

Evaluación electroquímica de recubrimientos Zn-Fe depositados con corriente pulsante

Electrochemical evaluation of Zn-Fe coatings deposited with pulsed current

Recibido: 20 - 11 - 2014 Aceptado: 20-05-2015

Edilberto Tovar Quiroz¹
Andrea del Pilar González Sánchez²
Luis Fernando Lozano Gómez³

Resumen

Se presenta la caracterización electroquímica para evaluar la resistencia a la corrosión de un recubrimiento metálico Zn-Fe por vía electrolítica sobre sustratos de lámina de acero cold-rolled. Los recubrimientos se depositaron mediante un generador de funciones, un osciloscopio y una celda electrolítica de 50 ml, provista de un ánodo soluble de zinc puro. Los reactivos utilizados son de grado analítico, y las pruebas se realizaron a temperatura de 25°C. No se utilizaron agentes complejantes ni abrillantadores; para que el proceso sea ambientalmente limpio. La caracterización electroquímica se realizó con mediciones de potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, los cuales muestran que dentro del rango de ciclo de trabajo desde el 87,5% al 97,5%; y con variación de frecuencias entre 40 Hz y 100 Hz, el efecto de la corriente pulsante inversa favorece la resistencia a la corrosión del recubrimiento para valores de frecuencia de 100 Hz; la muestra con mayor resistencia a la corrosión se obtuvo con un ciclo de trabajo de 90%, al tener la mayor pendiente en la curva de resistencia a la polarización lineal de las muestras analizadas.

Palabras clave: Lpr; electrodeposición; aleación Zn-Fe; corriente pulsada; ciclo duty; potencial de reducción.

Abstract

This work presents the electrochemical characterization to evaluate the corrosion resistance of Zn-Fe metal coating electroplated foil substrates cold-rolled steel. The coating is deposited by a function generator, an oscilloscope and an electrolytic cell of 50 mL, provided with a soluble anode of pure zinc. The reagents used were analytical grade, and the tests were performed at a temperature of 25°C. No complexing agents were used or polishes; so that the process is environmentally clean. The

¹ Colombiano, Ingeniero Mecánico, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. e-mail: edilberto.tovar@uptc.edu.co.

² Colombiana, Tecnóloga Química Aplicada a la industria. e-mail: adgonzalez20@misena.edu.co.

³ Colombiano, Ingeniero Metalúrgico. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. e-mail: fernandolozanouptc@hotmail.com.

electrochemical characterization measurements made with open circuit potential, linear polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy show that within the range of duty cycle from 87.5% to 97.5%; and with varying frequencies between 40 Hz and 100 Hz, the effect of the reverse current pulse promotes corrosion resistance coating for frequencies of 100 Hz; the samples with higher corrosion resistance was obtained in 90% duty cycle, and are shown in the content of this article.

Keywords: duty cycle; electroplating; LPR; pulsed current; reduction potential; Zn-Fe alloy.

Introducción

El electro-recubrimiento con corriente pulsante inversa (PRC) es una técnica en la cual una corriente directa (DC) es reemplazada con ondas de corrientes de geometrías regulares o irregulares. Esta técnica se ha reconocido por un largo tiempo; el método de electrorecubrimiento empleando corrientes moduladas data de 1951, sin embargo el uso de pulsos catódicos simples se estudió fuertemente en los años 70; la técnica Electrochapado (*Electroplating*) y su aplicación por pulsos habilita la ejecución de densidades superiores de chapado por lo que refina el tamaño de grano, mejora la ductilidad y la conductividad de los depósitos, y elimina inclusión de impurezas (Silveston, 2013).

Los recubrimientos de Zn y sus aleaciones sobre sustratos de acero de bajo carbono, ofrecen una variedad de aplicaciones en la industria debido a su costo moderado y su relativa sencillez de obtención. Adicionalmente, la corrosión del acero es causa frecuente de pérdidas económicas debido a que el material pierde propiedades mecánicas y de durabilidad afectando la seguridad de las personas debido a la falla de estructuras y vehículos (Krugger, 2003).

