

DETERMINACION DE ESPESOR Y UNIFORMIDAD
DE CUBIERTAS METALICAS *

Dr. Vicente Vetere **

Lic. María Inés Florit

SERIE II, Nº 326

- * Trabajo realizado con subsidio del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).
- ** Jefe de Sección del LEMIT y Responsable del Area Estudios Electroquímicos Aplicados a Problemas de Corrosión y Anticorrosión del CIDEPINT.

INTRODUCCION

Dentro de los ensayos que se realizan para evaluar la aptitud de una cubierta metálica, las determinaciones de espesor y de uniformidad, son de gran importancia, pues de esos factores depende, en gran medida, la eficiencia protectora del recubrimiento.

Las dos informaciones se complementan, pues si bien es cierto que la protección es proporcional al espesor de la cubierta, ésto es válido para una distribución uniforme. En caso contrario, habría que considerar como efectivo el espesor mínimo. El concepto de uniformidad incluye no sólo la constancia en el espesor, sino también la porosidad del recubrimiento, aspecto que puede ser crítico en los casos de recubrimientos más nobles que el metal de base.

Las técnicas empleadas para determinar el espesor y la uniformidad son de la más variada índole, y de aplicación más o menos limitada, con resultados, en muchos casos, no muy precisos (1).

En este trabajo se pretende sistematizar una serie de ensayos para permitir la obtención de resultados confiables para todos los sistemas posibles.

Se describirá en la primera parte todo lo relativo a determinación de espesores, y en la segunda la determinación de uniformidad.

I. DETERMINACION DE ESPESOR POR CULOMBIMETRIA

La determinación del espesor de una cubierta metálica mediante la técnica culobimétrica es conocida y se utiliza para algunos tipos de recubrimientos.

Se fundamenta en la disolución anódica a densidad de

corriente constante y en la medición del tiempo que transcurre hasta que se produce el salto de potencial.

Este tiempo, junto con la corriente empleada y mediante la aplicación de las leyes de Faraday nos permite calcular la masa disuelta y ésta, referida a la superficie del electrodo, nos proporciona el valor del espesor de la cubierta.

El salto de potencial antes mencionado se debe a que se forman por lo menos dos electrodos diferentes. Uno es el constituido por el metal del recubrimiento en el electrolito y el otro por el metal de base en el electrolito.

Hay que considerar también los potenciales originados por las soluciones sólidas recubrimiento-metal de base en el electrolito.

Lo expuesto permite deducir algunos de los requisitos imprescindibles para que sea posible la aplicación de las técnicas coulombimétricas. Ellos son:

a) La reacción electroquímica de disolución debe ser perfectamente conocida y no deben ocurrir reacciones simultáneas. Esto implica que la reacción de disolución debe producirse con el 100 % de eficiencia.

b) La disolución debe producirse de manera uniforme en toda el área del electrodo, sin ataques localizados en profundidad ("pitting").

c) En las condiciones de trabajo, no deben existir riesgos de pasivación del recubrimiento por efecto del medio o de la densidad de corriente.

d) Es necesario que el salto de potencial sea lo más amplio posible, o por lo menos suficientemente apreciable.

Además de estas condiciones generales deben cumplirse otros requisitos que son particulares de cada caso.

En vista de la serie de factores que deben ser considerados, y de que no existe una forma sistemática simple de evaluarlos, es que estas técnicas coulombimétricas no se han difundido con amplitud, a pesar de ser más adecuadas que técnicas de otra índole.

Los aspectos fundamentales de esta parte del trabajo son dos. Por una parte se proyecta un sistema general y simple para deducir en qué condiciones es posible la determinación culombimétrica de la densidad en cualquier tipo de recubrimiento metálico. Por otra, se diseña una celda que se puede emplear aun en piezas de geometría complicada.

Como ejemplos de aplicación se trabajará sobre piezas niqueladas y sobre piezas cincadas.

