

Informe Técnico

Análisis de la electrodeposición de cinc en condiciones galvanostáticas de uso industrial

Mahmud, Z., Gordillo, G., Ventura D'Alkaine, C.,

2017-10

Este documento forma parte de la colección de Reportes Técnicos de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the Technical Report collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C.; . (2017-10). Análisis de la electrodeposición de cinc en condiciones galvanostáticas de uso industrial. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00030.pdf

Cita tipo Chicago:

Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C.; . "Análisis de la electrodeposición de cinc en condiciones galvanostáticas de uso industrial". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2017-10.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00030.pdf

Análisis de la electrodeposición de cinc en condiciones galvanostáticas de uso industrial

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

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

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

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

zulema@inti.gob.ar

Resumen

En este trabajo se han comparado las deposiciones voltamétricas y galvanostáticas 1, 2, 3 de cinc, en medio de cloruros a pH 4, en presencia y ausencia de tiourea (3 10-5M). La deposición de cinc en la industria se lleva a cabo en condiciones galvanostáticas, de ahí la importancia de su comprensión comparándola con la voltametría. En la deposición voltamétrica se han identificado cinco zonas de potencial en las que se distinguen procesos cuyo estudio es esencial para comprender el mecanismo de la electrodeposición en las condiciones de trabajo. A medida que se avanza hacia potenciales más negativos se destacan las zonas Z1, de nucleación Z2, electrodeposición Z3, activada y la de deposición masiva con control por transferencia de materia Z4 y Z5 de tendencia a la corriente límite. Se ha encontrado que la deposición galvanostática, permite trabajar en un valor de densidad de corriente j (en mAcm⁻²) en donde evoluciona el potencial hacia un valor que permanece constante, durante tiempos muy largos. La presencia de tiourea en el baño, permite que el potencial se mantenga estable durante largos tiempos y que para distintas I_g , el potencial varíe poco.

Electrodeposición- Galvanostática-Voltamétrica-Texturas

Introducción:

La deposición de cinc en la industria se lleva a cabo en condiciones galvanostáticas, de ahí la importancia de su comprensión comparándola con la voltametría. Se acondiciona el electrodo como se hace para las otras técnicas de deposición. Luego de se realiza la deposición galvanostática y la caracterización de los depósitos.

La deposición galvanostática se hace mediante un salto desde la corriente inicial I_i estacionaria hasta cada corriente I_g por unidad de área geométrica medida y por un tiempo y se registra el potencial en función del tiempo o la cronopotenciometría.

Si se elige una corriente I_g de deposición, en la zona de potenciales con control activado (de la voltametría), el potencial varía desde su valor inicial, E_i evolucionando hasta un E_f y alcanza finalmente valores constantes en el tiempo. En estas condiciones los depósitos son más uniformes. Aunque si el potencial varía mucho en el tiempo pueden ocurrir que aparte de la deposición ocurran otras reacciones como la descomposición del agua.

Se consideran los procesos de deposición galvanostática sin aditivo y con aditivo tiourea a bajas concentraciones, porque los depósitos son de mejor calidad. Se investigan las texturas para caracterizar los depósitos obtenidos galvanostáticamente en presencia y ausencia de tiourea. Se relacionan las texturas de los cincados y su relación con la corrosividad.

Procedimiento experimental

1 Voltametría Catódica.

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

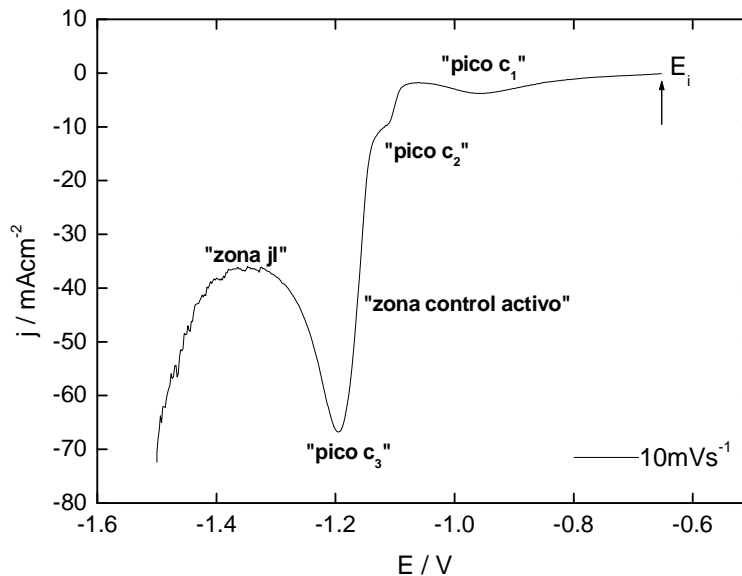


Figura a. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido $v = 10\text{mVs}^{-1}$, que muestra parámetros como i_{pc} , E_{pc} (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

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

2. Galvanostática. Comparación de la galvanostática con la voltametría.

Se aplica la técnica galvanostática⁽¹⁾ con saltos a distintas corrientes.

Con respecto a la técnica galvanostática es interesante analizarla porque se usa en la industria para tener una mejor comprensión de los procesos que ocurren. La galvanostática es una técnica transiente que consiste en la aplicación de una corriente constante entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se mide y registra el potencial que adopta el electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia como una función del tiempo. Se utilizan industrialmente, por ello consideramos importante analizar desde el punto de vista básico porque en los espectros galvanostáticos

(cronopotenciograma ó cronopotenciometría) se producen los saltos de potencial y como se relacionan con los procesos involucrados para la corriente elegida en cada caso.

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

En el transiente galvanostático primero el potencial permanece en un valor E_1 , durante un tiempo correspondiente a un primer proceso. Luego aparece un salto de potencial a E_2 en el que permanece un tiempo que corresponde a un segundo proceso. Se puede explicar la galvanostática comparando con un transiente voltamétrico.