Se depositaron electro recubrimientos mediante un electrolito que contenía iones de zinc y hierro en solución, ya que la co-deposición de estos dos elementos sobre el acero podría mejorar el comportamiento frente a la corrosión respecto al zinc puro y a otros recubrimientos de Zn con elementos de aleación del grupo del hierro (Carcel, 1990). Sin embargo, es tema de experimentación encontrar los parámetros (Lodhi *et al.*, 2007; Bajat *et al.*, 2004) de frecuencia y ciclo duty, de acuerdo con el recubrimiento que se desee obtener, ya que los cambios en estas variables se reflejan en el tipo de recubrimiento obtenido.

La electrodeposición por pulsos se fundamentó en la aplicación de diferentes geometrías de corriente tanto

en los pulsos catódicos como en los pulsos anódicos. La introducción de la técnica Pulse Reverse Current PRC reduce el uso de aditivos, los cuales limitan la ductilidad y la conductividad eléctrica de los depósitos; modificando los parámetros de la onda pulsante se obtienen cambios en la composición, estructura y porosidad de los depósitos (Chandraseka, 2008).

Metodología

En la obtención de los electrorecubrimientos se usaron: un volumen del electrolito de 50 ml, reactivos de tipo analítico, un electrolito ácido (pH=4,3) compuesto de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 160 g/l, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16 g/l, H_3BO_3 12 g/l, Na_2SO_4 40 g/l, y (Praveent, 2011), a una temperatura de 25°C, con un tiempo de deposición de 5 minutos.

Los ensayos de electrodeposición con corriente pulsante inversa (PRC) se realizaron de manera dinámica; se utilizó una celda con capacidad de 50 mL. Como cátodos en cada uno de los procesos se emplearon láminas de acero cold-rolled de 6 cm² y ánodos consumibles de Zn con una pureza del 99%. Antes del proceso de deposición, los cátodos se sumergieron en una solución de alcohol isopropílico para un proceso de limpieza de desengrase con ayuda de ultrasonido. Para el ultrasonido se usó un equipo Clean Ultrasonic, con frecuencia de entrega de HF 35 kHz. Después del ultrasonido se realizó un enjuague electrolítico con agua desionizada, y luego se recubrieron con la técnica de corriente pulsante inversa (PRC).

Se realizaron electrodepositos, con onda cuadrada como se observa en la Figura 1. La aplicación de pulsos de potencial ocurrió rápida y alternativamente entre dos valores diferentes. La composición y espesor del depósito es posible controlarlos regulando la amplitud y ancho de pulso (Paunovic, 2010; Chandrasekar, 2008; Ravindra, 2008).

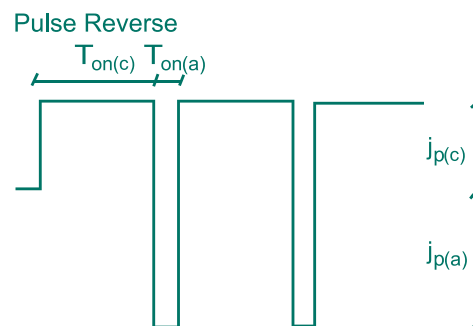


Figura 1. Onda cuadrada generada con corriente pulsante inversa
Fuente: (Silveston, 2013).

Durante cada prueba se verificó y se mantuvo constante el pH en un valor de 4,3; los depósitos se realizaron sin agitación del electrolito sobre sustratos de láminas de acero cold-rolled y con el acabado de fábrica. Se trabajó con una dimensión efectiva de la muestra de 2 cm x 3 cm y espesor de 1mm.

En la Figura 2 se presenta el equipo de laboratorio Generador de Funciones AFG 2125 GW INSTEK, osciloscopio Gos 1152^a Gw Instek, pertenecientes al Centro de Asistencia Técnica a la Industria (ASTIN)-SENA.