El trabajo se planteó de manera de proceder, sucesivamente, a la obtención de piezas de hierro niquelado y de hierro cincado; de establecer un sistema general para la determinación de las condiciones de trabajo mediante las técnicas culombimétricas; de seleccionar una técnica culombimétrica para cincado y niquelado, y, finalmente, idear la celda de trabajo.

Obtención de piezas de hierro niquelado

a) Decapado

Sobre las probetas de hierro se practicó un tratamiento de decapado y pulido electrolítico (2). El baño utilizado es de la siguiente composición:

PO_4H_3	67 %
SO_4H_2	20 %
CrO_3	4 %
H_2O	9 %

Las condiciones de funcionamiento son las siguientes: densidad de corriente, 10 A/dm²; temperatura, 50°C; tiempo, 20 minutos.

b) Niquelado

Las piezas de hierro niquelado se obtienen mediante un baño alcalino de níquel $Ni(NH_3)_2^{++}$ de pH 10 y con una concentración níquel de 60 g/l.

El depósito se obtiene trabajando durante 10 minutos con una densidad de corriente de 2 mA/cm² y luego, durante 30 minutos, con densidad de corriente de 0,02 A/cm².

Obtención de piezas de hierro cincado

Luego de someter las probetas de hierro al mismo trabajo de decapado y pulido electrolítico indicado, se realiza el recubrimiento de cinc.

Se utiliza un baño de sulfato de cinc de 300 g/l, y el depósito se logra con una densidad de corriente de 1 mA/cm² durante 10 minutos, y luego durante 30 minutos con 0,05 A/cm².

Sistema general para la determinación de las condiciones de trabajo en las técnicas culombimétricas.

Se realiza una voltametría desde -500 mV a +1500 mV, con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS), registrando el gráfico potencial-corriente (en caminos de potenciales crecientes y decrecientes) para el metal del recubrimiento y para el metal de base en distintos electrolitos.

De las curvas resultantes se pueden deducir la factibilidad y las condiciones óptimas para la técnica de trabajo.

Como ejemplo se dan las voltametrías de una cubierta de níquel sobre una base de acero.

Se realizan curvas potenciocinéticas con las siguientes probetas: un ánodo de acero base, un ánodo de níquel puro y un ánodo de hierro niquelado.

La celda utilizada se indica en la figura 1. El equipo empleado en las medidas es un Electroscan 30.

Las condiciones de trabajo son las siguientes:

Voltaje inicial = -500 mV vs ECS.

Voltaje de barrido = +2000 mV.

Sensibilidad = 70 mA.

Velocidad de barrido = 1,2 pulgadas/minuto.

Los medios electrolíticos ensayados son: EDTA 0,05 M; ácido perclórico 1 M y cianuro de potasio al 10 %.