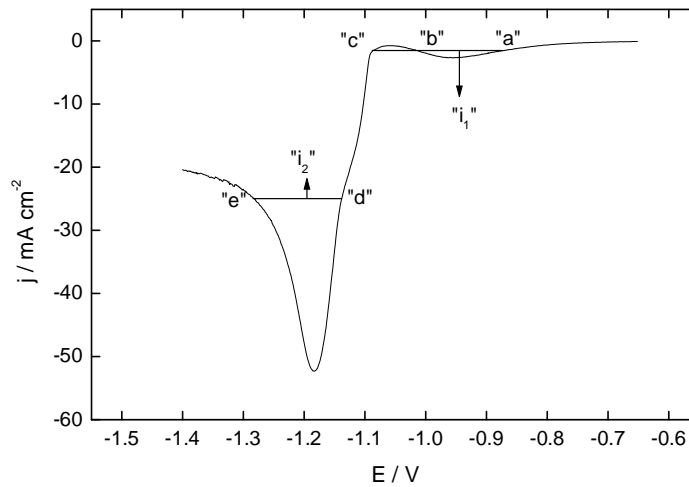


Figura b. Transiente voltamétrico que permite mostrar en cada potencial, las densidades de corriente j (mA/cm^2) y diferenciar los procesos que posiblemente ocurran durante la electrodeposición. Velocidad de barrido $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Si se interseca el espectro voltamétrico de la figura 6, a corriente constante i_1 , se obtienen los puntos "a", "b", y "c" sobre la línea horizontal. En el transiente galvanostático a i_1 los saltos serán a los potenciales

correspondiente a cada proceso relacionado a dichos puntos. Por ejemplo, en el transiente galvanostático a i_1 , primero el potencial permanece en el valor de E_{a} y permanece en ese valor un cierto tiempo hasta que termina el proceso en ese pico y salta hasta el potencial E_{c} del próximo proceso y permanece en ese valor el tiempo que dura el nuevo proceso.

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

Resultados

1 Comparación de la deposición galvanostática con la voltametría en presencia de aditivo tiourea.

En la deposición voltamétrica de la Figura 1, se han identificado cinco zonas de potencial en las que se distinguen procesos cuyo estudio es esencial para comprender el mecanismo de la electrodeposición en las condiciones de trabajo. A medida que se avanza hacia potenciales más negativos se destacan las zonas de potencial mencionadas, ellas son: el pico c_1 , la zona de potenciales de nucleación del pico c_2 ; la zona de electrodeposición activa; la de deposición masiva con control por transferencia de materia del pico c_3 y la zona de tendencia a la corriente límite.

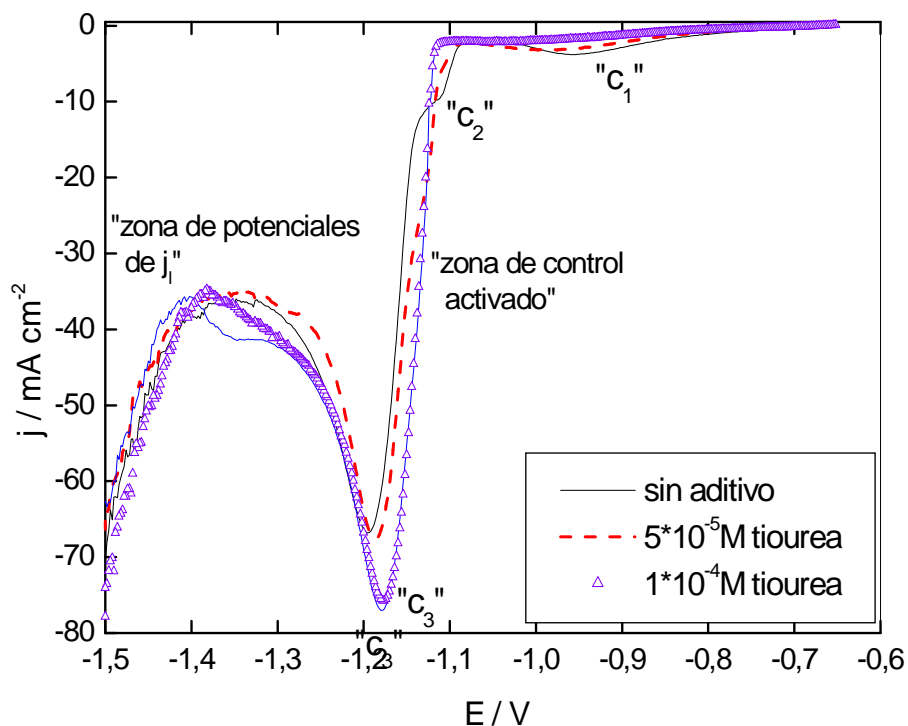


Figura 1. Deposición voltamétrica catódica. $v=10\text{mVs}^{-1}$. 1. negro sin aditivo. 2. rojo $5 \cdot 10^{-5}$ M. 3. violeta $1 \cdot 10^{-4}$ M. Primero se acondiciona el electrodo de trabajo pulido con esmeril 600 de acero, a un potencial de 5 mV más positivo que el potencial de circuito abierto durante unos 300 segundos hasta alcanzar una corriente estacionaria de $50 \mu\text{Acm}^{-2}$.

En presencia de tiourea agregada, no aparecen los picos c_1 y c_2 en la voltametría. En la zona de c_2 , de nucleación, en presencia de tiourea, se observa que la corriente aumenta muy bruscamente con el potencial, hecho que se puede atribuir a la adsorción de la tiourea en la superficie y al cambio en la cinética de la reacción de nucleación.

De esta manera los núcleos "chocan por colisión dura" ⁽²⁾. Se encontró que la deposición galvanostática, permite trabajar en un valor de la densidad de corriente $J_g = I_g / A$ (area geométrica), en la cual el potencial se vuelve constante durante tiempos largos, Figura 2. No se ve el pico c_1 en esta zona de potenciales que podría aparecer como una zona de potencial constante o "plateau" de potencial.