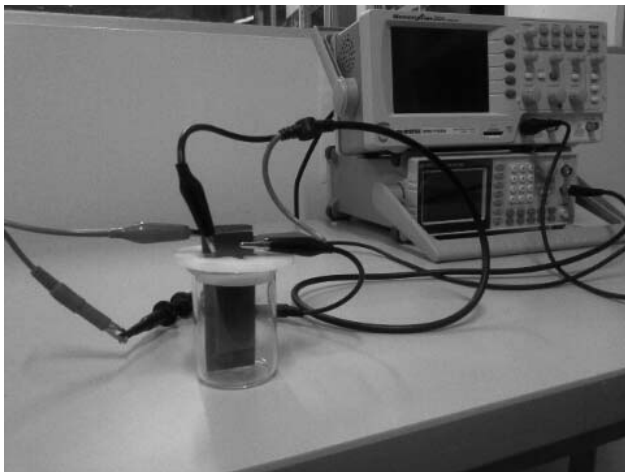


Figura 2. Imagen del montaje utilizado como unidad de electrodeposición para laboratorio
Fuente: Los autores

A cada una de las muestras recubiertas se les realizaron ensayos de potencial de circuito abierto, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica; y se obtuvieron diagramas con gráficas con un equipo marca GAMRY modelo PCI-4; perteneciente a la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Las muestras se sometieron a una solución de NaCl al 1%. Los resultados permitieron evaluar si la técnica de corriente

pulsada presentó cambios en la resistencia a la corrosión del material recubierto.

Resultados

Potencial de Equilibrio

En los recubrimientos depositados, el potencial de equilibrio se encontró cercano a -1V, como se observa en la Figura 3. Los depósitos realizados con un ciclo Duty de 90% y con una variación de la frecuencia mostraron que para un valor de 100 Hz, se obtuvo un valor de potencial de equilibrio más negativo.

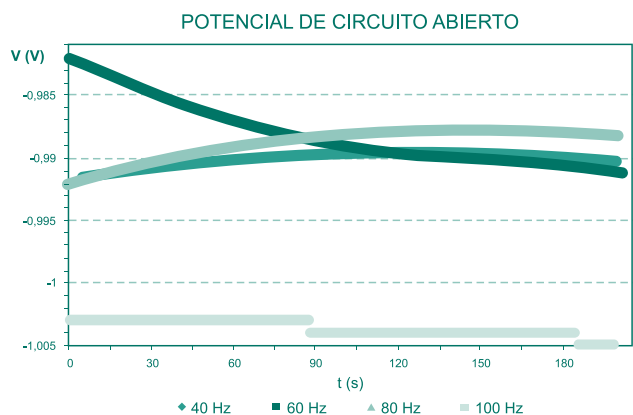


Figura 3. Curvas de potencial de circuito abierto para recubrimientos depositados con un ciclo Duty de 90% y variación de la frecuencia.
Fuente: Los autores

Resistencia a la Polarización Lineal

En las figuras 4 y 5 se presentan las curvas de resistencia a la polarización lineal, realizadas a los recubrimientos con un ciclo Duty de 90%; el mayor valor se obtuvo para el recubrimiento realizado con una frecuencia de 100 Hz.

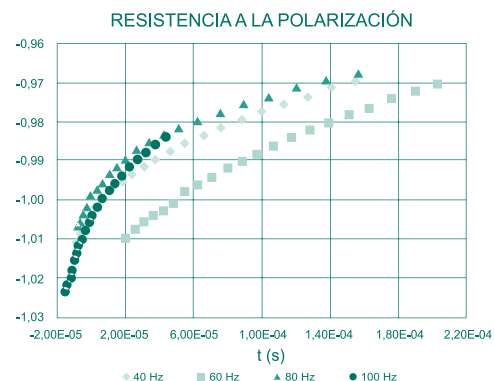


Figura 4. Gráfica de resistencia a la polarización en función de la frecuencia.
Fuente: Los Autores.

Las gráficas obtenidas con el software Gamry Echem Analyst mostraron que a medida que se aumentó la frecuencia en la realización del depósito, las curvas presentaron un incremento en la pendiente a una frecuencia de 100 Hz.

