

INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE ELECTRODEPOSICIÓN EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS Sn-Ni

H. Jiménez¹, Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología en el Estado Bolívar
Venezuela (Fundacite Bolívar), Universidad Nororiental Privada Gran Mariscal de Ayacucho
Recibido marzo 30, 2011 – Aceptado agosto 2, 2011
<http://dx.doi.org/10.18566/puente.v5n2.a05>

Resumen— La presente investigación tiene como finalidad determinar la influencia tanto de la composición química del baño y la densidad de corriente en la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de estaño-níquel depositados sobre láminas de acero. El proceso de electrodeposición, fue realizado utilizando baños de cloruro-fluoruro y pirofosfato, obteniéndose los recubrimientos de estaño-níquel, que consiste de un compuesto intermetálico de fase simple de composición equiatómica SnNi, de aproximadamente 65 % en peso de estaño y 35 % en peso de níquel y que solo es posible mediante electrodeposición y por sputtering. El comportamiento electroquímico se evaluó por medio de la medición de los valores de resistencia a la polarización (R_p) con un potenciostato GAMRRY modelo DHC2 con el software de corrosión modelo 352. El intervalo de barrido fue de 10 mV con relación al potencial de corrosión (E_{corr}) y una velocidad de barrido de 0,5 mVs⁻¹. Las pruebas fueron realizadas con muestras de circulares con un área de 0,79 cm² en una solución ácida, que contiene 15 g/l de NaCl y 15 g/l de ácido cítrico. Con los valores obtenidos de la resistencia a la polarización fue posible calcular la densidad de corriente de corrosión usando la ecuación de Stern - Geary. La morfología y composición química de los recubrimientos y fue evaluada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplado a un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS).

Los resultados mostraron que los recubrimientos de estaño - níquel obtenido a partir del baño de cloruro-fluoruro presentan una mayor resistencia a la corrosión en comparación con los recubrimientos que se obtuvieron utilizando el baño de pirofosfato, independientemente del valor de la densidad de corriente empleada durante la deposición.

Palabras clave— Electrodeposición, Corrosión, Recubrimientos Electrolíticos, Estaño -Níquel.

Abstract— This research aims to determine the influence of both the chemical composition of the bath and current density on the corrosion resistance of the

coatings of tin-nickel deposited on steel sheets. The process of electroplating baths was performed using chloride-fluoride and pyrophosphate, obtaining the tin-nickel coating, which consists of a single intermetallic phase of equiatomic SnNi composition of about 65% by weight of tin and 35% in weight of nickel and it is only possible by electro deposition and sputtering. The electrochemical behavior was assessed by measuring the strength (R_p) polarization values with a potentiostat model GAMRRY DHC2 with corrosion software model 352. The scan interval was 10 mV relative to corrosion potential (E_{corr}) and a scan rate of 0.5 mVs⁻¹. The tests were performed with circular samples of 0.79 cm² area in an acid solution, containing 15 g / l NaCl and 15 g / l of citric acid. With the values obtained from the polarization resistance was possible to calculate the corrosion current density using the equation of Stern - Geary. The morphology and chemical composition of coatings and was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) attached to an Analyzer energy dispersive X-ray (EDS).

The results showed that the coatings of tin - nickel obtained from chloride-fluoride bath having a higher corrosion resistance compared with coatings that were obtained using pyrophosphate bath, regardless of the value of the current density used during deposition.

Keywords— Electro deposition, corrosion, electroplating, tin-nickel.

I. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de estaño - níquel son muy utilizados para diversas aplicaciones, tales como: sustitución del cromo en las industrias de la ingeniería, decoración y circuitos impresos, entre otros. El compuesto intermetálico de aproximadamente 65% de estaño y 35% de níquel, la aleación más atractiva por la combinación de propiedades que se le atribuyen una mejor apariencia, uniformidad estructural y una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión. Actualmente, sigue siendo motivo de estudio, orientándose investigaciones en la búsqueda de nuevas aleaciones para satisfacer necesidades específicas, destacándose la fabricación de electrodos para micro y nanobaterías con ión litio, así como en elementos de corte quirúrgico [1-5]. En la práctica los baños a

¹Humberto Jiménez, Ingeniero Metalúrgico, Magister y Doctorado en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Programa de Investigación en Materiales de Fundacite Bolívar. Universidad Nororiental Privada Gran Mariscal de Ayacucho. Puerto Ordaz, Estado Bolívar, Venezuela (correo e.: humbertoj.jimenez@gmail.com).

partir de los cuales se deposita la aleación, son soluciones electrolíticas cloruro – fluoruro y pirofosfato [6-9].