1.1 Salto a la zona del pico c_1 de la voltametría

En la deposición galvanostática^(3,4,5) de la Figura 2, aplicando un salto a valores de densidades de corriente muy bajos, los potenciales en cada caso evolucionan a la zona del "pico c_1 " de la voltametría. Los valores de E_g en cada caso son estacionarios y catódicos. Éstos saltos a E_g desde el valor de potencial inicial E_i ($\sim -0,65V$) de aproximadamente $-0,95$ ó $1,0$ V son menores que los que se necesita para iniciar la nucleación (que se produce a potenciales mayores que $-1,09$ V, en todos los casos, ver la voltametría de la figura 1).

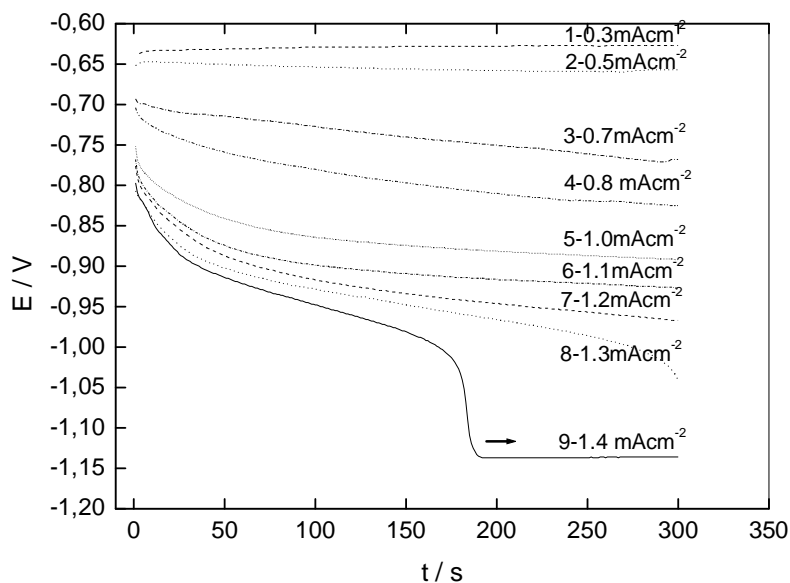


Figura 2. Deposición galvanostática donde el salto es a bajas densidades de corriente J_g , en la zona del pico c_1 de la voltametría.

Puede observarse en la figura 2, que el inicio de la deposición, para la curva a $J_g = 1,4 \text{ mAc m}^{-2}$, comienza después de 200 segundos, en que el potencial evoluciona hasta la zona de deposición en $E_g \cong -1,15$ V, que corresponde a la zona de "control activado" de la voltametría.

1.2 Salto aplicando una corriente J_g a la zona del pico c_2

En los saltos a valores mayores de corrientes J_g , pero menores a los utilizados en la industria, Figura 3, el pico de potencial en " c_1 " es imperceptible en todas las curvas.

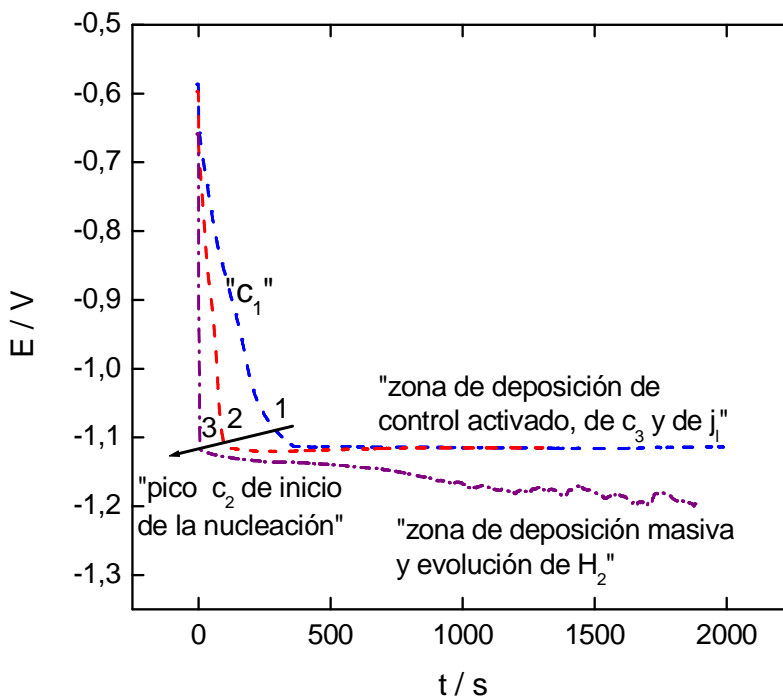


Figura 3. Deposición galvanostática donde el salto es a mas altas densidades de corriente j . 1- $3,5 \text{ mAcm}^{-2}$. 2- $4,0 \text{ mAcm}^{-2}$. 3- $5,0 \text{ mAcm}^{-2}$.

En la cronopotenciometría, el pico de potencial a $E \cong -1,1V$ es equivalente al "pico c_2 de nucleación" de la voltametría. A medida que aumenta la corriente, se adelanta el proceso de inicio de la nucleación, ver la flecha, que normalmente se visualiza mediante un pico de potencial. En la Figura 3, el proceso continúa con un valor cuasi-estacionario de potencial atribuible a la deposición. Para J_g mayores después de la deposición, el proceso evoluciona hacia valores más negativos y fluctuantes del potencial.

1.3 Saltos galvanostáticos J_g mayores en la zona de nucleación y de deposición masiva.

En la Figura 4, se observan los saltos a la densidad de corriente de deposición: $J_g \geq 5 \text{ mAcm}^{-2}$.