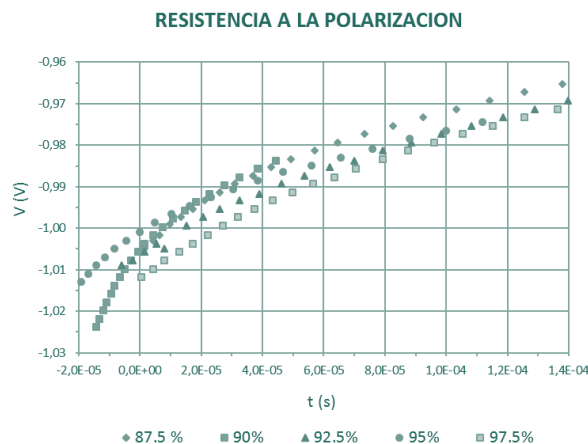


Figura 5. Gráfica de resistencia a la polarización en función del ciclo duty.

Fuente: Los Autores.

En la Figura 6 se observa como la pendiente de la curva de polarización lineal, permitió calcular la velocidad de corrosión, usando el software *Gamry Echem Analyst* y seleccionando dos puntos sobre la curva con valores de más o menos 10 mV arriba y abajo del potencial de equilibrio y trazando una recta entre ellos; el valor de velocidad de corrosión se calculó en milésimas de pulgada por año (mpy) obteniéndose un valor de 968 mpy.

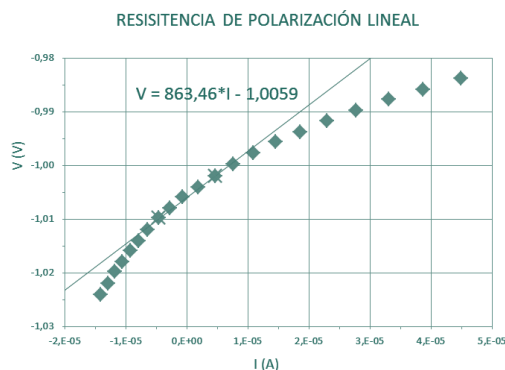


Figura 6. Gráfica de resistencia a la polarización lineal; para el recubrimiento realizado a una frecuencia de 100 Hz.

Fuente: Los Autores

La corriente pulsada con tiempos anódicos mayores de 90% a partir del ciclo Duty, presentó el recubrimiento con la menor velocidad de corrosión respecto a los demás recubrimientos, por presentar la mayor pendiente de la curva de polarización lineal; así mismo la velocidad de corrosión disminuyó. En la Figura 7 se observa el diagrama

de Bode donde los valores de impedancia de la solución electrolítica se conservaron cercanos para cada una de las deposiciones, reflejando la estabilidad del electrolito; así mismo se ratificó la mayor resistencia de polarización del recubrimiento representado por la línea graficada en la parte superior izquierda, cuyo valor se acerca a los 1 KOhm.

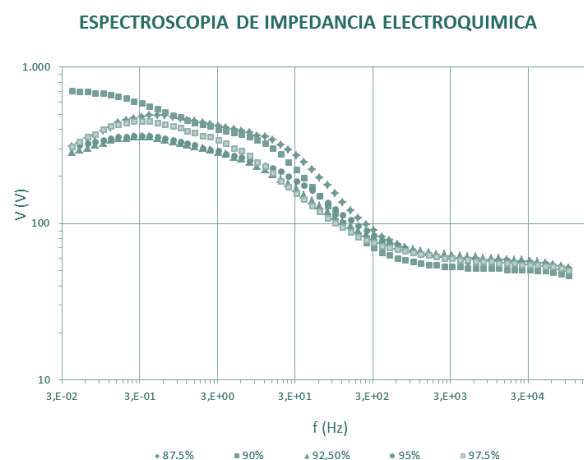


Figura 7. Diagrama de Bode.

Fuente: Los Autores.

En la Imagen 1 se observa el estado superficial de cinco muestras recubiertas mediante la técnica mencionada, que permitió verificar cómo la región recubierta permaneció protegida ante el ataque corrosivo del medio ambiente.

