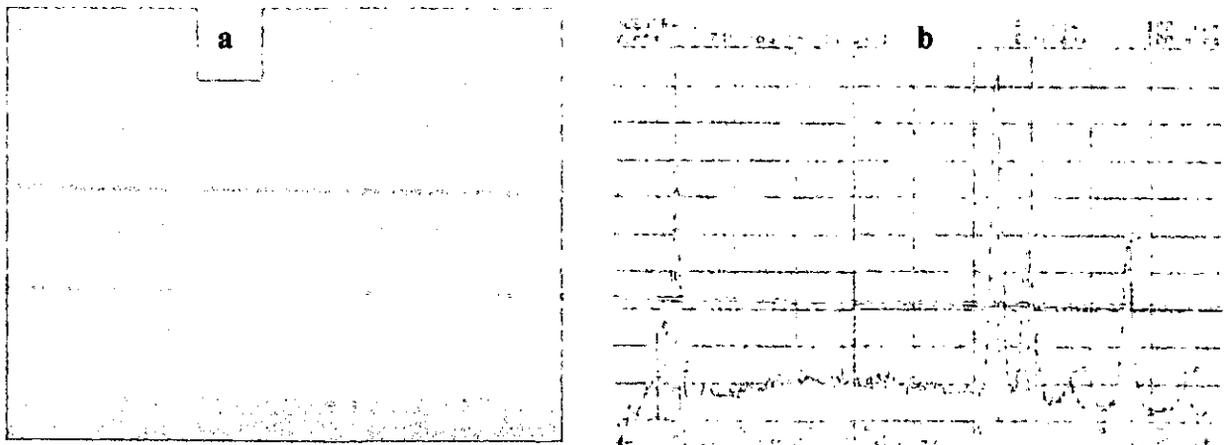


Fig. VII.D.3 Análisis por (a) SEM y (b) EDX del recubrimiento de zinc-cobalto, obtenido en presencia de PEG 8000 y BA. $E = -1.35$ V/ESC $t = 5$ min.

Los resultados obtenidos, muestran que es factible utilizar los aditivos PEG 8000 y BA para la obtención de recubrimientos de aleación zinc-cobalto.

VI.E Bibliografía

1. A.B. Brenner., "Electrodeposition of Alloys", Vols 1 and 2., Academic Press, New York (1993).
2. K. Higashi, H. Fukushima and T. Urakava., *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 2081
3. M. Yunus, C. Capel-Boute and C. Decroly., *Electrochim. Acta* ., **10** (1965) 885
4. M. Alcalá, E. Gomez and E. Vallés., *J. Electroanal. Chem.* **370** (1994) 73
5. E. Gómez, E. Vallés, P. Gorostiza, J. Servat and J. Sanz., *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 4091
6. M. Mathias and T. Chapman., *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 1408
7. M. Mathias and T. Chapman., *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 102
8. R. Fratesi and G. Roventi., *Mater. Chem. Phys.* **23** (1989) 529
9. D. Landolt., *Electrochim. Acta* ., **39** (1994)1075
10. C. Karwas and T. hepel., *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989)1672
11. I. Kirilova, I. Ivanov, St. Rashkov., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 1380
12. I. Kirilova, I. Ivanov, St. Rashkov., *J. Appl. Electrochem.* **28**(1998) 637
13. E. Gómez, E. Vallés., *J. Electroanal. Chem.* **397** (1995) 177
14. M. Y. Abyaneh, J. Hendrikx, W. Visscher and E. Barendrecht., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2654
- 15.B. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta* ., **28** (1983) 879
16. A. Aragón, M.G. Figueroa., R. E. Gana and J. H. Zagal., *J. Appl. Electrochem.*, **22** (1992) 558.
17. E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev and A. Milchev. *Electrochim. Acta.* **38** (1993) 2455
18. D. Stoychev and C. Tsvetanov. *J. Appl. Electrochem.* **26** (1996) 741
19. E. Michailova, M. Peykova, D. Stoychev and A. Milchev. *J. Electroanal. Chem.* **336** (1994) 195
20. M. Peykova, E. Michailova, D. Stoychev and A. Milchev., *Electrochim. Acta.* **40** (1995) 2595
21. W. Wünsche, R.J. Nichols, R. Schumacher, W. Beckmann and H. Meyer. *Electrochim. Acta* ., **38** (1993) 647.
22. M. L. Alcalá, E. Vallés, E. Gómez., *J. Electroanal. Chem.* **421** (1997)157
23. E. Gómez and E. Vallés. *J. Electroanal Chem.* **421** (1997) 157

24. G. Trejo, H. Ruiz S., R. Ortega Borges, Y. Meas V. Proceedings 50th ISE Meeting. Sep. 2000 Pavia Italy.
25. D. Landolt., *Electrochim. Acta* ., **39** (1994) 1075
26. Zehbour Panossian., *Metal Finishing* ., June (1999) 88
27. R. Winand., *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 377
28. M. Y. Abyaneh, J. Hendrikx, W. Visscher and E. Barendrechi., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 2654.
29. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981)187
30. M. Y. Abyaneh and M. Fleischmann., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 197
31. B. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta.* **28** (1983) 879
32. G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro and B. Scharifker., *J. Electroanal. Chem* ., **138** (1982) 225
33. H. M. Wang and T. J. O'keefe., *J. Appl. Electrochem.* **24** (1994) 900.
34. G. Trejo, R. Ortega Borges, Y. Meas V., E. Chainet, B. Nguyen and P. Ozil., *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4090
35. E. E. Farndon, F. C. Walsh, S. A. Campbell., *J. Appl. Electrochem.* **25** (1995) 574
36. H. Yan, J. Downes, P. J. Boden and S. J. Harris., *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1577
37. D. Mockute and G. Bernotiene., *J. Appl. Electrochem.* **27** (1997) 691
38. A. Stankeviciute, K. Leinartas, G. Bikulcius, D. Virbalyte, A. Sudavicius, E. Juzeliunas. *J. Appl. Electrochem.* **28** (1998) 89

Capítulo VII

**Pruebas a nivel piloto para
la obtención de recubrimientos
Zinc-Cobalto**

VII Pruebas a nivel piloto para la obtención de recubrimientos de aleación zinc-cobalto

Ya que el objetivo principal de este trabajo fue el desarrollo de un baño electrolítico que permita obtener, a nivel industrial, de recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto con capacidad protectora contra la corrosión, utilizando para ello el mismo sistema de aditivos. Se procedió a evaluar la factibilidad de utilizar los aditivos PEG 8000 y BA, así como la concentración de zinc y de cobalto, en condiciones similares a las industriales, lo que permitirá determinar la utilidad a nivel industrial del baño electrolítico propuesto.

Uno de los procedimientos más utilizados a nivel industrial para evaluar y controlar los baños de electrodeposición, es la celda Hull [1]. El uso de la celda Hull es muy útil para evaluar y corregir los parámetros de interés en el baño, como son: ajuste de la concentración de abrillantador, ajuste de la concentración de surfactante, detectar la contaminación de la solución por compuestos orgánicos. Asimismo, se utiliza para observar y corregir el color de los depósitos.

Esta prueba es en esencia cualitativa, sin embargo permite una evaluación rápida de las condiciones del baño. Una serie de pruebas en celda Hull pueden indicar la cantidad de sustancia adicionada o removida a partir del baño, adicionalmente permite ajustar rápidamente las concentraciones de los componentes del baño para la producción continua del proceso.

El uso de esta técnica permite determinar el comportamiento del baño y la calidad del recubrimiento obtenido a diferentes densidades de corriente. Hull y Ruchensaat [1-2] derivaron una fórmula para calcular la densidad de corriente a lo largo del cátodo. La expresión general de la fórmula es:

$$j \text{ (A/dm}^2\text{)} = I * (5.10 - 5.24 \log (d)) \quad \text{(VII.1)}$$

Donde: d es la distancia (en cm) entre el ánodo y un punto del cátodo.

I : corriente aplicada en Amperios

j : densidad de corriente en A/dm^2

En esta sección se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación de los aditivos BA y PEG 8000, utilizando la técnica de celda Hull. Estos resultados permitirán determinar el intervalo de concentraciones de aditivos y de densidad de corriente en los que sea posible obtener recubrimientos con las características deseadas de brillo, adherencia y resistencia a la corrosión, en condiciones similares a las aplicadas a nivel industrial.

VII.A Optimización de la concentración de aditivos PEG 8000 y BA

Experimental:

Para llevar a cabo la parte final de este trabajo, se utilizaron las concentraciones de zinc y cobalto más apropiadas, obtenidas de los estudios anteriores. La solución base fue preparada a las siguientes concentraciones: 0.6M de ZnCl_2 + 0.1M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 2.8M KCl + 0.32M de H_3BO_3 , el pH de la solución fue ajustado a 5.0.

Con el propósito de optimizar la relación de concentraciones de aditivos, se trabajó a diferentes concentraciones de PEG 8000 (0.0, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 g/L) y BA (0.0, 0.04, 0.12, 0.2 y 0.28 g/L),

formando una matriz de 5 X 5 , con todas las combinaciones posibles, como lo muestra la siguiente figura.

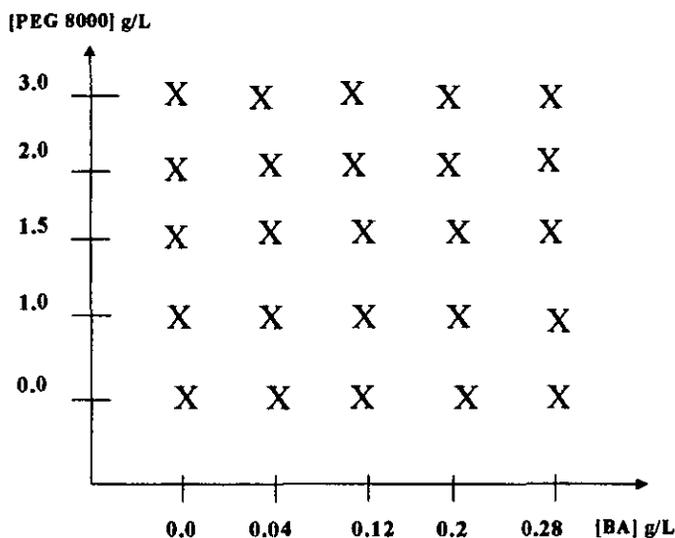


Fig. VII.I: Matriz de concentraciones para el estudio de la optimización de los aditivos PEG 8000 y BA

Los depósitos fueron obtenidos sobre placas (cátodos) de acero, colocadas en forma paralela a 6 cm de distancia del ánodo.

La optimización de las concentraciones de aditivos, se realizó asignando la siguiente equivalencia a los recubrimientos obtenidos, en base a su apariencia física observada por SEM.

- Excelente = 10
- Bueno = 8
- Regular = 6
- Deficiente = 5

Al hacer el análisis de varianza (ANOVA) de los resultados por SEM, se determinó que PEG 8000 y BA tienen un factor f_0 de 4.8 y 11.2 respectivamente, que a un nivel de confianza de F teórica de 0.05 y 4.16, el valor es de 3.0, lo que implica que los dos aditivos son importantes para el proceso y de acuerdo al valor de 11.2 , el aditivo BA es el más importante, como se puede apreciar en la figura 3, ya que la calidad de los depósitos depende de la concentración de BA utilizada.