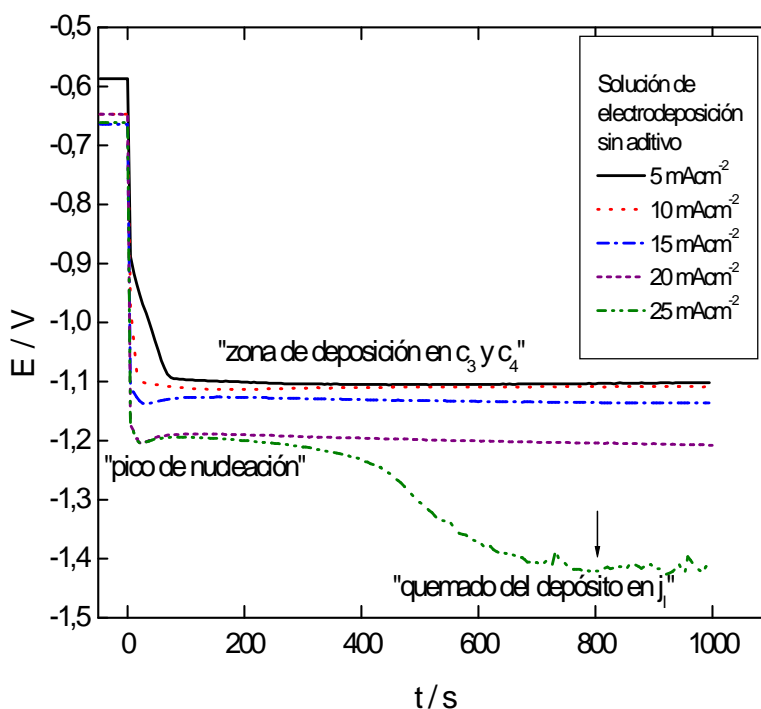


Figura 4. Deposición galvanostática a densidades de corriente J_g más altas sin aditivo. Negro- 5 mAcm^{-2} , rojo- 10 mAcm^{-2} , azul -15 mAcm^{-2} , púrpura 20 mAcm^{-2} , oliva- 25 mAcm^{-2} .

El salto a las J_g corresponde a la zona de deposición activada de la voltametría, el potencial estable varía mucho según sea el valor de la densidades de corriente finales $J_g = 20 \text{ mAcm}^{-2}$, ó de $J_g = 25 \text{ mAcm}^{-2}$, ver la Figura 4. Para saltos a corrientes muy altas de $J_g = 25 \text{ mAcm}^{-2}$, después de una zona estable durante la deposición en "la zona de deposición con control activo ó de deposición con control difusional en "el pico c_3 ", el potencial evoluciona hacia la zona de "quemado del depósito" en que ocurre la reacción paralela a la deposición que es la reacción de descomposición del agua.

1.4 Salto galvanostático a la zona de nucleación y de deposición masiva con tiourea.

En la figura 5, se observan los saltos a J_g correspondientes a potenciales de deposición.

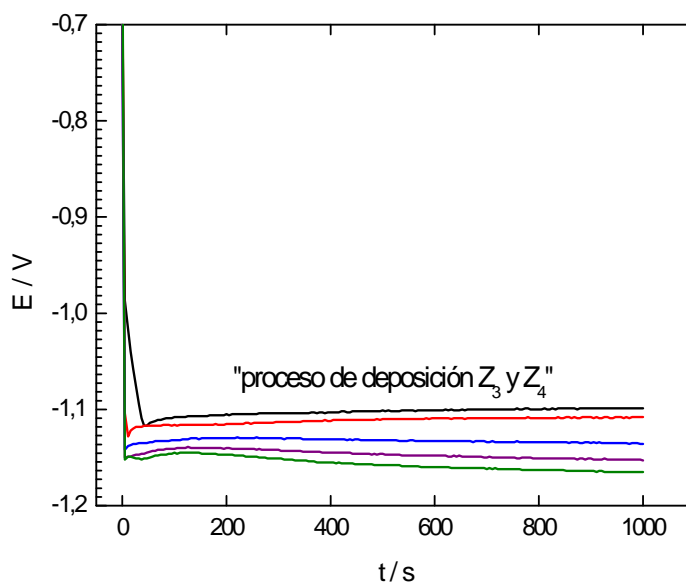


Figura 5. Deposición galvanostática en presencia de $5 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea agregada a la solución de electrodeposición. Negro- 5 mAcm^{-2} , rojo- 10 mAcm^{-2} , azul -15 mAcm^{-2} , púrpura 20 mAcm^{-2} , oliva- 25 mAcm^{-2} .

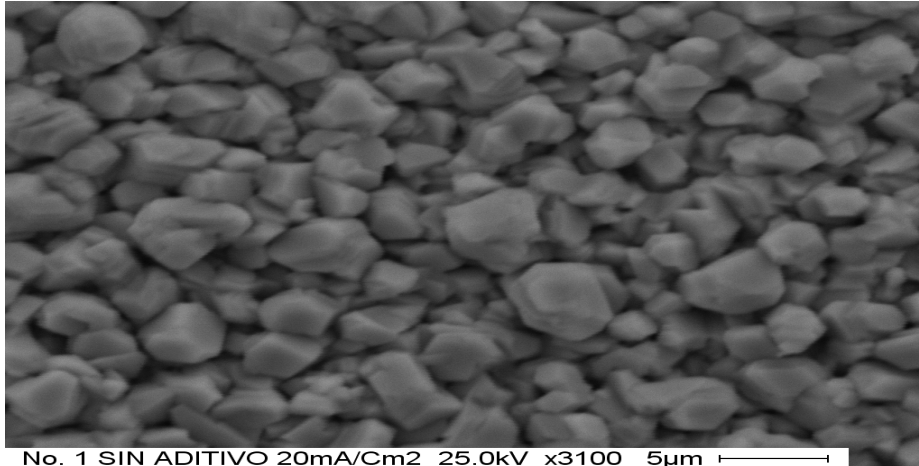
En todos los casos, en condiciones de deposición galvanostática con tiourea, se produce un cambio abrupto de potencial desde el potencial inicial E_i hasta la zona de deposición, en la que se mantiene el potencial estable por tiempos largos (mayores que los tiempos utilizados para la deposición en la industria) ver la Figura 5.