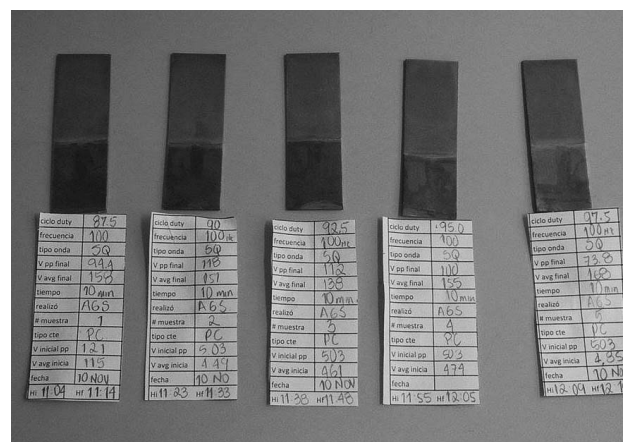


Imagen 1. Evolución natural del fenómeno de la corrosión y el efecto protector del recubrimiento depositado.

Fuente: Los Autores.

Conclusiones

- A bajas frecuencias de deposición, los recubrimientos muestran menores pendientes en la curva de polarización lineal. De esta forma los valores de velocidad de corrosión aumentan, indicando que los recubrimientos

tendrán mayor tendencia a entregar sus electrones al medio circundante de acuerdo con la reacción de oxidación.

- Un aumento en el valor de resistencia a la polarización lineal, refleja una menor velocidad de corrosión del recubrimiento. Esto concuerda con la indicación de que la técnica de deposición electrolítica mediante fuentes de corriente pulsante y favorece el refinamiento del tamaño de grano de los depósitos; el tamaño de grano del recubrimiento obtenido con una frecuencia de 100 Hz será menor que los obtenidos con valores de frecuencia más bajos.

- Independientemente de la técnica de deposición con corriente DC, la técnica de electrodeposición con corriente pulsada, permitió observar cambios en la velocidad de corrosión del recubrimiento depositado. El registro ordenado de estos cambios fisicoquímicos permite ajustar nuevos depósitos a condiciones ambientales específicas de acuerdo con las aplicaciones de perfiles, paneles y elementos para la industria automotriz.

Referencias

Bajat, Jelena B.; Miskovic-Stankovic, Vesna B.; Maksimovic, Miodrag D.; Drazic, Dagutin M. And Zec, Slavica.(2004). Electrochemical deposition and characterization of Zn-Fe alloys. Belgrade : Belgrado University. *J. Serb. Chem. Soc.* 69(10)807-815(2004),UDC 546.72-034.5:621.357:620.123.

Carcel, Alfonso.(1990). *Investigación de las características de las aleaciones Zn Ni, en función de las variables electrodeposición, obtenidas en baños de cloruros*

con altas densidades de corriente. Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Tesis Doctoral.

Chandrasekar, M. S. (2008). Pulse and pulse reverse plating--Conceptual advantages and applications. *Electrochimica Acta* 53(2008): 3313-3222.

Kruger, J. (2003). *Zinc Alloys: Corrosión.* En E. S. Technology, en Encyclopedia of Materials. Baltimore, Maryland USA: Johns Hopkins University.

Lodhi, Z.F.; Mol, J.M.C; Hovestad, A.; Terryn, H.; de Wit J.H.W. (2007). Electrodeposition of Zn-Co and Zn-Co-Fe alloys from acidic chloride electrolytes. *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 84-90, Netherlands Institute for Metals Research : Elsevier B.V.

Paunovic, Milan.(2010). *Fundamental Considerations.* En M. S. Paunovic, Modern Electroplating. John Wiley and Sonns, Inc.

Praveent, B. M. and Venkatesha, T. V.(2011). *New Brightener for Zn-Fe Alloy Plating from Sulphate Bath.* Copyright@.

Ravindra Bhide. (2008). *Quantifying the effects of mass transport on surface Roughness off cooper.* Utah: University of Utah.

Silveston, P.L. ; Hudgins, R. R. (2013). *Periodic Operation of Chemical Reactors.* Copyright @ Elsevier.