En la figura VII.2, se muestran los resultados obtenidos a las siguientes condiciones: $I = 5.0 \text{ A}$, área de las placas: $(3.4 \times 7) \text{ cm}^2$, espesor = $10 \text{ }\mu\text{m}$. Cuando se varía únicamente la concentración de PEG 8000 (eje Y), se obtuvieron recubrimientos homogéneos, pero opacos. Asimismo, se observa, que cuando se varía únicamente la concentración de BA (eje X) se forman zonas con depósito brillante y zonas oscuras, indicando una mala distribución de la corriente. Cuando están presentes tanto BA como PEG 8000, los recubrimientos obtenidos son homogéneos y compactos, incrementando su brillo en función de la concentración de ambos aditivos. A concentraciones mayores o iguales a 0.12 g/L de BA y mayores o iguales a 1.5 g/L de PEG 8000, los depósitos son de muy buena calidad en brillo y adherencia.

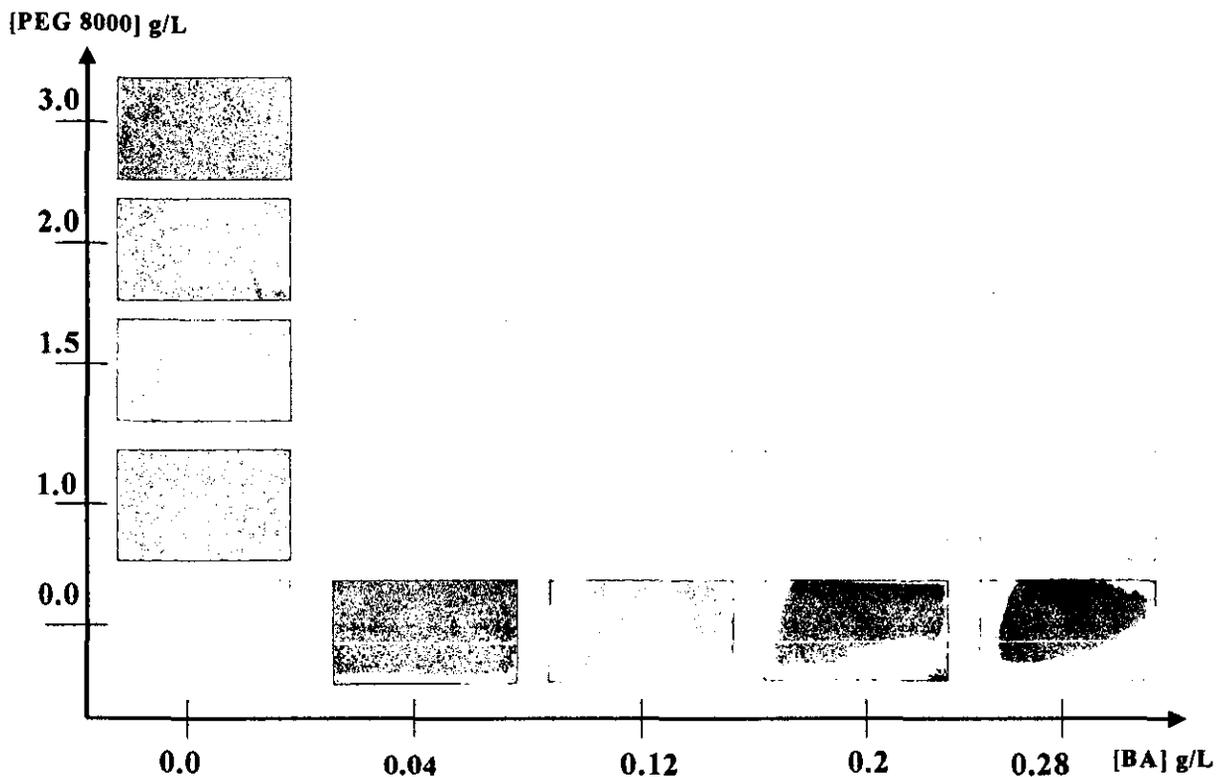


Fig. VII.2: Recubrimientos de zinc-cobalto sobre acero AISI 1018, obtenidos a diferentes concentraciones de BA y PEG 8000. pH = 5.0 A = (3.5 X7) cm², espesor = 10 μm. I = 5A

El análisis por SEM de la morfología de los recubrimientos, es mostrado en la figura VII.3.

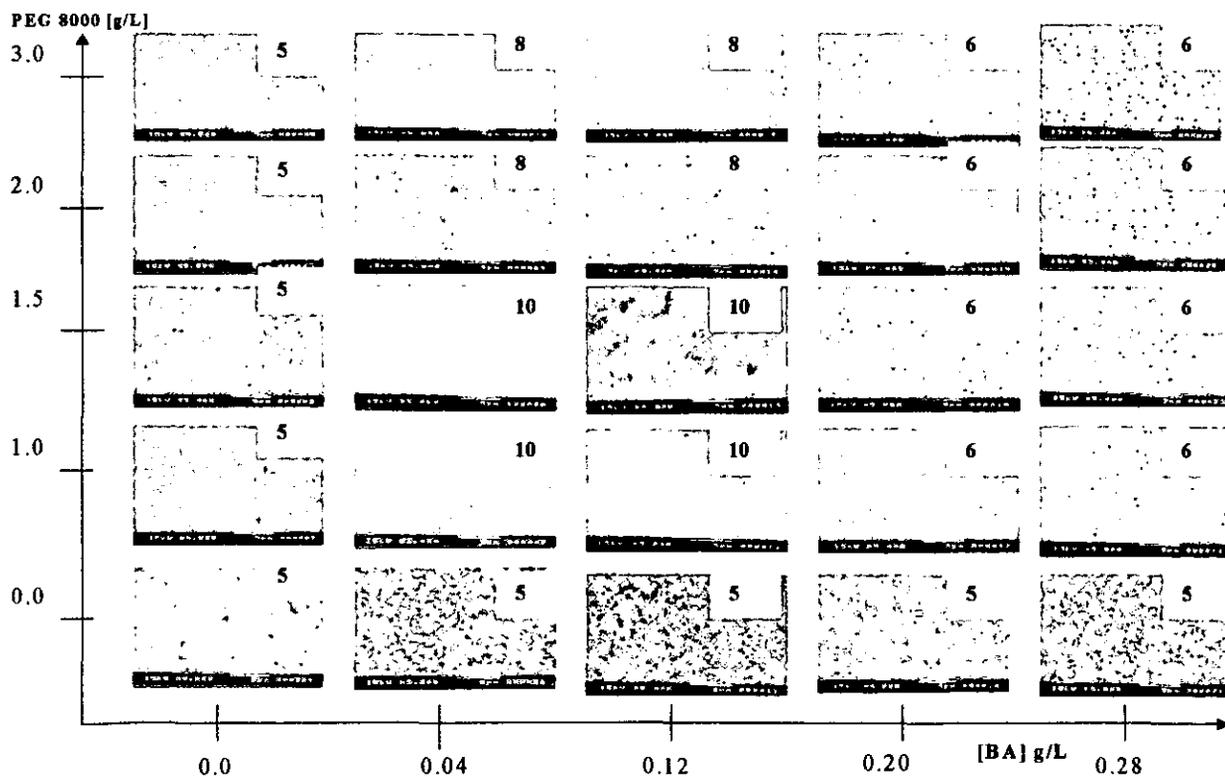


Fig. VII.3: Análisis por SEM de los recubrimientos obtenidos a diferentes concentraciones de aditivos BA y PEG 8000.

En la figura VII.3 se observan los cambios sobre la morfología, ocasionados al variar las concentraciones de los aditivos. En ausencia de aditivos, los recubrimientos están formados por cristales hexagonales agrupados en nódulos. Al incrementar la concentración únicamente de PEG 8000, se observa un cambio importante en la morfología de los cristales, observándose la formación de agujas, este comportamiento no cambia al incrementar la concentración del PEG 8000. Cuando se tiene únicamente como aditivo BA, se observa la formación de nódulos, formando un recubrimiento poco homogéneo. En presencia de ambos aditivos se observa un cambio en la morfología de los recubrimientos. Cuando el intervalo de concentración de BA fue de 0.04 a 0.12 g/L y la de PEG 8000 fue de 1.0 a 1.5 g/L, se observan recubrimientos con tamaño de grano muy fino, de apariencia homogénea y con brillo. Cuando la concentración de BA fue de 2.0 a 2.8 g/L y la PEG de 1.0 a 3.0, los recubrimientos son de grano fino y con brillo, sin embargo, se observa la presencia de huecos sobre la superficie, debido probablemente a la adsorción de los aditivos sobre la superficie.

A partir de estos resultados es posible proponer que el intervalo adecuado de concentraciones de aditivos BA y PEG es de 0.04 a 0.12 y 1.0 a 1.5 g/L de BA y PEG 8000 respectivamente.

VII.B Evaluación de las concentraciones óptimas (celda Hull)

En la siguiente figura (Fig. VII.4) se muestra un estudio por celda Hull para el electrodeposición de la aleación zinc-cobalto utilizando las concentraciones óptimas de aditivos.

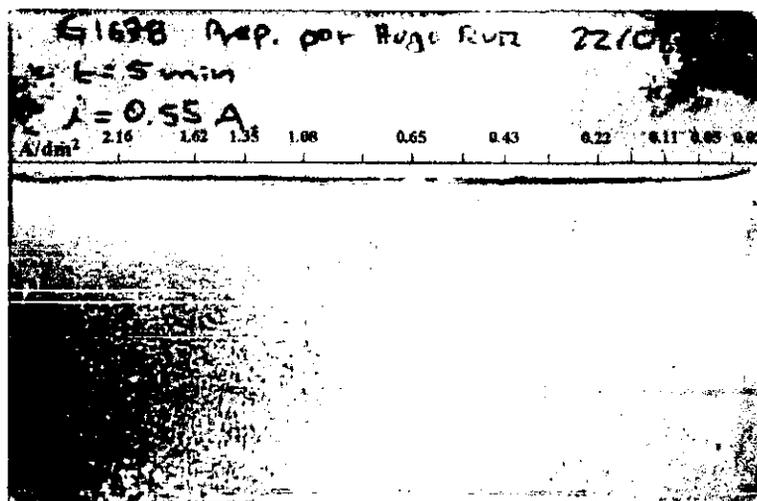


Fig. VII.4: Prueba en celda Hull obtenida a partir de una solución 0.6M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂.6H₂O, 2.8M KCl, 0.32M H₃BO₃, 0.12 g/L BA y 1.5 g/L PEG 8000, pH = 5.0, I = 0.55 A, t = 5 min.

En la figura se observa que a estas concentraciones el recubrimiento es homogéneo y brillante en el intervalo de densidad de corriente de 0.05 a 2.16 A/dm², bajo condiciones donde I = 0.55 A, pH = 5.0 T = 25 °C, t = 5.0 min.

Con el propósito de verificar los resultados obtenidos por celda Hull se hicieron recubrimientos sobre placas de acero AISI 1018, a diferentes densidades de corriente. Las placas de acero (cátodos) fueron colocados paralelamente a 6 cm de distancia del ánodo. Los valores de la densidad de corriente utilizados fueron elegidos a partir del estudio por celda Hull (Fig. VII.4). La densidad de corriente aplicada se mantuvo constante hasta obtener un recubrimiento de 10 µm de espesor.