La presente investigación tiene como objetivo evaluar el efecto de los parámetros del tipo de baño electrolítico y de la densidad de corriente del proceso de electrodeposición en la resistencia a la corrosión de los electrodepósitos de Sn-Ni.

II. METODOLOGÍA

A. Materiales y Métodos

Las muestras seleccionadas del sustrato a recubrir que actuaron como cátodo, corresponden a láminas de acero calidad comercial SAE 1006 y como ánodo se utilizó láminas de níquel electrolítico de 99,9 % de pureza. Previo a la deposición electrolítica, el sustrato se sometió a una preparación superficial que consistió en una limpieza mecánica y química. Posteriormente se realizó la etapa de electrodeposición para la codeposición de estaño – níquel, a partir de soluciones electrolíticas de cloruro – fluoruro (CF) y pirofosfato (PF), cuyas especificaciones químicas se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente.

TABLA I
ESPECIFICACIONES DEL BAÑO DE CLORURO – FLUORURO

Reactivo	Concentración(g/l)
SnCl ₂ ·2H ₂ O	50
NiCl ₂ ·6H ₂ O	300
NH ₄ HF ₂	82,6
pH	2,0 – 2,5

TABLA II
ESPECIFICACIONES DEL BAÑO DE PIROFOSFATO

Reactivo	Concentración(g/l)
SnCl ₂ ·2H ₂ O	28,2
NiCl ₂ ·6H ₂ O	31,3
K ₄ P ₂ O ₇ ·3H ₂ O	192,2
Glicina	20
pH	7,5 - 8,5

Inicialmente, los recubrimientos se fabricaron en celda Hull, donde se determinó el intervalo óptimo de densidad de corriente y temperatura, teniendo en cuenta la interpretación estadística de la data en cuanto a la prueba de hipótesis realizada a los resultados obtenidos con ambos baños.

La segunda etapa consistió en la deposición en celda paralela, definidas las condiciones operativas más favorables en cuanto a la distancia ánodo – cátodo de 4,5 cm, intervalo de densidad de corriente (1,5 A/dm² – 2,5 A/dm²) y temperatura (60°C),

establecidos en función de los resultados de los ensayos realizados en celda Hull y que satisfacen la calidad de los recubrimientos obtenidos a partir de los baños electrolíticos utilizados. Se procedió a fabricar los recubrimientos en celda paralela para reproducir la zona óptima a fin de garantizar la codeposición de la aleación.

La resistencia a la corrosión del sistema sustrato–recubrimiento, se evaluó por las técnicas de resistencia a la polarización (Rp) y Tafel, acorde a la norma ASTM G-45 94, usando un potenciostato GAMRRY modelo DHC2 con el software de corrosión modelo 352. Se utilizaron como electrodo de referencia el electrodo de plata-cloruro de plata Ag/AgCl/KCl saturado y contraelectrodo de grafito. Para el ensayo, las muestras se montaron en un porta muestra especialmente diseñado para muestras planas, EGG K105. El intervalo de barrido fue de 10 mV relativo al potencial de corrosión (E_{corr}) y una velocidad de barrido de 0,5 mVs⁻¹. Los ensayos fueron realizados con muestras circulares con un área de 0,79cm² en una solución ácida, conteniendo 15 g/l de NaCl y 15 g/l de ácido cítrico. Con los valores obtenidos de la resistencia a la polarización, fue posible calcular la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) usando la ecuación de Stern – Geary (SHARIF, 1993) (ver ecuación 1).

$$I_{corr} = B/2,3 R_p \quad (1)$$

Dónde: $B = (\beta_a \cdot \beta_c) / (\beta_a + \beta_c)$, siendo β_a y β_c las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente.