Los valores de la densidad de corriente, J_g , estacionarios, utilizados en la presencia de tiourea, están comprendidos entre 5 y 25 mAcm^{-2} . Luego los valores correspondientes de potencial varían entre unos -1,10 V a -1,15 V y se mantienen en la zona de deposición con control por transferencia de carga de la voltametría. Los potenciales se mantienen y no evolucionan hacia la zona de quemado de los depósitos como cuando no se agrega aditivo.

2 Caracterización de los depósitos

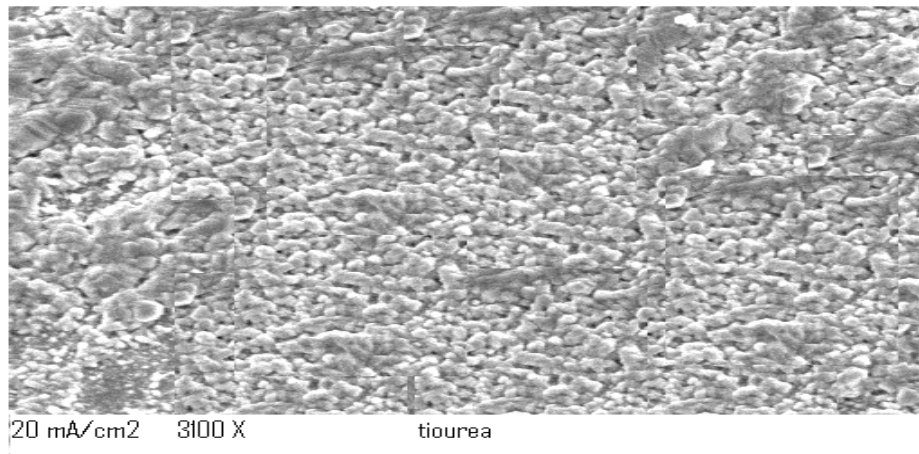
2.1 Microscopía electrónica de barrido "SEM"

En las fotomicrografías 6, 7 se observan las microestructuras de los depósitos obtenidos galvanostáticamente.



No. 1 SIN ADITIVO 20mA/Cm2 25.0kV x3100 5µm
Figura 6. Fotomicrografía de las microestructura de la deposición galvanostática a 20 mAcm^{-2} durante 10 minutos, sin aditivo en la solución de electrodeposición.

En la figura 7, se observa la microestructura con aditivo tiourea.



20 mA/cm2 3100 X tiourea
Figura 7. Fotomicrografía de la microestructura de la deposición galvanostática a 20 mAcm^{-2} durante 10 minutos, con aditivo tiourea $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ en la solución de electrodeposición.

Se observa que cuando se utiliza aditivo tiourea, en iguales condiciones de deposición, 20 mAcm^{-2} hay un refinamiento de grano, que es condición necesaria pero no suficiente para que los depósitos sean brillantes. Aunque los depósitos eran brillantes al ojo.

2.2. Caracterización mediante difracción de rayos X, DRX.

Determinación experimental de diagramas de difracción por rayos $X^{(5,6,7,8,9,10,11,12,13,14)}$.

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

2.2.1 Determinación experimental de texturas utilizando las figuras de polos⁽⁸⁾ (FDP).

A fin de obtener la distribución de las orientaciones preferenciales de los cristales en el material, se determinaron las denominadas figuras de polos (FDP) experimentales para los planos cristalinos (002), (100), (101), (103) y (110) en la notación de 3 índices o los planos (0002), (1010), (1011), (1013) y (7.40) en la notación de 4 índices. A partir de las figuras de polos se obtiene la distribución de las intensidades difractadas por los planos cristalinos (hkl) o (hkil) analizados según distintas direcciones de la muestra mediante la técnica de reflexión^[9]. El ángulo ϕ (rotación alrededor de la normal a la muestra) fue elegido desde 0° a 360° con un paso de 5° , mientras que el ángulo ψ (inclinación de la normal a la muestra) fue elegido desde 0° a 80° cada 5° , un tiempo de medida de 2 seg. por paso de medida angular y un movimiento de oscilación continuo de la muestra en ± 5 mm.

2.3 Estudios de corrosión⁽¹³⁾.

Se realizaron aplicando la aproximación de Tafel en una celda de tres electrodos (chapa cincada, platino, calomel). La solución utilizada es Na_2SO_4 1M. Se polarizó el electrodo de trabajo con zinc desde el potencial de circuito abierto 15 mV en ambos sentidos (catódico y anódico) a una velocidad de barrido de $0,5\text{ mVs}^{-1}$. En esa zona es lineal la relación entre corriente y potencial (la exponencial i vs E se linealiza en la zona del potencial de circuito abierto, Tafel). En el potencial de corrosión, en el que

ambas densidades de corriente son iguales (anódica y catódica), el que se mide es la densidad de corriente de corrosión (Tabla 2).

En la tabla 1, se presentan las condiciones de deposición utilizadas para las muestras en las cuales se consideran como variables del proceso la temperatura, ausencia o presencia de aditivo y tiempo de deposición. En el proceso de electrodeposición industrial se utilizan temperatura ambiente o en algunos casos se utilizan temperaturas de 40° C por ello es que se estudia el comportamiento de depósitos preparados en estas condiciones. En la tabla 1, se presentan las condiciones de los depósitos de zinc obtenidos galvanostáticamente a una densidad de corriente aplicada $J_g = 20 \text{mAcm}^{-2}$.