La eficiencia del proceso se calculo a partir de comparar el espesor obtenido a cada densidad de corriente con el espesor teórico calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$E(cm) = \frac{j * t * PE}{F * \rho} \quad (VII.2)$$

Donde: j es la densidad de corriente aplicada en A/cm²

t: el tiempo de depósito (s)

PE: El peso equivalente del metal depositado (g/mol)

ρ es la densidad del metal depositado (g/cm³)

F es un faraday (96500 C/mol)

La medición del espesor fue realizada con un equipo de fluorescencia de rayos X

En la figura VII.5 se muestran los recubrimientos obtenidos a diferentes densidades de corriente, se observa que en el intervalo de 1.0 a 3.0 A/dm² se obtienen recubrimientos homogéneos y brillantes de buena calidad.

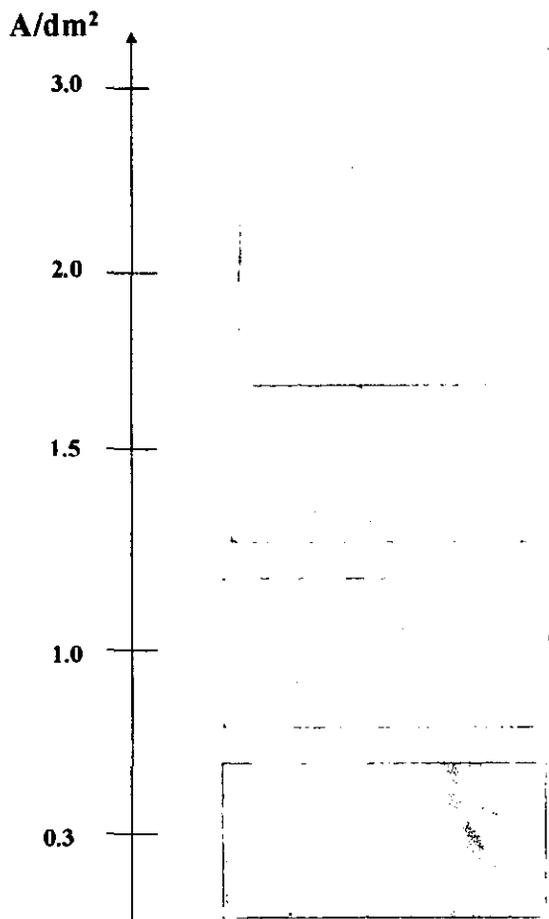


Fig. VII.5: Recubrimientos obtenidos a partir de una solución 0.6M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂.6H₂O, 2.8M KCl, 0.32M H₃BO₃, 0.12 g/L BA y 1.5 g/L PEG 8000, pH = 5.0, a diferentes densidades de corriente. Espesor = 10 μm.

El análisis de la eficiencia del proceso de depósito de la aleación zinc-cobalto a las condiciones optimas de composición, en función de las diferentes densidades de corriente, es mostrado en la

figura VII.6. En la figura se muestra que en el intervalo de densidad de corriente de 0.3 a 3 A/dm² se tienen eficiencia entre el 90 y 99 %. Asimismo, la concentración de la aleación se mantiene en el intervalo de 1.7 a 1.23 % de cobalto, cuando se trabaja en este intervalo de densidades de corriente (tabla I).

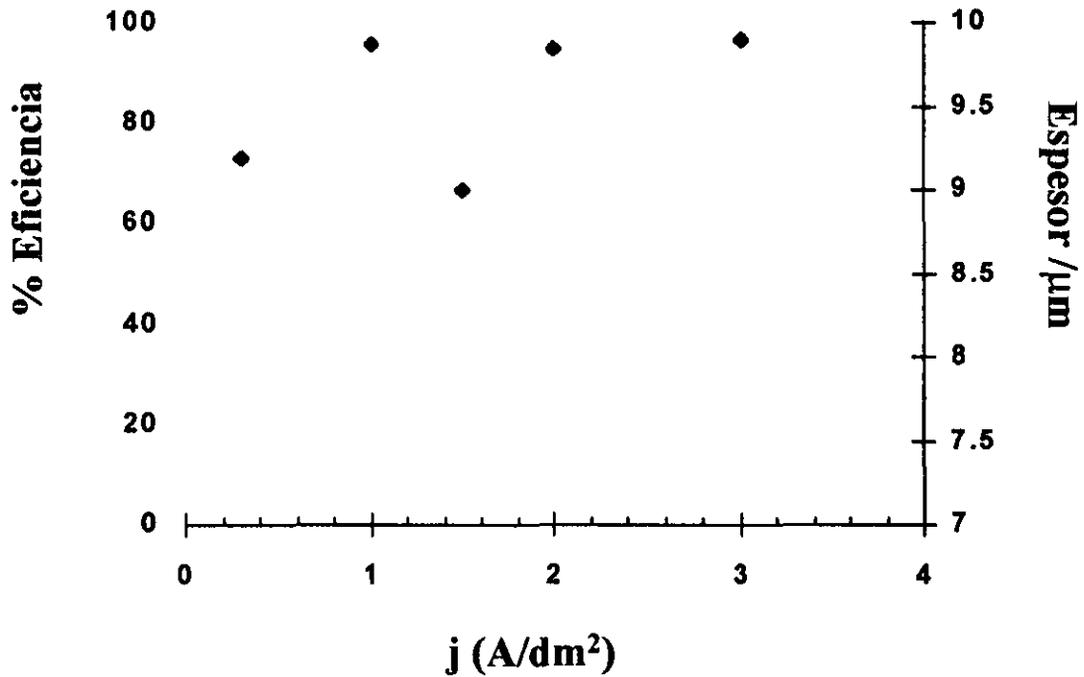


Fig. VII.6: Resultados de celda Hull para la variación del espesor (◆◆◆) y de la eficiencia del proceso de depósito (●●●) en función de la densidad de corriente aplicada, obtenidas a partir de una solución 0.6M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂.6H₂O, 2.8M KCl, 0.32M H₃BO₃, 0.12 g/L BA y 1.5 g/L PEG 8000, pH = 5.0, I = 0.5 A, t = 5 min.

	Densidad de corriente A/dm ²				
	0.3	1.0	1.5	2.0	3.0
Wgt-% Co	1.7	1.23	1.34	1.48	0.98

Tabla VII.I: Variación del porcentaje en peso de cobalto en el recubrimiento, en función de la densidad de corriente. Composición de la solución: 0.6M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂.6H₂O, 2.8M KCl, 0.32M H₃BO₃, 0.12 g/L BA y 1.5 g/L PEG 8000, pH = 5.0, espesor = 10 µm.

VII.C Análisis de los recubrimientos por Microscopía de Efecto Tunel (STM)

En esta sección se muestra la utilidad de la técnica STM para el estudio de electrodepósitos, principalmente para el estudio a escala nanométrica del efecto que tienen los aditivos sobre el crecimiento de una nueva fase, lo que permite apreciar más claramente el efecto que tiene cada uno de los aditivos sobre la morfología del depósito.

Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de una solución base de la siguiente composición: 0.6M ZnCl₂, 0.1M CoCl₂.6H₂O, 2.8M KCl, 0.32M H₃BO₃. Cuando los recubrimientos fueron obtenidos en presencia de PEG 8000, la concentración del aditivo fue 1.5 g/l. Asimismo, cuando los recubrimientos fueron obtenidos en presencia de aditivo BA, la concentración del aditivo BA fue de 0.12 g/L. Por último, cuando se utilizaron los dos aditivos juntos, las concentraciones utilizadas fueron las mencionadas anteriormente.

En la figura VII.7a se muestra el análisis por STM del recubrimiento Zn-Co obtenido en ausencia de aditivos, a partir de la solución base. Se observa la formación de clusters semi-esféricos de tamaño aproximado de 5 µm. El análisis topográfico del recubrimiento es mostrado en la figura VII.7b. Se observa la formación de valles entre los clusters. La altura vertical promedio de estos valles es de 500 nm, por lo que los recubrimientos son de textura rugosa.

Cuando se utilizó BA como aditivo (Fig. VII.8a) se observan clusters semi-esféricos y de tamaño (1 µm) menor a los observados en ausencia de aditivo. Asimismo, se observa una disminución en la altura de los valles (Fig. VII.8b), obteniendo una altura promedio de 220 nm. Cuando se utilizó PEG 8000 como aditivo se observa un cambio importante en la morfología y topología de los recubrimientos: Los clusters son en forma de hojuelas, orientados en un mismo plano (fig. VII.9a). La formación y altura promedio de los valles disminuye a 60 nm (Fig. VII.9b)

En presencia de ambos aditivos los clusters disminuyen de tamaño de grano, observándose clusters semi-esféricos, orientados en un mismo plano (Fig. VII.10a). Asimismo, la formación de valles entre los clusters desaparece (Fig. VII.10b) obteniendo recubrimientos suaves, compactos y con brillo.

Estos resultados evidencian de manera más clara el efecto de cada uno de los aditivos. La obtención de recubrimientos compactos y brillantes, implica el efecto simultaneo de la disminución en el tamaño de grano y la orientación de los cristales en un mismo plano.

De esta manera, la técnica STM es de gran utilidad para el estudio de la formación de cristales por electrodepósito, ya que permite, a escala nanométrica, determinar la influencia de los aditivos sobre la morfología del recubrimiento. La ventaja sobre otras técnicas, como por ejemplo SEM, es que por STM se tiene una mayor resolución, lo que permite apreciar más adecuadamente el cambio en la morfología.

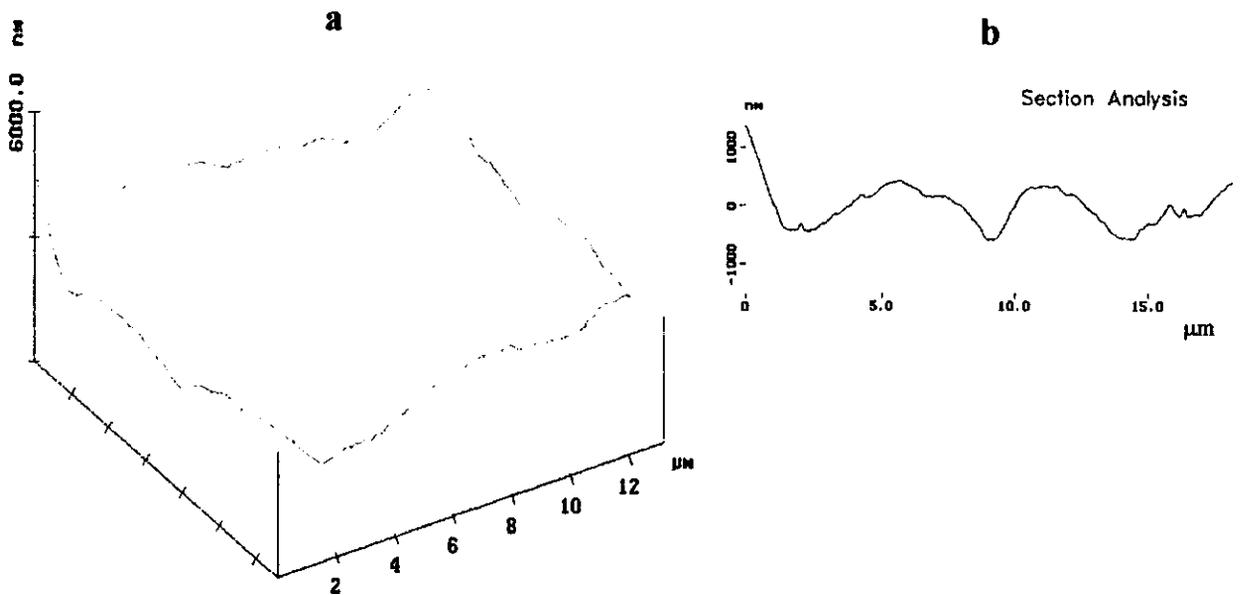


Fig. VII.7: Análisis de los recubrimientos Zn-Co obtenidos a partir de una solución 0.6M $ZnCl_2$, 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 2.8M KCl, 0.32M H_3BO_3 sobre acero AISI 1018. a) STM, b) análisis topográfico. $I = 0.5 A$