Antes de iniciar el ensayo de resistencia a la polarización y Tafel, las muestras fueron sometidas a un periodo de estabilización del potencial de corrosión por una hora. Posteriormente, se realizó el ensayo de resistencia a la polarización con barrido de potencial desde – 0,20 V hasta + 0,20V con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) y con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s. La técnica de Tafel se realizó con un barrido de potencial desde – 0,25 V hasta + 0,25V con respecto al potencial de corrosión (E_{corr}) y también con una velocidad de barrido de 0,5 mV/s.

Para la evaluación microestructura, se procedió inicialmente a la preparación metalográfica de muestras representativas y se realizó la caracterización a secciones planares y transversales por microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX). Para ello, se utilizó un microscopio marca PHILIPS modelo XL 30 con un detector de

electrones retrodispersados (BSE) y un detector EDX de ventana liviana de berilio, modelo EDAX DL4.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En Tabla III y en las figuras 1-6, se reportan los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión de los sistemas recubrimiento-sustrato obtenidos mediante la electrodeposición de la aleación estaño-níquel a partir de soluciones electrolíticas de cloruro-fluoruro (CF) y pirofosfato (PF) sobre láminas de acero. La evaluación de la velocidad de corrosión fue realizada a partir de la determinación del potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) obtenidas de la curvas Tafel para cada sistema que principalmente se diferencian tomando en cuenta el baño electrolítico de procedencia (CF y PF) y la densidad de corriente (1,5 - 2,0 y 2,5 A/dm²) bajo las cuales se obtuvieron los electrodepósitos.

TABLA III
RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DE RESISTENCIA A LA
CORROSIÓN POR LAS TÉCNICAS DE RESISTENCIA A LA
POLARIZACIÓN Y TAFEL

Muestra	Parámetros Tafel (mV/Decada)		Potencial Corrosión E_{corr} (mV)	Densidad Corriente Corrosión I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Resistencia Polarización R_p (m Ω)	Velocidad Corrosión $v_p \times 10^7$
	Beta A	Beta C				
CF1.5	99,60	417,8	-676,0	0,064	345,75	195,9
CF2.0	73,20	641,7	-616,0	0,065	417,37	133,2
CF2.5	76,50	776,8	-632,0	0,067	454,76	91,8
PF1.5	97,50	185,2	-671,0	0,068	409,11	271,2
PF2.0	117,6	256,7	-653,0	0,069	507,36	191,2
PF2.5	142,2	357,3	-635,0	0,070	628,37	176,9
Sustrato	103,3	239,5	-603,0	0,072	437,97	295,6

En general, se observa el efecto beneficioso de la aplicación del recubrimiento al sustrato. Se nota como la velocidad de corrosión disminuye lo que implica que la resistencia a la corrosión aumenta en la medida que la densidad de corriente se incrementa (Fig. 6). Los valores de E_{corr} se hacen más positivos y los valores de I_{corr} disminuyen en la medida que aumenta la densidad de corriente. Dicho comportamiento es similar para los recubrimientos obtenidos a partir del baño CF (Fig. 1) y los del baño PF (Fig. 2), y esta mejora en la resistencia a la corrosión se explica debido a que el espesor del recubrimiento aumenta con el incremento de la densidad de corriente.

Si comparamos la resistencia a la corrosión para los sistemas CF con respecto a los sistemas PF (Fig. 2, 3, 4 y 5), observamos que los sistemas CF son más efectivos en cuanto a garantizar un recubrimiento

más resistente a la corrosión comparados con los PF, tomando en cuenta los valores del potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente (I_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}).

La estructura irregular y heterogénea de los recubrimientos PF permite la existencia de grietas conectadas desde la superficie del recubrimiento al sustrato, incrementando así la probabilidad del contacto del medio externo con el sustrato acelerando la degradación de éste y del recubrimiento. Es importante destacar que el tipo de recubrimiento evaluado en esta investigación es una aleación estaño - níquel, y por lo tanto se comporta de manera catódica respecto al sustrato de acero (ánodo), siendo el proceso de transferencia de carga en la interfase electrolito / sustrato quien controla principalmente la velocidad de corrosión. Una fuerte limitación de estos recubrimientos es que deben tener la menor cantidad de grietas y porosidad posible, ya que ellos protegen al sustrato básicamente porque lo aíslan del ambiente. Indudablemente en los recubrimientos PF, la microestructura nos indica la presencia de grietas interconectadas en forma de red (Fig. 8) y además para este tipo de sistema el recubrimiento posee un menor espesor (ver tabla 4) y una mayor heterogeneidad comparado con los sistemas obtenidos a partir del baño de CF (Fig. 7).