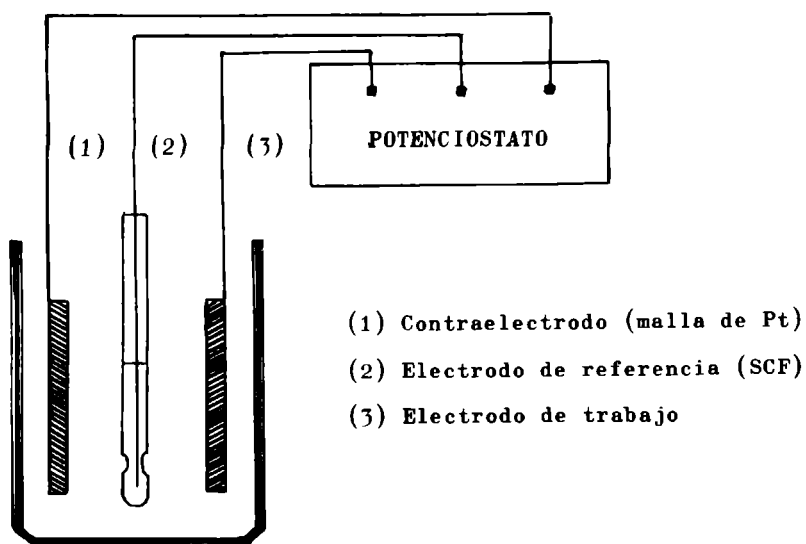


Figura 1

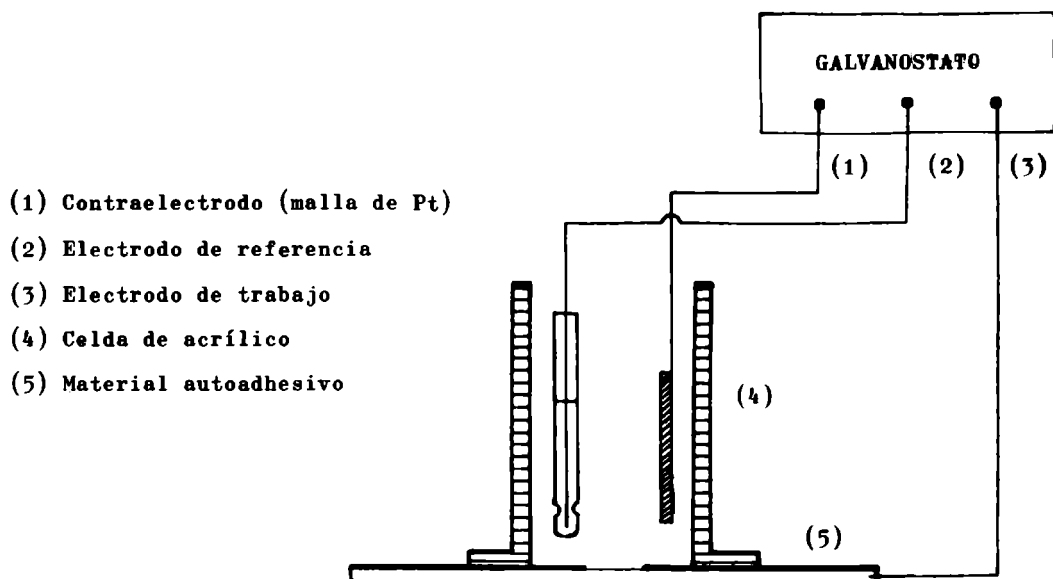


Figura 2

Criterio de selección de las condiciones de trabajo para la disolución anódica.

a) Electrolito EDTA 0,05 M: en el gráfico I se ve que el níquel no se disuelve en ese medio, pues la curva evidencia un pasaje de corriente sólo en la zona de potenciales que corresponden al desprendimiento de oxígeno.

b) Electrolito HClO_4 1 M: el gráfico II muestra que el electrodo de níquel presenta, en el camino de potenciales crecientes, un pico de corriente a 0 mV vs ECS y luego se produce una pasividad que se mantiene hasta la descarga de oxígeno. En el retorno no se manifiesta el pico de corriente, con lo cual se concluye que el ánodo de níquel se pasiva irreversiblemente en este medio. Colocando el electrodo en el potencial del pico de corriente, ésta disminuye rápidamente. De lo expuesto, se deduce que este electrolito tampoco es apto para la disolución anódica del níquel.