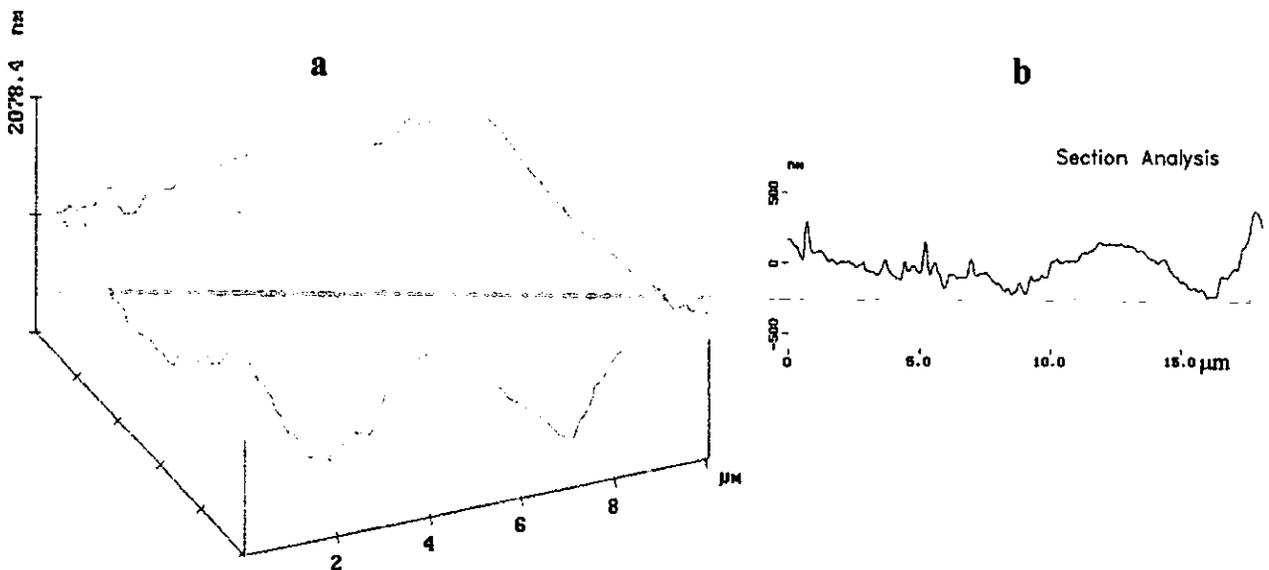


Fig. VII.8: Análisis de los recubrimientos Zn-Co obtenidos a partir de una solución 0.6M $ZnCl_2$, 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 2.8M KCl, 0.32M H_3BO_3 , 0.12 g/L BA, sobre acero AISI 1018. a) STM, b) análisis topográfico, $I = 0.5A$

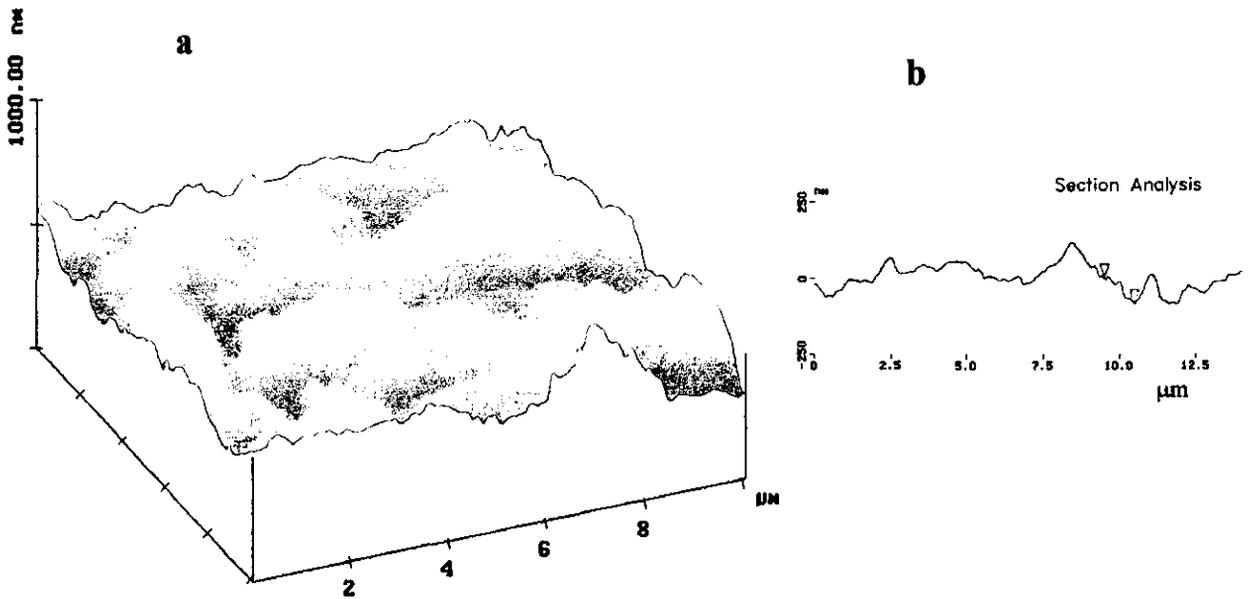


Fig. VII.9: Análisis por STM de los recubrimientos Zn-Co obtenidos a partir de una solución 0.6M $ZnCl_2$, 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 2.8M KCl, 0.32M H_3BO_3 , 1.5 g/L PEG 8000, sobre acero AISI 1018. a) STM. b) análisis topográfico. $I = 0.5 A$

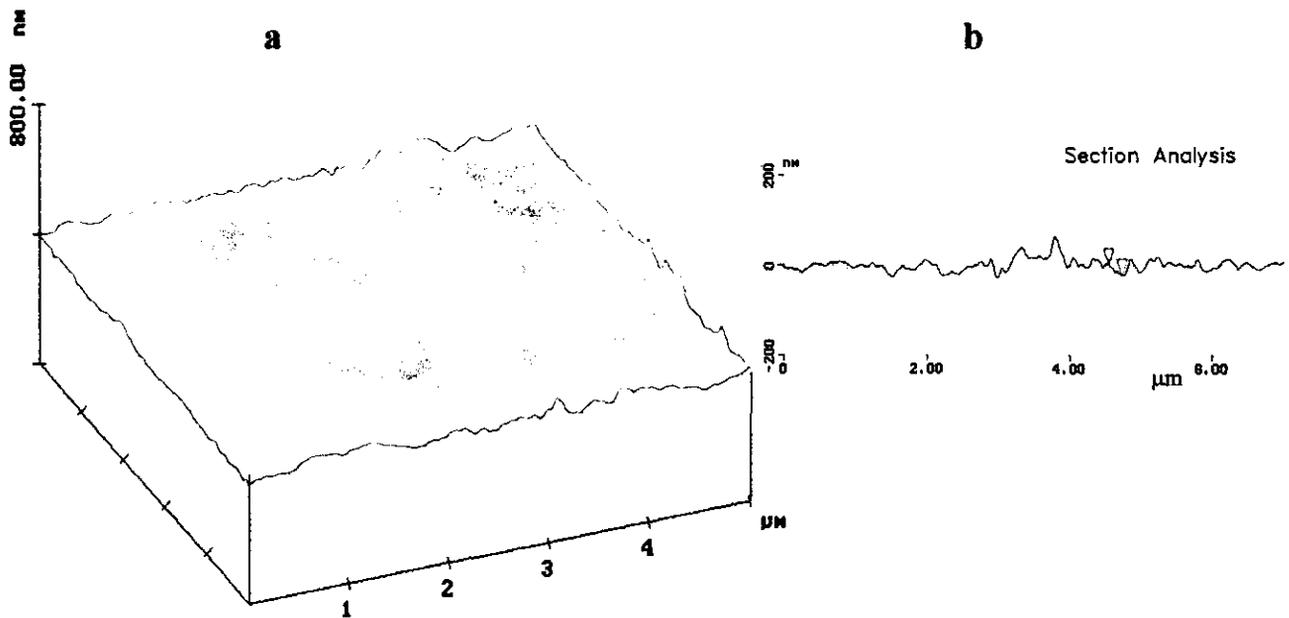


Fig. VII.10: Análisis de los recubrimientos Zn-Co obtenidos a partir de una solución 0.6M $ZnCl_2$, 0.1M $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 2.8M KCl, 0.32M H_3BO_3 , 0.12 g/L BA y 1.5 g/L PEG 8000, sobre acero AISI 1018. a) STM, b) análisis topográfico, $I = 0.5A$

VII.D Pruebas de corrosión por cámara salina

Para determinar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos a las condiciones óptimas, se realizaron pruebas de corrosión en cámara salina.

El electrodeposito de la aleación zinc-cobalto se realizó a partir de una solución base de la siguiente composición: 0.6 M $ZnCl_2$, 2.8M KCL, 0.32M H_3BO_3 , 1.5 g/L PEG 8000, 0.12 g/L BA. La densidad de corriente aplicada fue de 2 A/dm², T = 25 °C pH = 5.0 t = 18 min. Espesor = 12 µm., medido con un equipo de fluorescencia de rayos X.

Como cátodo se utilizaron placas de acero AISI 1018 de (15 X 10) cm² de área expuesta, colocadas paralelamente a 6 cm de distancia del ánodo de zinc (99.9 % de pureza). El análisis de la composición de los recubrimientos fue realizado por espectrometría de ignición por plasma (ICP). Las pruebas de corrosión fueron realizadas en cámara salina conforme a la norma técnica ASTM B117

Para llevar a cabo el proceso de electrodeposito a nivel piloto, se construyó una línea de galvanizado con tinajas de capacidad de 2400 Lts. La línea de galvanizado consta de tinajas para los siguientes procesos: desengrase, enjuague, Recubrimiento (zinc, zinc-cobalto) enjuague, abrillantador y secado. (Fig. VII.11).



Fig. VII.11: Línea piloto para la obtención de recubrimientos de zinc y zinc-cobalto. Capacidad 2400Lts.

Las condiciones de operación de la línea de galvanizado fueron las siguientes (tabla II):

Composición	Concentración	Condiciones de operación
ZnCl ₂	0.6M	Temperatura = 25 °C
CoCl ₂ .6H ₂ O	0.1M	pH = 5.0
KCl	2.8M	Densidad de corriente: 2 A/dm ²
H ₃ BO ₃	0.32M	Ánodo: cinc (99.9 %)
PEG 8000	1.5 g/L	
BA	0.12 g/L	

Tabla VII.2: Composición y condiciones de operación del baño electrolítico para la obtención de recubrimientos de aleación zinc-cobalto.

Los recubrimientos de zinc fueron hechos a partir una solución de la misma concentración que la óptima, solo que eliminando la concentración de cobalto en la composición del baño electrolítico, lo que demuestra que es posible obtener tanto recubrimientos de aleación zinc-cobalto como de zinc a partir del mismo baño base. Asimismo, se hicieron recubrimientos de zinc y de zinc-cobalto a partir de baños comerciales para cada uno de ellos. Una comparación de la resistencia a la corrosión entre los cuatro recubrimientos es mostrada en la tabla III.