Tabla 1

Depósito Zn	Temperatura (°C)	Tiempo de deposición (minutos)	Espesor (μm)	Aditivo
1S 2S 3S 4S	Ambiente	1´15´´ 2´30´´ 5´ 10´	0,8 1,5 2,5 3,0	Sin aditivo
5S 6S 7S 8S	40° C	1´15´´ 2´30´´ 5´ 10´	1,5 3,1 5,5 8,6	Sin aditivo
9S 10S 11S 12S	40° C	1´15´´ 2´30´´ 5´ 10´	1,7 3,8 4,3 5,0	5×10^{-4} M tiourea

En la figura 8 se muestran, a modo de ejemplo, los diagramas de difracción ^(10,11,12,13,14,15,16,17,18,19) referidos a los depósitos de Zn obtenidos a T=40° C, sin aditivo y distintos tiempos de deposición.

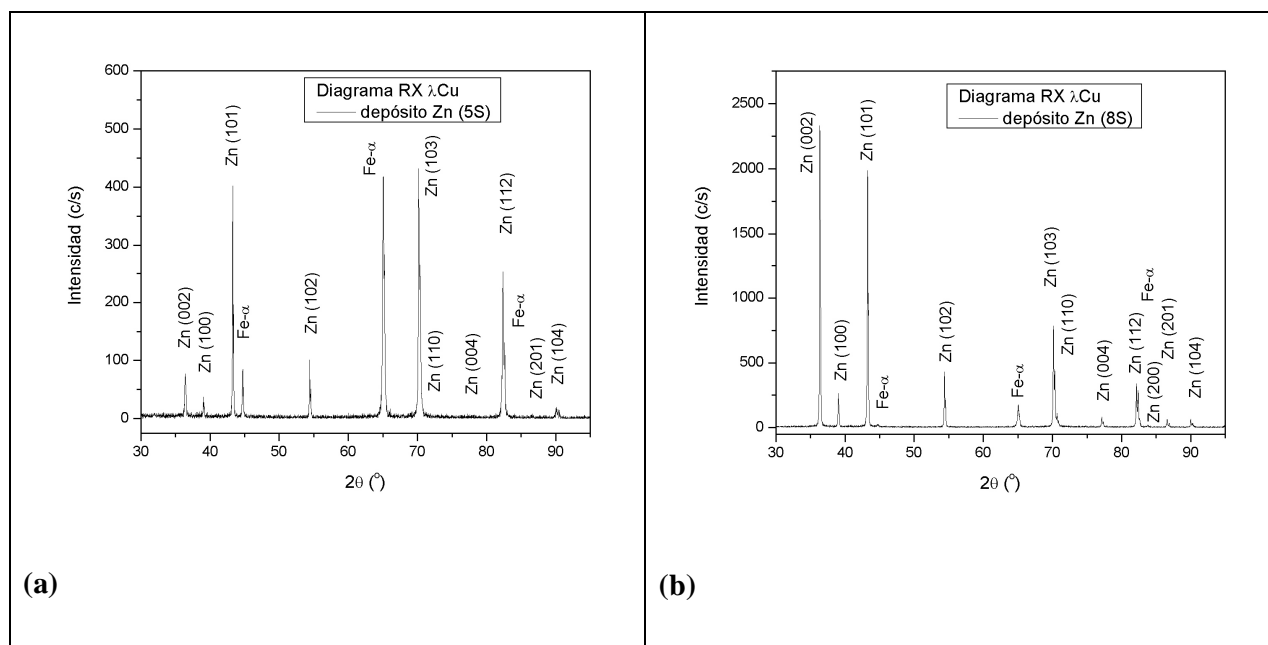


Figura 8. Diagramas de difracción de los depósitos de Zn sin aditivo y temperatura de 40° C en los tiempos de deposición : (a) $t=1'15''$ (1.5 μ m), (b) $t=10'$ (8.6 μ m).

En general, se observa que la fase mayoritaria corresponde a la estructura cristalina del Zn hexagonal (hcp) perteneciente al grupo espacial No 194 y las posiciones de los átomos de Zn en la celda cristalina corresponden a $x=1/3$, $y=2/3$, $z=1/4$. En la figura 8 (a) las intensidades correspondientes al pico de la fase Fe- α se observan con mayor intensidad que en la figura 8 (b) debido al menor espesor del depósito. En los depósitos sin aditivo se observa un incremento de las intensidades del pico {103} con el incremento del tiempo (espesor) de deposición y la temperatura, las cuales disminuyen con el mayor tiempo de deposición y espesor. En los depósitos con aditivo se observa que el incremento en la concentración del aditivo disminuye las intensidades de los picos {103}.

En las figuras 9 (a) y 9 (b), se representan las intensidades obtenidas de las figuras de polos {002} y {103} como principales componentes de textura de los depósitos de Zn obtenidos en las condiciones de deposición indicadas en la Tabla 1. Las intensidades son analizadas en función del tiempo de deposición para cada temperatura y tipo de aditivo.