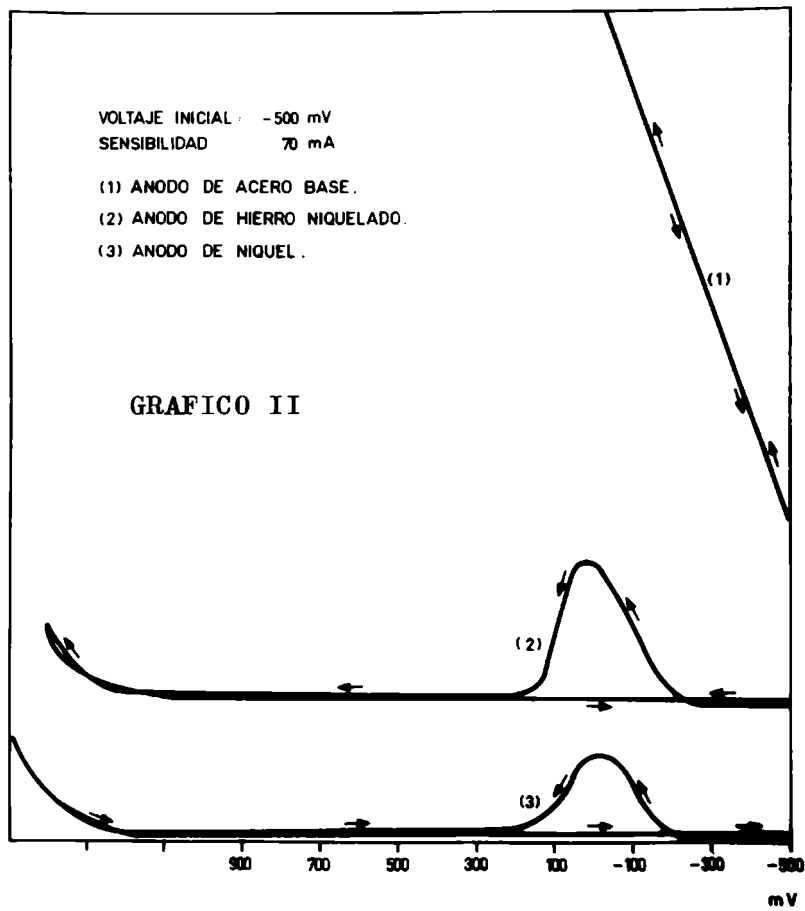
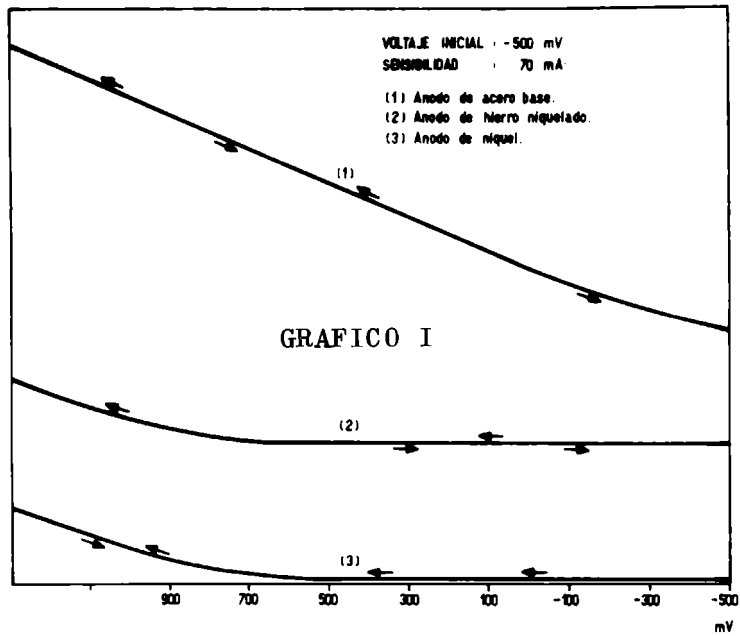
c) Electrolito CNK al 10 %: el gráfico III evidencia un pico reversible de corriente a -450 mV vs ECS, lo que indica, como ha sido comprobado experimentalmente, que en esa zona de potencial es posible la disolución anódica del níquel.