Recubrimiento	Espesor (um)	Camara Salina (hr)
Zn	12	298
* Zn-Co	12	496
Zn (comercial)	12	234
Zn-Co (comercial)	12	513

Tabla VII.3. Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión entre baños comerciales para zinc y cobalto y el obtenido a partir de un baño de la siguiente composición: 0.6 M ZnCl₂, 2.8M KCL, 25 g/L H₃BO₃, 1.5 g/L PEG 8000, 0.12 g/L BA. * con 25 g/L (0.1M) CoCl₂.6H₂O

En la tabla anterior se observa que al mismo espesor (12 μm) los recubrimientos de aleación zinc-cobalto son aproximadamente el doble de resistentes a la corrosión que los de zinc puro, como se reporta en la literatura [3-9]. Por otra parte, se observa que la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de zinc, obtenidos a partir del baño electrolítico propuesto en este trabajo, es mayor que la observada en los recubrimientos obtenidos a partir de baños comerciales para zinc. Asimismo, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de aleación zinc-cobalto es ligeramente menor que la obtenida a partir de un baño comercial. Por lo que, los recubrimientos de zinc y de zinc-cobalto obtenidos a partir del baño electrolítico propuesto son de características similares a los obtenidos a partir de baños comerciales. Es importante recordar que la ventaja del baño propuesto en este trabajo

es que permite obtener tanto recubrimientos de zinc como de zinc-cobalto, simplemente eliminando o agregando cobalto a la solución, lo que permite utilizar la misma infraestructura para ambos tipos de recubrimiento.

El uso de los aditivos BA y PEG 8000 a concentraciones adecuadas, permite obtener recubrimientos de zinc-cobalto con buenas características físicas, como son: brillo, adherencia y homogeneidad. Asimismo, el sistema de aditivos propuesto permite trabajar a diferentes densidades de corriente, en el intervalo de 0.5 a 3.0 A/dm² sin que la composición del recubrimiento varíe de manera significativa. Por otra parte, la resistencia a la corrosión en cámara salina de los recubrimientos obtenidos, fue de 490 Hrs., antes de observar la corrosión roja, valor muy similar al observado para recubrimientos del mismo tipo.

VII.E Bibliografía

- 1). D.R. Gabe., *Metal Finishing* (1999) 591
- 2). I. V. Kadija, J. A. Abys, J.J. Maisano., *Plating and Surface Finishing* July (1991) 60
- 3). D. Crotty., *Metal Finishing* September (1996) 54
- 4). A. Y. Hosny., M. E. El-Rafei, T.A. Ramadan, B.A. El-Gafari., *Metal Finishing* November (1995) 55
- 5). W. Paatsch and W. Kautek., Proceedings "International Technical Conference" Sur/Fin (1995) 205
- 6). S. Ranjendran, S. Bharathi, C. Krishna and T. Vasudevan., *Plating and Surface Finishing* March (1997) 59
- 7). V. Narasimhamurthy and B. S. Sheshadri., *Metal Finishing* April (1998) 24
- 8). M. R. Kalantary., *Plating and Surface Finishing* June (1994) 80
- 9). J. S. Zhang., Z.L. Yang, M. Z. An, W. L. Li and Z. M. Tu., *Plating and Surface Finishing*, May (1995) 135

Capítulo VIII

Conclusiones Generales

VIII

Conclusiones Generales

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos durante el estudio de la influencia de aditivos polietoxilados de diferente peso molecular y de un aditivo cetónico-aromático, sobre el mecanismo de nucleación y morfología de recubrimientos anticorrosivos de zinc y de aleación zinc-cobalto.

Inicialmente se estudió la influencia del sustrato sobre el mecanismo de nucleación y la morfología de los recubrimientos, como sustrato se utilizaron electrodos de carbón vítreo (C.V.), platino (Pt) y acero AISI 1018. Cuando se utilizó Pt y acero como sustrato, no se observaron diferencias importantes en cuanto al comportamiento electroquímico (sobre-potencial de depósito, mecanismo de nucleación, evolución de hidrógeno) y morfología de los recubrimientos (tamaño de grano, morfología de los cristales). A partir de este resultado y para fines prácticos, se utilizó acero como sustrato cuando se evaluaron la resistencia a la corrosión y la morfología de los depósitos. Por otra parte, para el estudio electroquímico se utilizó como sustrato Pt, esto con la finalidad de utilizar la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), durante este estudio.

Los resultados obtenidos muestran que el mecanismo de depósito de la aleación zinc-cobalto en ausencia de aditivos, ocurre a través de un mecanismo de tipo anómalo, debido a la formación de hidróxido de zinc adsorbido sobre la superficie del electrodo. La reducción de esta especie adsorbida interfiere en la reducción de la especie de zinc y de cobalto en la solución. Por lo que la nucleación de la aleación es una competencia entre procesos controlados por difusión (zinc y cobalto) y un proceso de adsorción (hidróxido de zinc). En este trabajo la formación de hidróxido, es justificada por la presencia de oxígeno en la composición de la parte inicial del recubrimiento, detectada durante el análisis superficial utilizando la técnica AUGER. En ausencia de aditivo los recubrimientos son poco homogéneos en composición.

Cambios importantes en el mecanismo de nucleación y en la morfología de los depósitos son obtenidos cuando se utilizan como aditivos PEG 8000 o BA. En presencia de PEG 8000 el mecanismo de nucleación es complejo, ya que los transitorios obtenidos presentan la formación de varios procesos de crecimiento, los cuales ocurren simultáneamente. Asimismo, cuando se utiliza PEG 8000 como aditivo, se observa un cambio en la morfología de los depósitos; obteniendo recubrimientos orientados, debido principalmente a su comportamiento dual, ya que puede actuar adsorbiéndose o bien liberando sitios de crecimiento. Asimismo, el aditivo PEG 8000 no forma complejos con zinc, actuando principalmente sobre la superficie del electrodo. El mecanismo de codepósito de la aleación zinc-cobalto es de tipo anómalo aún en presencia de este aditivo.

Por otra parte, cuando se utilizó BA como aditivo, se observó un cambio en el mecanismo de nucleación: Cuando se trabajó a bajas concentraciones de aditivo, los transitorios presentan la formación de dos procesos de crecimiento que compiten entre sí. A concentraciones altas el mecanismo de nucleación se modifica, observando un proceso de nucleación controlado por difusión. Asimismo, el aditivo BA actúa selectivamente sobre el cobalto, incrementando la densidad de corriente de intercambio (j_{0Co}), esto ocasiona un cambio en el mecanismo de codepósito de ambos metales, cambiando de un codepósito anómalo (en ausencia de BA) a un codepósito normal (en presencia de BA), disminuyendo parcialmente la formación de hidróxido de zinc. Este hecho es por demás importante, ya que permite obtener recubrimientos de composición homogénea. Asimismo, el aditivo BA incrementa la velocidad de nucleación de ambos metales, disminuyendo el tamaño de grano, lo que ocasiona que los depósitos sean suaves y compactos.

El efecto simultáneo de ambos aditivos permite obtener recubrimientos homogéneos, compactos y con brillo. La capacidad protectora de los recubrimientos de zinc y de aleación zinc-cobalto fue evaluada por la técnica de cámara salina, obteniendo 220 y 490 hrs. respectivamente, antes de observar la corrosión roja. Estos valores están en el intervalo especificado por normas internacionales para recubrimientos protectores.

Por otra parte, la metodología empleada, utilizando técnicas electroquímicas, microscópicas y espectroscópicas, permite hacer un estudio sistemático del efecto que tienen los aditivos sobre el crecimiento y mecanismo de depósito de recubrimientos. Asimismo, la incorporación de la técnica STM al estudio de la electrocristalización, muestra ser una herramienta muy poderosa para el estudio de superficies, principalmente en lo que respecta al cambio morfológico del crecimiento de los cristales en sus primera etapas.

Perspectivas

Durante el estudio electroquímico se mostró que el proceso de depósito de zinc o de la aleación zinc-cobalto es complejo e involucra la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo. La presencia de estas especies provoca que los transitorios corriente-tiempo observados sean complejos, lo que dificulta su análisis, es por ello importante utilizar otros modelos o métodos para su estudio, para ello se propone utilizar modelos que involucren la reducción de especies adsorbidas, como puede ser el modelo propuesto por Bosco et al. Sin embargo este modelo por sí solo, tampoco sería capaz de describir en su totalidad el comportamiento de los transitorios. Una técnica que actualmente se utiliza es la propuesta por Palomar et al. donde proponen el modelo llamado de deconvolución, el cual consiste en sumar las diferentes contribuciones que pudiesen interferir en el proceso de nucleación, es decir, procesos de adsorción, procesos de nucleación en tres dimensiones, procesos de nucleación en dos dimensiones, etc..., lo que permitiría conocer de manera más precisa el mecanismo de nucleación por el cual se está llevando a cabo el depósito de los metales.

Asimismo, sería interesante profundizar en el mecanismo de formación de especies insolubles sobre la superficie del electrodo, utilizando la técnica de EQCM, sobre todo cuando se utilizan aditivos, ya que esto permitirá cuantificar la cantidad de aditivo presente sobre la superficie del electrodo.

Los análisis propuestos anteriormente permitirían profundizar en el mecanismo de depósito de la aleación y de los metales por separado así como la función de los aditivos durante el proceso de depósito.

ANEXOS

Anexo I

Dispositivo Experimental

A.1.a Celda Electroquímica

Para el estudio electroquímico se utilizó una celda convencional de tres electrodos con camisa de agua (ver Fig 1). Como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de platino (99.9 %), como electrodo de referencia se utilizó un electrodo saturado de calomel. Antes del desarrollo experimental la solución fue burbujeada durante 1 hora con nitrógeno ultra puro y durante los experimentos se mantuvo la atmósfera de nitrógeno. Los experimentos fueron controlados con un potencióstato/galvanostato PAR mod. 273A acoplado a una PC con el software EG & G m270.

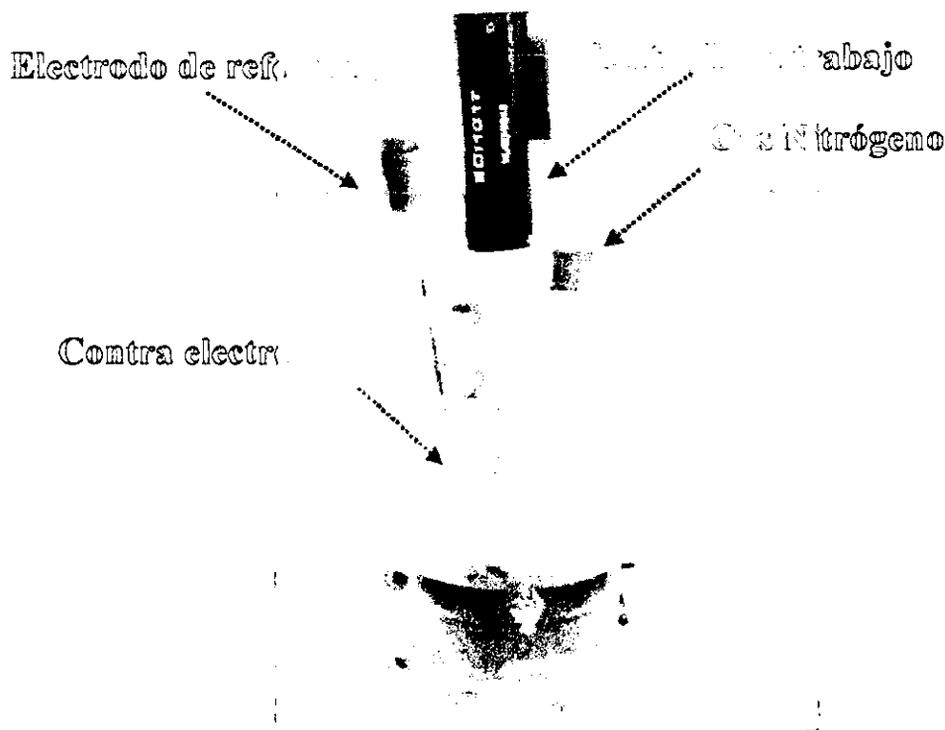


Fig.1: Celda Electroquímica convencional de tres electrodos

La morfología y composición química de los recubrimientos fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL mod. DSM-5400LV acoplado con analizador de energía dispersiva (EDX).