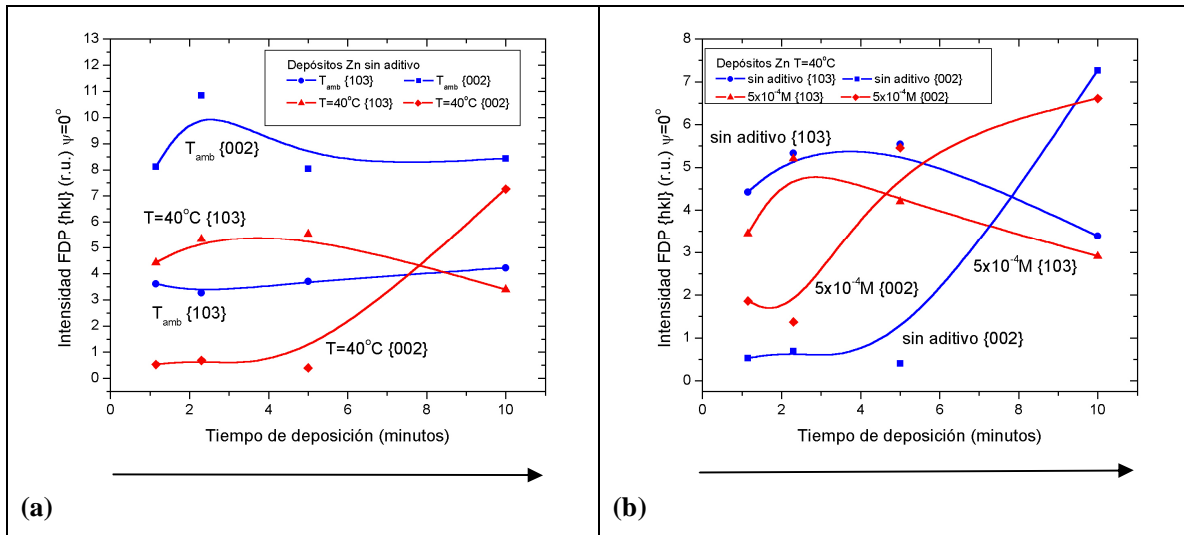


Figura 9. Variación de las intensidades en las FDP (103) y (002) para los distintos depósitos de Zn con el tiempo de deposición comparando las condiciones (a) sin aditivo (T_{amb} y $T=40^\circ C$), (b) $T=40^\circ C$ (sin aditivo y aditivo tiourea en concentración $5 \times 10^{-4} M$). Siendo que se deposita un micrón/ min, la escala de tiempos es igual a la de espesores en micrómetros.

En los depósitos de Zn sin aditivo Figura 10(a), a temperatura ambiente predomina el desarrollo de una fuerte textura {002}, mientras que a una temperatura de $40^\circ C$ se desarrolla mayoritariamente una textura {103} hasta tiempos de deposición del orden de 5 minutos y luego a tiempos mayores se incrementa la fracción de cristales con los planos basales {002} paralelos a la superficie del depósito.

Con el agregado de aditivos y a $T=40^\circ C$ Figura 9(b), los depósitos de Zn conservan la tendencia como a temperatura ambiente de presentar una textura mayoritaria {103} hasta tiempos de deposición de 5 minutos, aunque con intensidades levemente inferiores que las observadas para el caso sin aditivo. La textura cambia a componentes {002} con el incremento del tiempo de deposición.

En la tabla 2, se presentan los datos de corrosividad⁽¹³⁾ de cincados producidos de acuerdo a las experiencias de deposición 1, 2 y 3. Las densidades de corriente de corrosión J_o en recubrimientos de zinc (producidos galvanostáticamente a $20 mAcm^{-2}$) en las condiciones de las experiencias 1, 2 y 3.

Tabla 2

Efecto de la temperatura Sin aditivo			Efecto del tiempo de deposición Sin aditivo			Efecto del tiempo de deposición con aditivo 5 10 ⁻⁵ M tiourea		
Experiencia 1			Experiencia 2			Experiencia 3		
40°C	10 minutos	Jo = 1,2 μAcm ⁻²	2,5 minutos	40°C	Jo= 10 μAcm ⁻²	5 minutos	40°C	Jo=10 μAcm ⁻²
25°C	10 minutos	Jo = 4,0 μAcm ⁻²	10 minutos	40°C	Jo= 1,2 μAcm ⁻²	10 minutos	40°C	Jo=10 μAcm ⁻²

Se observa que las densidades de corrientes de corrosión dependen de la temperatura del proceso de deposición, experiencia 1, así cuando aumenta la temperatura del proceso disminuye la densidad de corriente de corrosión. El tiempo de deposición influye en forma decisiva en la corriente de corrosión en ausencia de aditivo, experiencia 2. A tiempos largos de electrodeposición de 10 minutos disminuye la densidad de corriente de corrosión por el desarrollo de la textura basal ^(14,15,16,17,18).

En cambio, j_o , no cambia apreciablemente en presencia de aditivo, experiencia 3. En todas las experiencias los valores de J_o obtenidos pueden asociarse a cambios en las texturas de los depósitos en condiciones similares, ver la figura 9. Se encontró una alta corriente de corrosión en presencia de aditivo, experiencia 3, que no varía con el tiempo. No se pudo correlacionar texturas y corrosividad en este caso, posiblemente porque se utilizó una alta concentración de aditivo que cambia su mecanismo de acción en las condiciones de deposición.

Conclusión

1. La deposición galvanostática es sumamente ventajosa, cuando se elige bien la densidad de corriente galvanostática, J_g de trabajo, porque el sistema evoluciona hacia un potencial constante E_g , durante todo el tiempo de la experiencia.
2. Es fundamental trabajar en una zona de potencial constante, de ser posible durante la experiencia, porque se puede asegurar así una distribución controlada de potencial y corriente en toda la pieza siendo los depósitos más uniformes.

3. A valores crecientes de j , a 25 mAcm^{-2} sin aditivo, el sistema evoluciona después de 200 s, hacia el potencial en la zona de altos potenciales donde se produce el conocido "quemado del depósito". En ausencia de aditivo, el sistema evoluciona hacia valores estacionarios de potencial E_g , bastante distantes entre sí, en la voltametría.

4. Mientras que un agregado de pequeñas concentraciones de aditivo, $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de tiourea hace que los potenciales estacionarios, a los que evoluciona el sistema varíen muy poco, ver Figura 5, además todos estos valores caen dentro de la zona de potencial de control activado "Z3" que es la zona más adecuada para los depósitos.

5. En el caso de la utilización de tiourea en la solución de electrodeposición, el pico de nucleación c_2 de la voltametría no se visualiza. Éste fenómeno ocurre debido a la adsorción de la tiourea antes del inicio de la nucleación. Luego, en presencia de tiourea, se modifica la cinética durante el proceso de nucleación y de deposición.