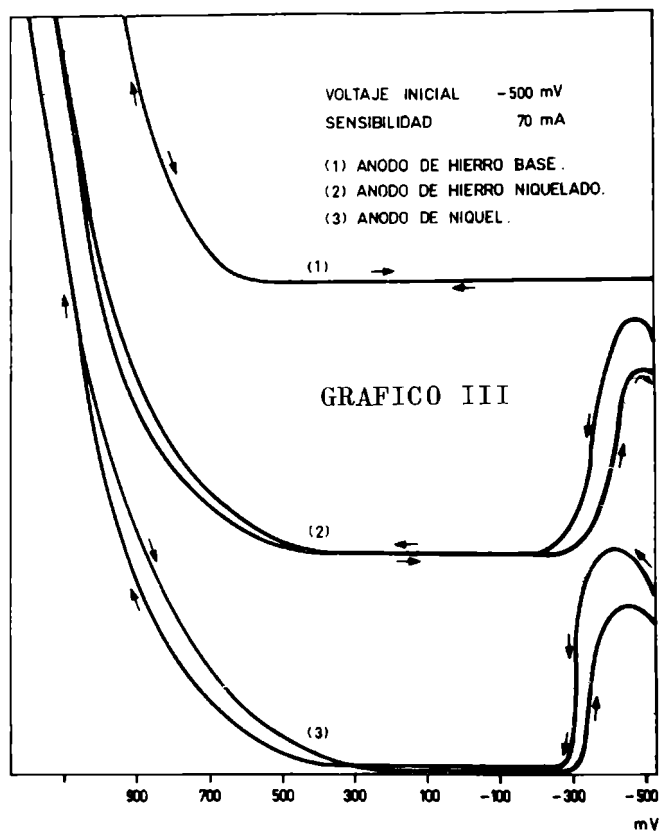
El pico de corriente es de 18,5 mA para una sección igual a 1,32 cm². Esto implica que la disolución anódica del níquel puede efectuarse, en este medio, con una densidad de corriente máxima igual a 14 mA/cm², sin que ocurra simultáneamente la reacción de oxidación del agua.

Como se deduce del gráfico potenciocinético del acero, el potencial que corresponde a tal densidad de corriente, es igual a +860 mV, con lo cual se puede estimar que el salto de potencial corresponderá aproximadamente a 1300 mV. Este salto es considerablemente amplio, ya que una variación de potencial de 300 mV puede ser suficiente.

Por otra parte, la observación de la probeta indica que el ataque es uniforme, no presentando zonas de "pitting". Con esto se concluye que en cianuro de potasio en concentración 10 % y con una densidad de corriente de 14 mA/cm², es posible determinar la cantidad de masa por unidad de superficie para cubiertas de níquel sobre acero, mediante una técnica coulombimétrica, puesto que se satisfacen los requisitos mencionados anteriormente.

El método ejemplificado es simple y completamente general. Se lo propone como sistema de selección de las condiciones de trabajo para las técnicas coulombimétricas.





Técnica culombimétrica para niquelado y cincado

La celda de trabajo se indica en la figura 2. También en este caso se empleó el Electroscan 30.

Para la cubierta de níquel se emplearon las siguientes condiciones de trabajo:

Medio: CNK al 10 %
 Area: 1,32 cm²
 Corriente: 10 mA
 Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²
 Sensibilidad: 2 800 mV
 Velocidad de barrido: 0,6 pulgadas/minutos

Para la cubierta de cinc se utilizaron las siguientes:

Medio: ClNH₄ - NH₄OH (1 M : 1 M)
 Corriente: 100 mA
 Area: 1,32 cm²
 Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²
 Sensibilidad: 2 800 mV
 Velocidad de barrido: 0,6 pulgadas/minuto

Los gráficos IV y V representan las curvas galvanostáticas para las cubiertas de níquel y de cinc, sobre base de acero.

La celda que se utiliza para realizar determinaciones de la densidad de cubiertas metálicas en piezas de geometría irregular, es la indicada en la figura 2, pudiéndose adecuar la misma a las dimensiones de la pieza.