El espesor de los recubrimientos fue medido con un sistema de fluorescencia de rayos X.

A.1.b Técnicas Electroquímicas.

A.1.b.1 Voltametría

En esta técnica, el potencial es controlado y se varía con el tiempo a diferentes velocidades, la electrólisis se lleva a cabo en una celda donde la corriente está únicamente controlada por la difusión de la especie electroactiva. Si el potencial del electrodo de trabajo varía linealmente con el tiempo desde $E_{i=0}$ hacia valores más reductores, la corriente se mantendrá pequeña hasta que empieza a alcanzar el potencial de descomposición de la especie electroactiva, (en el caso de que exista una especie oxidante en la disolución) una vez alcanzado este punto, la corriente aumenta rápidamente mientras la especie electroactiva es consumida sobre el electrodo. La concentración de la especie electroactiva, cerca del electrodo disminuye y la corriente comienza a disminuir rápidamente, ya que la solución esta sin agitarse, lo que implica que la capa de difusión se incrementa con el tiempo. En la figura 1 se muestra la perturbación de potencial aplicada al sistema y la respuesta obtenida en forma de voltamograma (i vs E)

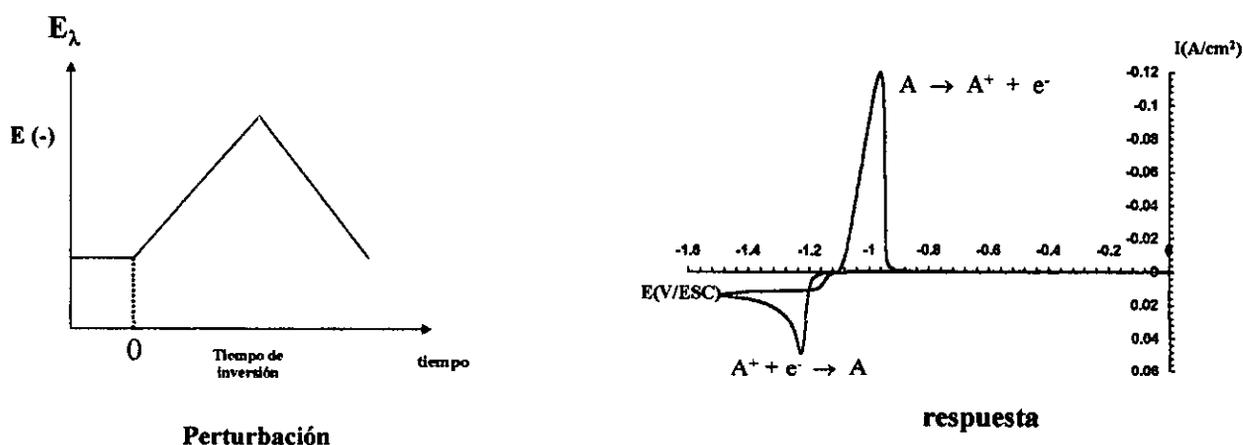


Fig.A.1.1: representación gráfica de la perturbación de potencial en función del tiempo, aplicada a un sistema y la respuesta de corriente en función del potencial aplicado.

Si la reacción de transferencia electrónica es rápida (reversible) y los reactivos y productos son solubles, entonces se cumple la ley de Randles-Sevcik. Siguiendo un comportamiento lineal de la corriente con la velocidad de barrido.

$$i_p = 2.72 \times 10^5 n^2 AD^2 C_b v^2$$

Donde i_p esta dada en amperios y v es la velocidad de barrido de potencial en V/s.

Si la reacción de transferencia electrónica es lenta (irreversible)

$$i_p = 3.01 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} AD^2 C_b v^2$$

Donde n_a es el numero de electrones en el paso determinante de la velocidad y α es el coeficiente de transferencia.

A.1.b.2 Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica en la que el potencial del electrodo de trabajo es controlado (E_1) y dicho electrodo se encuentra fijo (el transporte de masa depende únicamente de la difusión). Partiendo de un potencial (E_0) correspondiente a una corriente nula ($i = 0$), el potencial del electrodo de trabajo es cambiado repentinamente a un valor fijo E_1 , si el potencial aplicado E_1 es suficiente para causar alguna electrólisis, la corriente se incrementará repentinamente hasta un valor i_0 ; posteriormente, la corriente decaerá conforme se consume la especie electroactiva en la superficie del electrodo, es decir, que la capa de difusión aumentará con el tiempo (régimen de difusión no estacionario) (Fig.2). En la siguiente figura se muestra la perturbación al sistema y la respuesta obtenida durante una cronoamperometría.

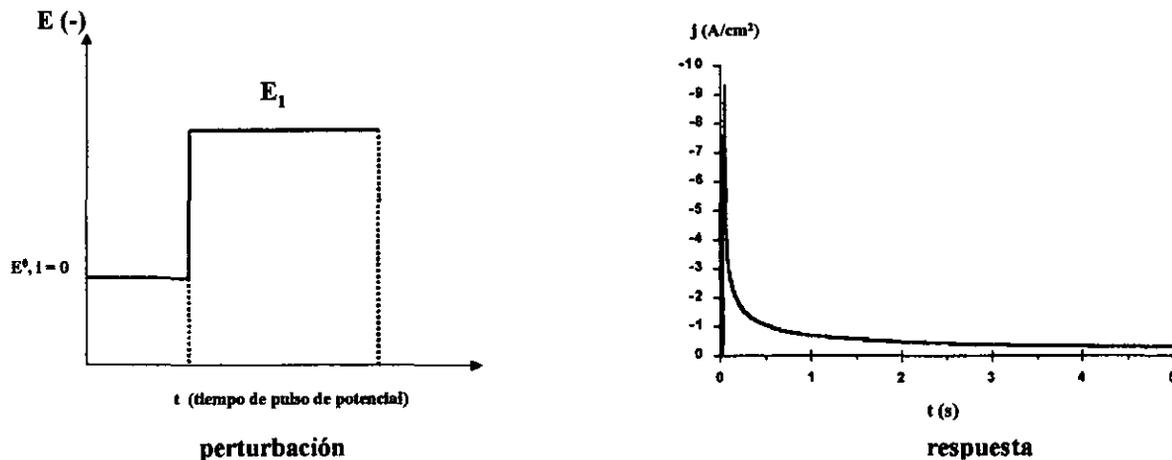


Fig. A.1.2: representación gráfica de la perturbación de potencial en función del tiempo, aplicada a un sistema y la respuesta de corriente en función del tiempo aplicado.

La corriente dependerá de la difusión de la especie electroactiva, así como de la velocidad de transferencia electrónica. Si el potencial aplicado es lo suficientemente grande, de manera que la reacción sea lo suficientemente grande, la electrólisis dependerá únicamente de la difusión y la corriente estará dada por la ecuación de Cottrell.

$$i_d = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} C_b$$

Donde D y C_b representan al coeficiente de difusión y la concentración en la disolución de la especie electroactiva (que se reduce u oxida en la interfase), i representa la corriente que pasa por el electrodo de trabajo durante un tiempo t , en segundos, que es el tiempo de duración del pulso de potencial. A es el área del electrodo.

Las curvas cronoamperométricas o transitorios corriente-tiempo, como también se les conoce, pueden ser obtenidas para varios potenciales E_1 , muestreando la corriente a un tiempo definido e igual para todos los casos, es posible construir una curva i vs E , la cual representa las características típicas de una curva en régimen de difusión estacionario (RDE). El análisis de las curvas así obtenidas, es similar a las curvas RDE.

La técnica de cronoamperometría o de transitorios potencioestáticos corriente-tiempo, es la técnica más adecuada para estudiar los mecanismos de nucleación o de formación de nuevas fases, ya que esta técnica es muy sensible a los cambios de área en la superficie del electrodo. Debido a esto, se han desarrollado diversos métodos matemáticos para el análisis de los transitorios cuando ocurre la formación de una nueva fase. Es por esto, que en este trabajo se utiliza esta técnica para el estudio del crecimiento y formación de nuevos núcleos.

A.1.b.3 Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)

La microbalanza de cuarzo es un dispositivo que utiliza las propiedades piezoeléctricas del cuarzo para realizar mediciones muy sensibles de variación de masa. Para la determinación de las variaciones de masa, el cristal de cuarzo oscila de modo mecánico por la acción de un campo eléctrico. La sensibilidad a las variaciones de la masa resulta de la dependencia de la frecuencia de oscilación del cuarzo con la masa total sobre la superficie del cuarzo. Esta sensibilidad es hasta de nanogramos por centímetro cuadrado.

En este trabajo se utilizó un cristal de cuarzo platinado de 5MHz. Los cambios de frecuencia en el cristal, Δf , que es medido con respecto a la frecuencia de oscilación ($f = 5$ MHz) es proporcional al cambio de masa del cuarzo por unidad de área, Δm , de acuerdo con la ecuación de Sauerbrey:

$$\Delta f = -\Delta m \left[\frac{2nf_0^2}{(\rho_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (1)$$

Donde n es el número del armónico del cristal (1, para el estado fundamental), f_0 es la frecuencia de resonancia fundamental del cristal, ρ_q es la densidad del cuarzo ($= 2.648 \text{ g/cm}^3$) y μ_q es el módulo del cuarzo ($= 2.947 \times 10^{11} \text{ g/cms}^2$).

La ecuación 1 puede ser utilizada para calcular la variación de la masa en el electrodo, debido a los cambios de frecuencia de resonancia.

En la siguiente figura se muestra el dispositivo experimental de la microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo. Se utiliza una celda convencional de tres electrodos con camisa de agua, utilizando como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel y una barra de grafito como electrodo auxiliar.