TABLA IV
ESPESORES DE LOS RECUBRIMIENTOS PARA LOS SISTEMAS CF
Y PF CON SUS RESPECTIVAS DENSIDADES DE CORRIENTE

Recubrimiento	Espesor (μm)
CF1.5	10,68
CF2.0	12,72
CF2.5	17,70
PF1.5	3,19
PF2.0	5,09
PF2.5	6,98

Por lo tanto para los sistemas de PF existe una mayor posibilidad de que el medio corrosivo alcance el sustrato de acero y se genere en dicho sustrato, corrosión de tipo hendidura o por pila de aireación diferencial y corrosión galvánica, dejando el recubrimiento de cumplir su función protectora.

En la Fig. 9, se reporta el espectro de EDX obtenido en los recubrimientos de Sn-Ni, donde se evidencia que la composición del recubrimiento se corresponde con la del compuesto intermetálico deseado de aproximadamente 65% de estaño y

35% de níquel y que es representativo de la composición de los recubrimientos obtenidos por ambos tipos de baños electrolíticos.

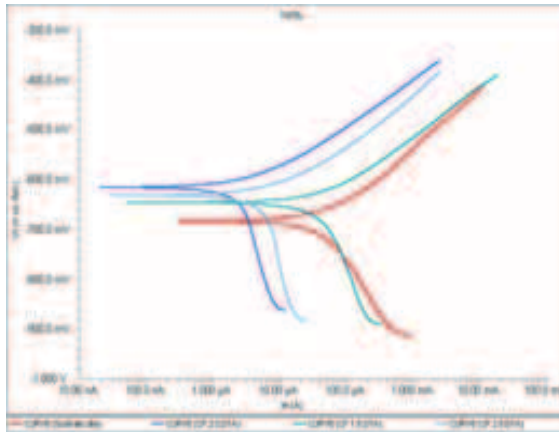


Fig. 1. Comparación de las curvas polarización Tafel obtenidas en muestras recubiertas con el baño cloruro - Fluoruro a diferentes densidades de corriente y el sustrato

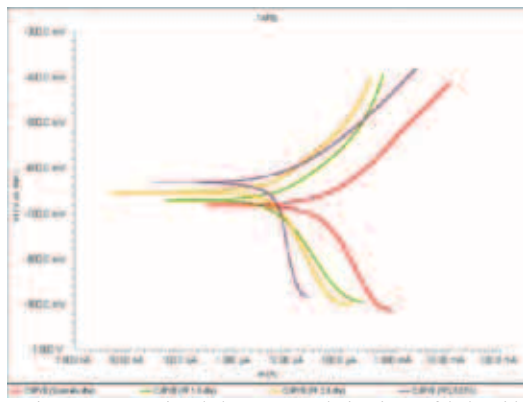


Fig. 2. Comparación de las curvas polarización Tafel obtenidas en muestras recubiertas con el baño pirofosfato a diferentes densidades de corriente y el sustrato

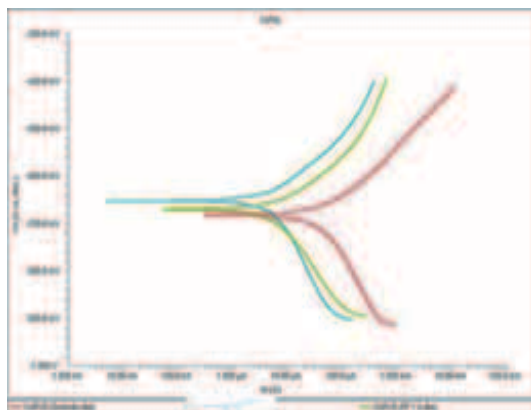


Fig. 3. Comparación curvas polarización Tafel obtenidas en muestras recubiertas CF y PF a 1,5 A/dm² y Substrato