6. A partir del análisis preliminar de los resultados obtenidos de las texturas cristalográficas de los depósitos de Zn, se podría suponer que a temperatura ambiente, el tiempo de deposición, no representa una variable determinante en el desarrollo del tipo de textura. Por otra parte, en los depósitos realizados a temperaturas superiores (40° C) se observa que el comportamiento de la textura resulta influenciado por el tiempo de deposición.

7. El desarrollo de una textura tipo (002) o (103) podría relacionarse con el balance en la energía total involucrada en el proceso de formación del depósito de Zn. Se propone que los planos basales (0,0,2), presentan la mayor energía de enlace de los átomos en la superficie y la energía total involucrada en la ruptura de las ligaduras^(6,7) y la subsiguiente disolución de átomos es menor para dichos planos. La superficie resulta electroquímicamente menos activa debido a la energía superficial, siendo menor para el plano basal respecto a otros planos cristalinos como el plano (103).

8. En éste estudio se correlaciona el comportamiento de la textura cristalográfica con el comportamiento frente a la corrosión, considerando

que los depósitos de Zn con una alta intensidad en la textura de los planos basales (002) y bajas intensidades en la textura de planos piramidales (del tipo (103), (7.4), (201)) presentan mayor resistencia a la corrosión. Las condiciones del proceso de deposición inciden en la corrosión por el desarrollo de texturas diferentes en cada caso.

Referencias

-
- ⁽¹⁾ Paul Delahay. *New instrumental Methods in electrochemistry*. Interscience Publishers, 1954.
- ² Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 419.
- ³ Milchev. Electrochemical nucleation on active sites—what do we measure in reality? Part I. *J.A. J. Electroanal. Chem.*, 457 (1998) 35-46.
- ⁴ Milchev A. Electrochemical nucleation with diffusion-limited growth. Properties and analysis of transients. *J. Electroanal. Chem.*, 443 (1998), p. 125.
- ⁵ Mahmud, Zulema Angela. "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido". Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2010 03 11.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf
- ⁵ W.Krauss,G.Nolze. PodwerCell for Windows versión 2.4, Germany (2000).
- ⁶ P.Villars. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data of for Intermetallic Phases*, 2nd Edition ASM (1991).
- ⁽⁷⁾ H.J.Bunge. *Texture Analysis in Materials Science*. Butterworth Publishers (1982).
- ⁽⁸⁾ Standard Test Method for Preparing Quantitative Pole Figures. ASTM E81-96. p.186
- ⁽⁹⁾ L.G.Schulz. A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter XRay Spectrometer. *J.Appl. Phys.*,20,1030 (1949).
- ⁽¹⁰⁾H.Park, J.A.Szpunar. The role of texture and morphology in optimizing the corrosion resistance of zinc-based electrogalvanized coatings. *Corrosion Science*, vol.40, No 4/5,pp.525-545 (1998).
- ⁽¹¹⁾H.Asgari, M.R.Toroghinejad, M.A.Golozar. On texture, corrosion resistance and morphology of hot-dip galvanized zinc coatings. *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6769-6777.
- ⁽¹²⁾ P.R.Sere, J.D.Culcasi. Relationship between texture and corrosion resistance in hot-dip galvanized steel sheets. *Surf.Coat.Technology*, 122 (1999) 143-149.
- ⁽¹³⁾ J.C.Scully. *The Fundamentals of Corrosion*. Pergamon Press (1990).
- ⁽¹⁴⁾ZA Mahmud, N Míngolo, G Gordillo. Efecto de la textura de electrodepositos de zinc en acero sobre su resistencia a la corrosión - Avances en Ciencias e Ingeniería, Chile, 2010 - AVANCES EN CIENCIAS E INGENIERÍA (ISSN: 0718-8706). ACI: VOL. 1(3), pp. 15-25 (2010). dialnet.unirioja.es
- ⁽¹⁵⁾ Zulema Ángela Mahmud (INTI) 2- Norma Míngolo (CNEA) 3- Gabriel Gordillo (FCEN-UBA. Análisis de las texturas de recubrimientos de zinc en medio ácido

obtenidos por la técnica galvanostática. XVI Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica - aaiFQ Salta. Conference paper.

https://www.researchgate.net/publication/308970767_Analisis_de_las_texturas_de_recubrimientos_de_zinc_en_medio_acido_obtenidos_por_la_tecnica_galvanostatica

⁽¹⁶⁾ Z. A. Mahmud, C. V. D'Alkaine, Gabriel Gordillo. Efecto del Aditivo tiourea utilizado en el proceso de la Electrodeposición de cinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_000*.pdf.

⁽¹⁷⁾ Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C. (2016-10). Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf.

⁽¹⁸⁾ Efecto de la concentración de tiourea en la electrodeposición de cinc.

Póster · May 2011. DOI: 10.13140/RG.2.2.27100.80008

05/2011, Conference: Congreso Argentino de Fisicoquímica - 2011, Affiliation: 1-INTI 2-FCEN UBA 3- INIFTA UNLP, DOI: 10.13140/RG.2.2.27100.80008.

https://www.researchgate.net/publication/309189268_EFECTO_DE_LA_CONCENTRACION_DE_TIOUREA_EN_LA_ELECTRODEPOSICION_DE_CINC

⁽¹⁹⁾ Mahmud, Zulema Ángela. Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina. 2016.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf

⁽²⁰⁾ Mahmud, Z.; Gordillo, G.; Ventura D'Alkaine, C. Análisis de la electrodeposición de cinc en medio ácido en condiciones galvanostáticas. Póster · April 2007.

Conference: Jornadas INTI 2007, DOI: 10.13140/RG.2.2.18010.95688

https://www.researchgate.net/publication/309155225_Analisis_de_la_Electrodeposicion_de_cinc_en_medio_acido_en_condiciones_galvanostaticas