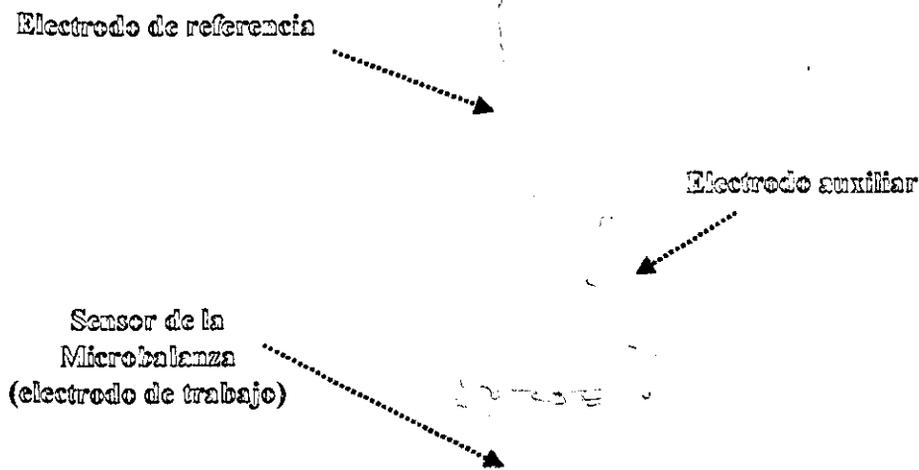


Fig.2: Celda electroquímica para la microbalanza



Fig. 3. Sensor de la microbalanza, electrodo de platino

Anexo II

A.II Método de construcción de Diagramas de Existencia Predominio (DEP) y tipo Pourbaix [1]

El estudio de los procesos electroquímicos involucrados en cualquier proceso electroquímico, requiere de un conocimiento preciso de la estabilidad de las diferentes especies químicas existentes en cada una de las fases presentes en el sistema a considerar, así como la coexistencia de estas diferentes fases.

Con el fin de establecer de manera rápida las condiciones de equilibrio del sistema, así como predecir las reacciones que ocurren en él, se ha propuesto la aplicación de métodos gráficos que incluyen Diagramas de Distribución y logarítmicos, así como Diagramas de Zonas de predominio (DEP) [1].

Los diagramas de pourbaix (E vs pH) [2] son diagramas de zonas de predominio, ampliamente utilizados para describir y discutir procesos electroquímicos. Se han descrito también varios algoritmos y programas de computación capaces de generar diagramas de Pourbaix. También se ha descrito el concepto de Diagramas de Estabilidad a partir de los diagramas de Pourbaix, para predecir reacciones [3-4].

En México, se ha establecido un algoritmo para generar diagramas de pourbaix, partiendo de la construcción de Diagramas de Existencia Predominio (DEP) para cada estado de oxidación [1,5]. La teoría relativa a la construcción de estos diagramas proviene de una combinación de los métodos de Charlot [6] y de Ringbom [7] para el estudio de soluciones.

Cabe señalar que esta combinación, no sólo permite construir representaciones gráficas, sino también modelar condiciones de equilibrio termodinámico del sistema (por minimización de la energía libre o por ecuaciones simultáneas a partir de constantes de equilibrio).

Representaciones gráficas

A continuación se describe muy brevemente la construcción de diagramas de zonas de Predominio (DZP), de existencia predominio (DEP) y tipo Pourbaix, mediante un algoritmo de representaciones gráficas sucesivas, en sistemas bajo condiciones de amortiguamiento químico. Por simplicidad sólo se explicarán casos de sistemas del tipo M-L-X-e (cuatro componentes) y en el desarrollo se omitirán las cargas eléctricas. Sin embargo, se ha demostrado que el método es generalizable para sistemas de más componentes [8-10].

A.II.a Sistemas M-L-X con especies solubles mononucleares para M y amortiguamiento en pX (sólo un estado de oxidación)

De acuerdo con Rojas et al. [8], pueden definirse entonces las especies generalizadas siguientes:

$$\begin{aligned}
 [ML_j] &= [ML_j] \alpha_{ML_j(X)} \\
 [L] &= [L] \alpha_{L(X)}
 \end{aligned}
 \tag{A.II.1}$$

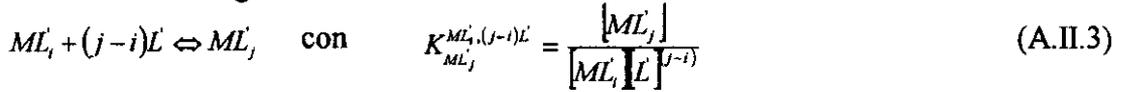
Donde $\alpha_{ML_j(X)}$ y $\alpha_{L(X)}$ son coeficientes de complejación de ML_j y de L respectivamente, dependientes de X; $j \in \{0, 1, 2, \dots, n\}$

$\alpha_{ML_j(X)}$ y $\alpha_{L(X)}$ obedecen las relaciones:

$$\alpha_{ML_j(X)} = 1 + K_{ML_j, X}^X [X] + \dots + K_{ML_j, X, n(j)}^{n(j)X} [X]^{n(j)} \quad (\text{A.II.2})$$

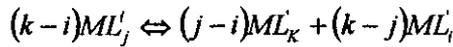
$$\alpha_{L(X)} = 1 + K_{L, X}^X [X] + \dots + K_{L, X, i}^{iX} [X]^i$$

Las especies generalizadas definidas en la ecuación 1 dan lugar a los equilibrios generalizados de formación siguientes.



siendo $j \in \{1, 2, \dots, n\}$, $i \in \{0, 1, \dots, (j-i)\}$

Y a los equilibrios de dismutación siguientes:



con:

$$K_{(j-i)ML'_k, (k-j)ML'_i}^{(k-i)ML'_j} = \frac{[ML'_k]^{j-i} [ML'_i]^{k-j}}{[ML'_j]^{k-i}} \quad (\text{A.II.3'})$$

con $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}$, $i \in \{0, 1, \dots, (j-1)\}$, $k \in \{(j+1), (j+2), \dots, n\}$

Como en el método de Charlot [6], la estabilidad intrínseca de los anfolitos generalizados (ML'_j ; $j \in \{1, 2, \dots, (n-1)\}$), esta dada por el valor de la constante condicional de dismutación definida en la ecuación siguiente.

Los valores de las constantes condicionales de formación y dismutación, sólo dependen de T, P, I y pX, porque, combinando las ecuaciones 3, 3' y 4 con la ecuación 1 se tiene:

$$K_{ML_j}^{ML'_i, (j-i)L'} = K_{ML_j}^{ML'_i, (j-i)L} \frac{\alpha_{ML_j(X)}}{\alpha_{ML_i(X)} [\alpha_{L(X)}]^{j-i}} \quad (\text{A.II.4})$$

$$K_{(j-i)ML'_k, (k-j)ML'_i}^{(k-i)ML'_j} = K_{(j-i)ML'_k, (k-j)ML'_i}^{(k-i)ML_j} \frac{[\alpha_{ML_i(X)}]^{k-j} [\alpha_{ML_k(X)}]^{j-i}}{[\alpha_{ML_j(X)}]^{k-i}}$$

Los Diagramas de Zonas de Predominio pueden ser obtenidos mediante el algoritmo propuesto por Charlot, a través de las ecuaciones tipo Henderson-Hasselbach.

$$pL' = \frac{1}{(j-1)} \log K_{ML_j}^{ML'_i, (j-i)L'} + \frac{1}{(j-i)} \log \left[\frac{[ML'_i]}{[ML'_j]} \right] \quad (\text{A.II.5})$$

y del análisis de la estabilidad intrínseca de los anfolitos.

A.II.b Sistema M-L-X con especies solubles Polinucleares para M y amortiguamiento en pL' y en pX (un sólo estado de oxidación)

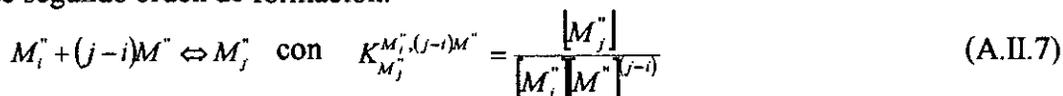
En este caso, siguiendo la metodología descrita en la sección anterior, existe un DZP pL'/pX para cada tipo de especies polinucleares.

De acuerdo con Rojas et al. [1,10], pueden definirse las especies generalizadas a segundo orden:

$$[M_i^n] = [M_i] \alpha_{M_i(L',X)} = [M_i] \alpha_{M_i(L')} \alpha_{M_i(X)} \quad (\text{A.II.6})$$

Siendo $\alpha_{M_i(L',X)}$ el coeficiente de complejación bicondional de M_i , dependiente de L' y de X , $\alpha_{M_i(L')}$ es el coeficiente de complejación de segundo orden de M_i dependiente de L' , y $\alpha_{M_i(X)}$ es el coeficiente de complejación de primer orden de M_i , dependiente de X . $i \in \{1,2,\dots,m\}$.

Las especies generalizadas definidas en la ecuación anterior (6) dan lugar a los equilibrios generalizados de segundo orden de formación:

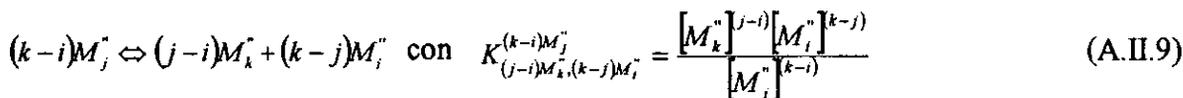


y de polinucleación directa:



siendo: $j \in \{2, 3, \dots, m\}$, $i \in \{1, 2, \dots, (j-1)\}$

Y de dismutación



siendo: $j \in \{2, 3, \dots, (m-1)\}$, $i \in \{1, 2, \dots, (j-1)\}$, $k \in \{(j+1), (j+2), \dots, (m)\}$

También en este caso, la estabilidad de los anfólitos (M_j^n ; $j \in \{2, 3, \dots, (m-1)\}$), sólo depende de los valores de las constantes de dismutación bicondicionales definidas por la ecuación 9. Es fácil demostrar que las constantes bicondicionales de las ecuaciones 7 a 9 sólo dependen de T, P, I, pL' y pX. Bajo estas condiciones impuestas, sigue siendo aplicable el método de Charlot para construir el DZP. En este caso, el DZP que considera la polinucleación es tridimensional, cuyo espacio puede ser $-\log C_{M_{total}}/pL'/pX$.

A.II.c Sistemas M-L-X con especies polinucleares para M y amortiguamiento en pL' y en pX. Condiciones de saturación (un sólo estado de oxidación)

Sistemas como el de la sección anterior pueden llegar a saturar la solución y como el sistema es de tres componentes, puede haber varias fases que lleguen a coexistir con la solución.

Siguiendo el procedimiento propuesto por Rojas, es posible definir especies generalizadas para las fases condensadas, de tal manera que:

$$M''_{i(f)} = \delta'_{i0} M'_{i(f)} + \delta'_i M'_i L'_{i(f)} + \dots + \delta'_{i(i)} M'_i L'_{i(i)(f)} \quad (\text{A.II.10})$$

δ'_{ik} son las deltas de Kronecker para las especies insolubles tales que $\delta'_{ij} = 1$ para la especie insoluble y $\delta'_{ik \neq ij} = 0$; (f) es un subíndice para recordar que las especies insolubles se encuentran en fases condensadas.

Para construir entonces un diagrama de fases condensadas (DFC) del sistema en el plano pL'/pX de la solución saturada, mediante los equilibrios generalizados de interconversión de primer orden.

$$k M'_i L'_{j(f)} + (il - kj) L' \Leftrightarrow i M'_k L'_{i(f)} \quad \text{con} \quad K_{M'_k L'_{i(f)}}^{k M'_i L'_{j(f)}, (il - kj) L'} = \frac{1}{[L']_{\text{sat}}^{(il - kj)}} \quad (\text{A.II.11})$$

La interpretación de los DFC es análoga a la de cualquier otro diagrama de fases.

Por otra parte, el DZP tridimensional define la especie generalizada total de segundo orden.

$$[*M'' = [M''_1] + 2[M''_2] + \dots + m[M''_m] \quad (\text{A.II.12})$$

El superíndice * indica que se han considerado todos los polímeros de M posibles.