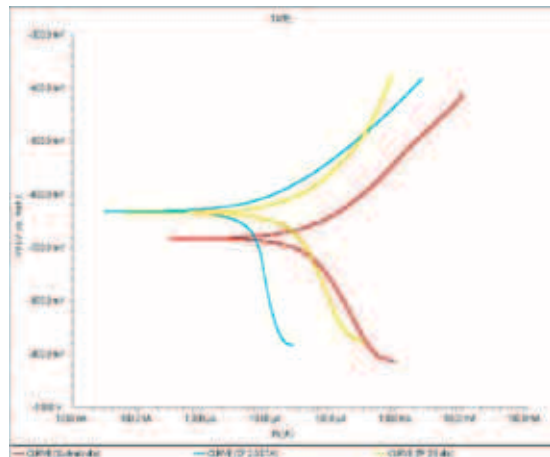


Fig. 4. Comparación curvas polarización Tafel obtenidas en muestras recubiertas CF y PF a 2,0 A/dm² y Substrato

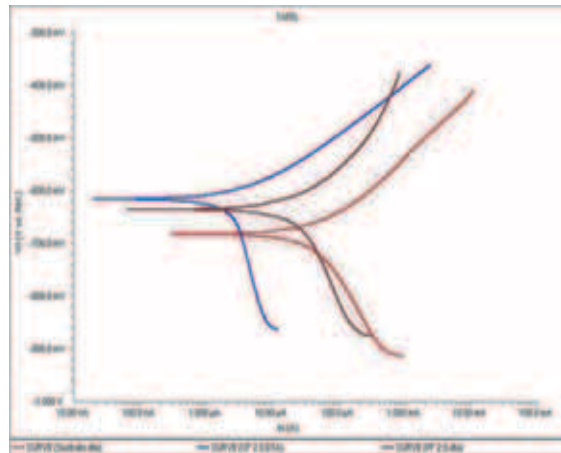


Fig. 5. Comparación curvas polarización Tafel obtenidas en muestras recubiertas CF y PF a 2,5 A/dm²

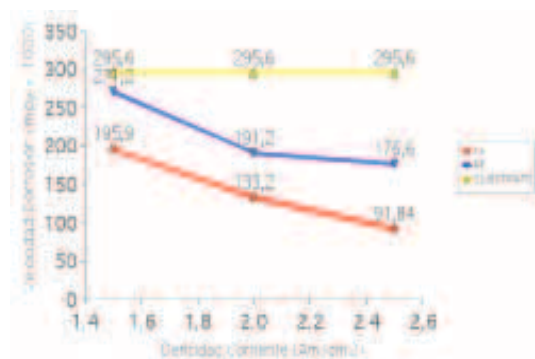


Fig. 6. Influencia de la densidad de corriente en la velocidad de corrosión de los recubrimientos Sn-Ni y su comparación con la del sustrato

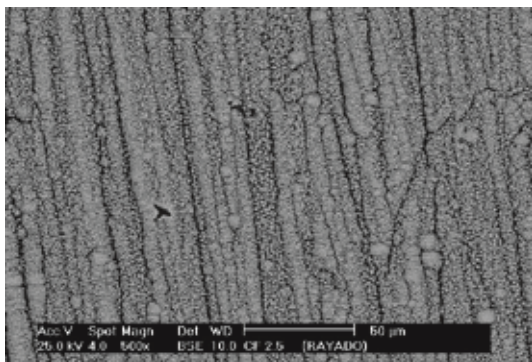


Fig. 7. Micrografía electrónica superficial de los recubrimientos Sn-Ni (CF), depositados a 2,5 A/dm²

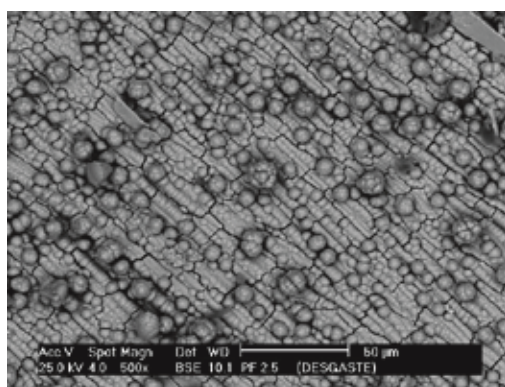


Fig. 8. Micrografía electrónica superficial de los recubrimientos Sn-Ni (PF), depositados a 2,5 A/dm²