Resultados

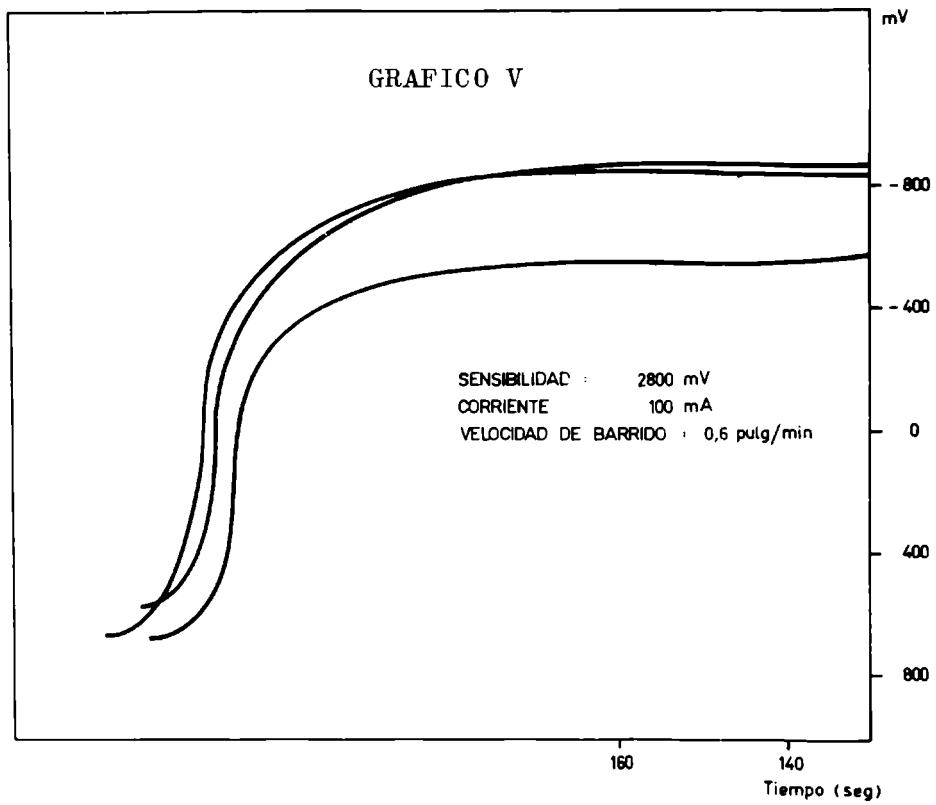
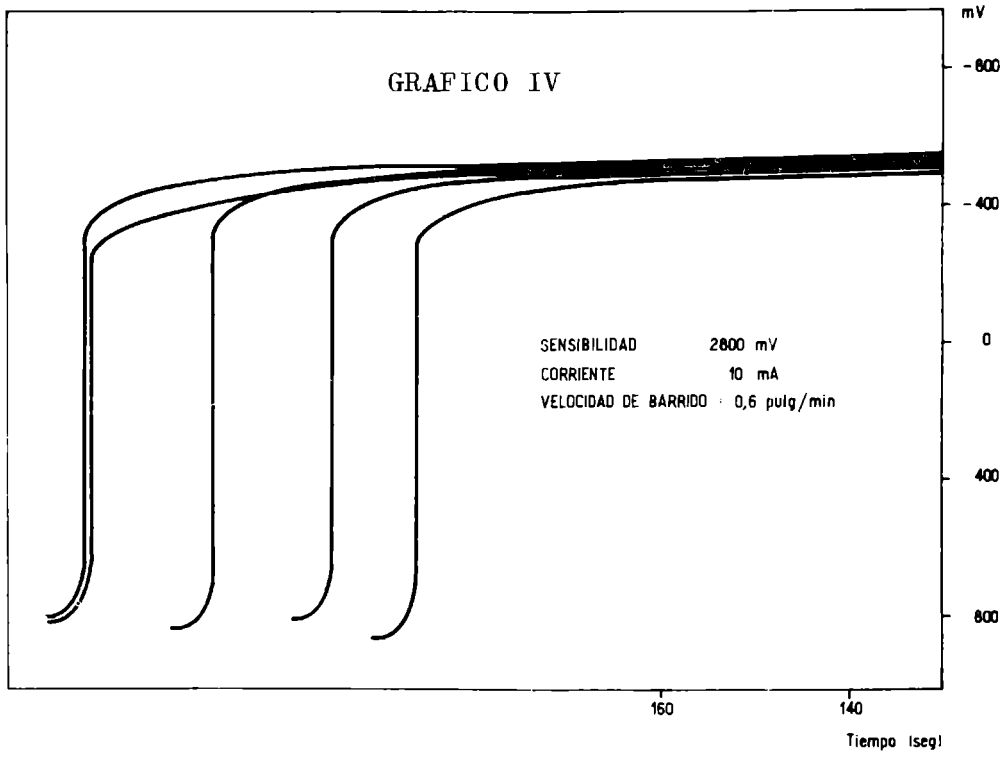
Los resultados obtenidos para la cantidad de masa por unidad de superficie para las cubiertas de níquel, se informan en las tablas I, II, III y IV. Los correspondientes a la densidad de las cubiertas de cinc se presentan en las tablas V, VI y VII.