El DFC define también una especie generalizada global a segundo orden, pero insoluble, tal que:

$$*M''_{(f)} = \delta''_1 M''_{1(f)} + \delta''_2 M''_{2(f)} + \dots + \delta''_n M''_{n(f)} \quad (\text{A.II.13})$$

Las ecuaciones 12 y 13 permiten definir el equilibrio generalizado total a segundo orden:

$$*M''_{(f)} \Leftrightarrow *M'' \quad \text{con} \quad K_{*M''}^{*M''_{(f)}} = [*M'']_{\text{sat}} \quad (\text{A.II.14})$$

en donde el subíndice (sat) recuerda la definición de $K_{*M''}^{*M''_{(f)}}$ sólo es válida para las condiciones de saturación de la solución. Asimismo, puede demostrarse que:

$$K_{*M''}^{*M''_{(f)}} \equiv \delta''_1 s_{M''_{1(f)}}(L', X) + \dots + \delta''_n s_{M''_{n(f)}}(L', X) \quad (\text{A.II.15})$$

Siendo $s_{M''_{i(f)}}(L', X)$ la solubilidad de cada especie generalizada insoluble a segundo orden. Cada una de estas solubilidades sólo depende de T, P, I, pL' y pX .

En este caso, el DZP tridimensional puede graficarse en el espacio $p^*M''/pL/pX$. Por otra parte, las ecuaciones 14 y 15 muestran que puede establecerse las condiciones de saturación en el mismo espacio.

Así, puede construirse un diagrama de existencia predominio (DEP) de las especies solubles e insolubles de M en el sistema, superponiendo la trayectoria definida por la ecuación 15 en el DZP. Este diagrama define la especie generalizada global a segundo orden.

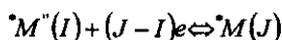
A.II.d Sistemas M-L-X-e con polinucleación en M a pL' y pX impuestos

De la sección anterior, es necesario construir un DEP $p^*M''/pL'/pX$
 Para cada uno de los estados de oxidación de M. Cda uno de estos DEP define una especie generalizada global, tal que:

$$[^*M''(J)] = \delta_0 \{ [M''] + 2[M_2''] + \dots + m[M_m''] \} + \delta_{1^*S_{M''(J)}(L,x)} + \dots + \delta_{n^*S_{M''(J)}(L,x)} \quad (A.II.16)$$

Siendo J el estado de oxidación de M tal que $J \in \{ \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \}$ y el superíndice que recuerda que se están considerando todas las especies polinucleares de M en todas las fases posibles.

Pueden construirse entonces los equilibrios generalizados globales redox de segundo orden:



con :

$$\varepsilon = \varepsilon_{^*M''(I)/^*M''(J)} + \frac{2.303RT}{(J - I)F} \log \frac{[^*M''(I)]}{[^*M''(J)]} \quad (A.II.17)$$

Donde $\varepsilon_{^*M''(I)/^*M''(J)}$ es el potencial bicondicional del par redox mostrado en la ecuación 17, para el sistema, que en general, es función de T, P, I, pL', pX y de la concentración total de M en el sistema.

También es posible definir los equilibrios generalizados globales de dismutación a segundo orden, de manera tal que:



con:

$$K_{(J-I)^*M''(K), (K-J)^*M''(I)}^{(K-I)^*M''(J)} = \frac{[^*M''(I)]^{K-J} [^*M''(K)]^{J-I}}{[^*M''(J)]^{K-I}} \quad (A.II.18)$$

donde: $K_{(J-I)^*M''(K), (K-J)^*M''(I)}^{(K-I)^*M''(J)}$ es una constante bicondicional de dismutación, que en general, depende de T, P, I, pL', pX y de la concentración total de M en el sistema.

La existencia de los equilibrios 17 y 18 en el sistema no debe violar la regla de las fases. Estas mismas ecuaciones permiten construir un DEP en el espacio $\varepsilon/p^*M''/pL'/pX$, o mejor conocidos como diagramas de Pourbaix multicomponente.

Limitaciones del método.

El método utilizado tiene, sin embargo algunas limitaciones, como son:

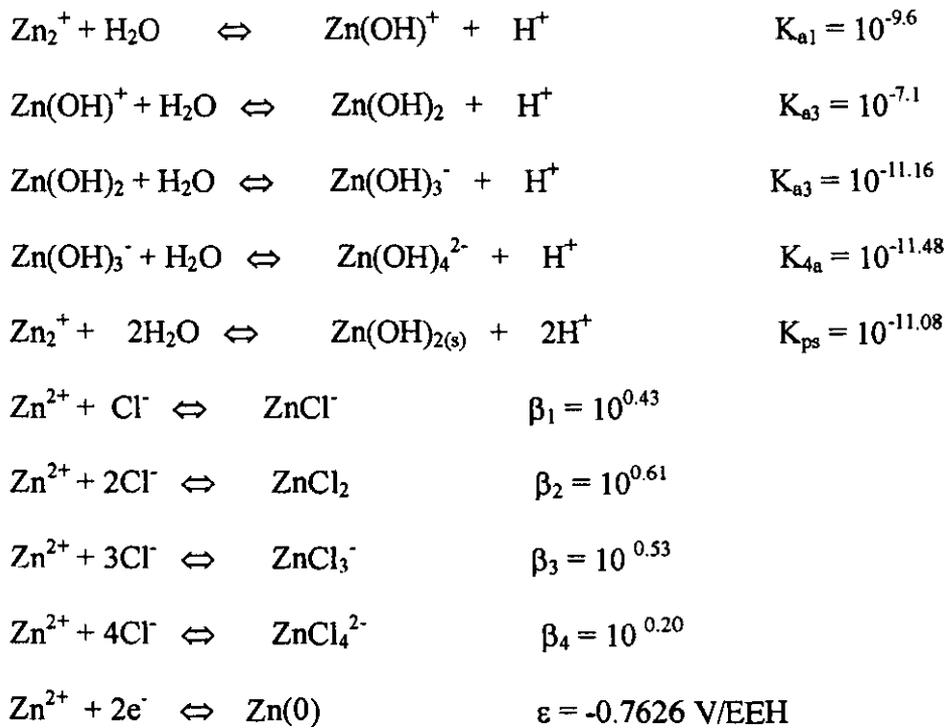
- a. El método no incorpora desviaciones cinéticas.
- b. El estudio es aplicable para sistemas ideales o condiciones de fuerza iónica dada

Aquí se ha mostrado que el método de representaciones gráficas sucesivas, a través de la definición de especies y equilibrios generalizados y de los coeficientes de complejación y constantes multicondicionales que los relacionan, aportan información valiosa para estudiar sistemas multicomponentes e interpretar su comportamiento termodinámico.

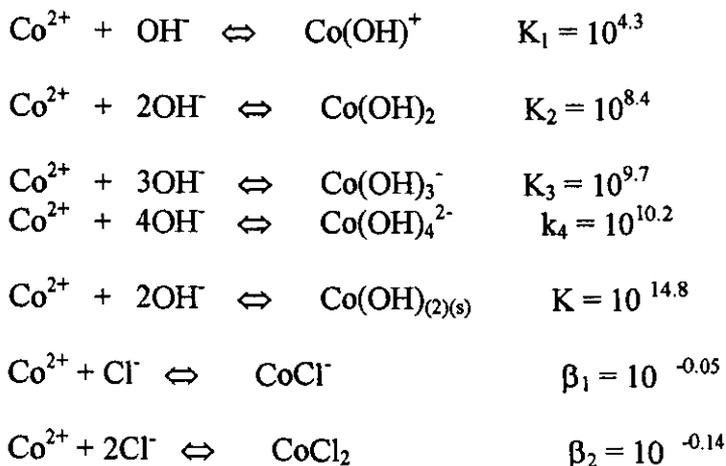
A.II.e Equilibrios y constantes termodinámicas utilizadas para la construcción de los diagramas de zinc y cobalto.

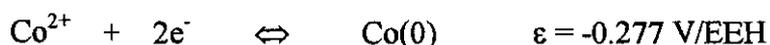
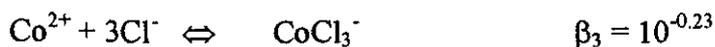
Las constantes termodinámicas y los equilibrios utilizados para la construcción de los diagramas de zinc y cobalto son los siguientes [11]:

Para zinc:



Para Cobalto:





A.II.f Bibliografía

1. Gabriel Trejo, Alberto Rojas, Ma. Teresa Ramírez., "Diagramas de zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico"., Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa., 1993. México. DF.
2. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions." Pergamon Press. Oxford. 1966.
3. R.M. Garrels and C.L. Christ., "Solutions, Minerals and Equilibria." Freeman, San Francisco, 1965
4. M. Pourbaix and A. Pourbaix (Eds), «Diagrams of Chemical and Electrochemical Equilibria : Their Setting-up and Applications". CEBELCOR, Brussels. 1982
5. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González., J. Electrochem. Soc. **138** (1991) 365.
6. G. Charlot, "Cours de Chimie Analytique Générale." Masson. Paris. 1969
7. A. Ringbom, "Complexation in Analytical Chemistry ", Wiley-Interscience. New York. 1963.
8. A. Rojas and I. González., Anal. Chim. Acta., **187** (1986) 279
9. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González., Anal. Chim. Acta., **246** (1991) 435
10. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González., Anal. Chim. Acta. **259** (1992) 95
11. A. E. Martell and G. Smith. Critical Stability Constants. Plenum. New York. 1976

Anexo III

Producción lograda a partir de este trabajo

Artículo Publicados

1. Nucleation and Growth of zinc from chloride concentrated solutions
J. Electrochem. Soc. **145** (1998) 4090
2. Influence of polyethoxilated Additives on Zinc electrodeposition from acid solutions (J. Appl. Electrochem. , en prensa)

Patente (En tramite)

Solución Electrolítica para depositar cinc y aleaciones cinc-cobalto

Congresos Internacionales

XIII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica., Villa del Mar Chile, Abril 1998

“Influencia de la naturaleza del sustrato sobre el mecanismo de nucleación y crecimiento de cobalto en soluciones concentradas de cloruros”

“Efecto del Ácido Bórico sobre el mecanismo de nucleación y crecimiento de zinc en soluciones concentradas de cloruros”

The 1997 Joint International Meeting., The International Electrochemical Society and International Society of Electrochemistry., Paris Francia Sep. 1997.

“Nucleation and Growth of zinc from chloride concentrated solutions”

49th Annual Meeting International Society of Electrochemistry., Kitakyushu, Japan., Sep 1998.

“Nucleation and Growth of Zinc-Cobalt Alloys”

“Nucleation and Growth of Cobalt from chloride concentrated solutions”

50th Annual Meeting International Society of Electrochemistry., Pavia Italia., Sep 1999.

“Electrodeposition of zinc-cobalt alloys from chloride acid bath in presence of benzylideneacetone (BA)”

“Effect of the presence of Polyethylene glycol on the mechanism of electrodeposition of zinc”

51th Annual Meeting International Society of Electrochemistry., Warsaw, Polonia., Sep 2000.

“Comparative study of the influence of polyethoxilated additives of defferent molecular weight on zinc electrodeposition from acidic solutions”

American Electroplaters and Surface Finishers Society “Annual Internatinal technical Conference” Chicago Illinois. June 2000

“Corrosion Behavoir of Zinc-Cobalt Coatings, Electrodeposited from an Acidic Chloride Bath”

IV Taller Internacional de Corrosión “ Desempeño del zinc y sus Aleaciones en clima tropical marino” Toluca Edo de México, México, Marzo 2001

“Depósito Electroquímico de Aleación Zinc-Cobalto”