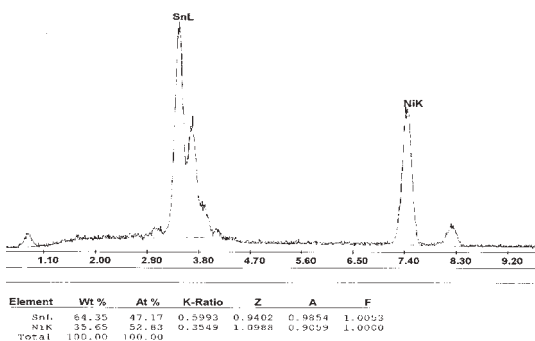


Fig. 9. Espectro de EDX obtenido en los recubrimientos de Sn-Ni

IV. CONCLUSIONES

A partir de los baños electrolíticos de cloruro – fluoruro y pirofosfato pueden codepositarse recubrimientos de estaño – níquel con la composición química correspondiente al compuesto intermetálico, de 65% Sn y 35% Ni.

La aplicación de los recubrimientos de Sn - Ni es beneficioso para el sustrato de acero ya que garantizan una mayor resistencia a la corrosión, debido a la disminución de la velocidad de corrosión.

Los recubrimientos de Sn-Ni, procedentes del baño CF presentan una mayor resistencia a la corrosión, debido a que su microestructura es más idónea, mientras que los recubrimientos PF son más heterogéneos, de menor espesor y se caracterizan por la existencia de una grietas conectadas desde la superficie del recubrimiento al sustrato, incrementando así la probabilidad del contacto del medio externo con el sustrato acelerando la degradación del sistema.

Tradicionalmente, la aleación estaño-níquel se ha venido utilizando en la sustitución del cromo en las industrias de la ingeniería, decoración y circuitos impresos, y en la actualidad en la fabricación de electrodos para micro y nanobaterías con ión litio, así como en elementos de corte quirúrgico.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Fundación para el Desarrollo de la Ciencia y a Tecnología en el Estado Bolívar, por financiarme el proyecto de investigación titulado “Electrodeposición y Caracterización de Recubrimientos Electrolíticos de Sn-Ni” y al Centro de Corrosión y Biomateriales de la Universidad Experimental Politécnica “Antonio José de Sucre” por apoyo en la evaluación de la resistencia a la corrosión.

REFERENCIAS

- [1] Xianhua Hou, Shejun Hu, Wei Peng, Zhiwen Zhang and Qiang Ru., study of lithium storage properties of the Sn-Ni alloys prepared by magnetic sputtering technology, *Acta Metall*, Vol. 23, N° 5, pp 363-369, October 2010.
- [2] Vassilev G.P., Lilova K.I. And Gachon J.C., Phase diagram investigations of the Ni-Sn-Bi system, *Journal of alloys and Compounds*, Volumen 469, February 2009, pages 264-269.
- [3] Sang W., Koji K., Hirokazu, Masato K., and Kiyoshi K., Three-dimensionally ordered macroporous Ni-Sn anode for lithium batteries, *Journal of Power*, Volumen 189, April 2009, pages 726-729.
- [4] Jiménez H., Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de estaño – níquel sobre láminas de acero, UCV, 2005, p.168-171.
- [5] Hitomi M., Tomohide S., Tokihiko Y., Toshiyuki M., and Tetsuya O., Electrodeposited Sn - Ni Alloy Film as a High Capacity Anode Material for Lithium – Ion Secondary Batteries, *Electrochemical and Solid State*, Volumen 6, August 2003, pages A218-A220.
- [6] ASTM B605a, standard Specification for electrodeposited coatings of Tin – Nickel alloy, 2009.
- [7] Metal Finishing Guidebook and Directory (MFGD), 2002.
- [8] Metal Finishing and metal Finishing service ISO 9001: 2008.
- [9] Karen Druker. Surgical cutting instrument with tin – nickel alloy coating as an elongate bearing surface, Patent Number 5.324.301, June 1994.

BIOGRAFÍA



Humberto Jiménez, Ingeniero Metalúrgico con Maestría y Doctorado en Metalurgia y Ciencia de los Materiales. Coordinador del Programa de Investigación en Materiales de Fundacite Bolívar y Docente en la Escuela de ingeniería de la Universidad Nororiental Privada Gran Mariscal de Ayacucho, Investigador en el área de Metalurgia Física e Ingeniería de Superficie.