Los resultados, demuestran la confiabilidad que merecen los métodos culombimétricos para la determinación de espesor de cubiertas metálicas, no sólo en lo referente a exactitud sino también en cuanto a selectividad. Esta, como queda demostrado en el trabajo, se puede mejorar marcadamente eligiendo en forma adecuada las condiciones de trabajo.

Por el diseño de un tipo de celda adaptable a las superficies más variadas, tanto en geometría como en tamaño, que no necesita destrucción de la pieza, y por el desarrollo de una metodología simple para encontrar las condiciones óptimas de trabajo, resulta ahora posible pensar en aplicar las técnicas culombimétricas a sistemas de normalización o de control de rutina, en el lugar de trabajo, ya sea de piezas o de equipos de la más variada índole.

II. DETERMINACION DE LA UNIFORMIDAD DEL RECUBRIMIENTO

Como ya se ha indicado, esta determinación resulta útil para conocer el grado de protección que brinda la cubierta al metal base, ya que esta información no puede obtenerse exclu-



sivamente de los valores de espesor.

Por este motivo se ha desarrollado una serie de ensayos tendientes a evaluar la uniformidad de la cubierta protectora. Como ninguno de ellos resulta lo suficientemente seguro como para permitir la obtención de valores cuantitativos, reproducibles y comparables, se pensó en una técnica donde se somete la probeta a disolución anódica, y posteriormente se determina por métodos químicos la cantidad de metal base disuelto. Esta cantidad resulta una medida simple y directa para evaluar la eficiencia de protección del recubrimiento.

Este sistema utilizado se fundamenta en la aplicación de una corriente anódica a la cubierta en ensayo y en la determinación, por vía química, del hierro disuelto a través de los poros del recubrimiento. De esta manera la concentración de hierro en la solución es una medida representativa de la porosidad de la cubierta.

Se introduce así el concepto de "porosidad efectiva", que definiremos como la porosidad mínima, para la cual deja de ser efectiva una cubierta metálica. Esto es de fundamental importancia para los recubrimientos anódicos, caso de la cubierta de cinc, donde el hierro está protegido catódicamente por el recubrimiento.

Parte experimental

La cantidad de hierro disuelto, es proporcional a la porosidad de la cubierta, a la densidad de corriente anódica aplicada al electrodo de trabajo y al medio en el que está sumergido.

Considerando las densidades de corriente, seleccionadas en los puntos anteriores, para la disolución de las cubiertas de cinc y de níquel respectivamente, se eligieron ahora, densidades de corriente que corresponden a 10 %, 25 % y 50 % del valor de disolución total. Se trabajó con sulfato de sodio 0,5 M como electrolito soporte, a pH 7 y luego con sulfato de sodio 0,5 M a pH 2. El hierro en solución, luego de aplicar corriente anódica a las probetas, fue determinado por la técnica colorimétrica con (SCN)K.

Se trabajó con probetas en estado normal y también con probetas dañadas por medios físicos, en las cuales el hierro base quedaba al descubierto en una parte de la superficie.

Resultados

Se obtuvieron los resultados que se indican en las tablas VIII y IX, y que son promedios de cuatro series de determinaciones.

Los resultados de dichos ensayos, realizados para evaluar la porosidad de la cubierta metálica a través de la determinación del metal base disuelto por efecto de una corriente anódica, son lo suficientemente alentadores como para pensar que, estableciendo para cada situación cubierta/metal de base, las condiciones óptimas de corriente y medio, se puede lograr un sistema de evaluación cuantitativo de la "porosidad efectiva", es decir aquella porosidad en la cual el metal de base no está protegido.

Esto queda claramente evidenciado en las diferencias que se observan en la cantidad de hierro disuelto determinado en el caso de las probetas recubiertas de níquel y de las recubiertas de cinc.

CONCLUSIONES

1. Se describe una sistemática original para fijar las condiciones necesarias para determinar la densidad de cubiertas metálicas.

2. Se diseña una celda sencilla, útil para probetas de geometría simple y también para aquellas de geometría complicada o irregular.

3. Los datos obtenidos para los casos ensayados (cubiertas de níquel y de cinc, sobre base acero), son satisfactorios en cuanto a reproductibilidad y exactitud, razón por la cual se propone la adopción de este método, para determinaciones de

densidad de masa en recubrimientos de níquel y de cinc.

4. La sistemática ideada para determinar la uniformidad de una cubierta metálica, resulta ser un método sencillo y muy adecuado para tal fin. Puede aplicarse también, en este tipo de ensayos, la celda para las piezas de geometría complicada o irregular.

5. Comparando los resultados de los ensayos de disolución anódica, se ve que el tenor de hierro disuelto es mayor en medio ácido, para igual porcentaje de corriente.

Es evidente, por lo tanto, que la acidez facilita el ataque localizado, a través de los poros. Con ésto, se concluye que el método es más sensible en medio ácido.

BIBLIOGRAFIA

1. Tödt, Fritz - Corrosión y Protección. Aguilar. Madrid, 1959.
2. Machu, Willi - Galvanometría Moderna. Aguilar. Madrid, 1959.
3. Bermejo Martínez y Prieto Bousa - Aplicación del AEDT y similares. Imprenta del Seminario Conciliar. Santiago de Compostela, 1960.

T A B L A IPROBETA N° 1

Masa de níquel: 3,0 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 260	2,9
2	1 290	3,0
3	1 380	3,2
4	1 500	3,4

Estimación de errores

Ni: 3,0 mg/cm²

Valor promedio: 3,1 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 6 %

Exactitud relativa: 7 %

T A B L A II

PROBETA Nº 2

Masa de níquel: 4,9 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 500	4,6
2	1 590	4,8
3	1 720	5,2

Estimación de errores

Ni: 4,9 mg/cm²

Valor promedio: 4,9 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 5 %

Exactitud relativa: 5 %

T A B L A III
PROBETA N° 2

Masa de níquel: 5,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 808	5,5
2	1 720	5,2
3	1 811	5,5
4	1 590	5,8

Estimación de errores

Ni: 5,1 mg/cm²

Valor promedio: 5,2 ± 0,2 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 4 %

Exactitud relativa: 5 %

T A B L A IV

PROBETA Nº 4

Masa de níquel: 3,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 7,57 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Ni (mg/cm ²)
1	1 022	3,1
2	1 025	3,1
3	980	3,0
4	947	2,9

Estimación de errores

Ni: 3,1 mg/cm²

Valor promedio: 3,0 ± 0,1 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 3 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A V

PROBETA N° 1

Masa de cinc: 21,0 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	760	20,8
2	730	20,0
3	755	20,7
4	760	20,8
5	785	21,5
6	820	22,5

Estimación de errores

Zn: 21,0 mg/cm²

Valor promedio: 21,1 ± 0,6 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 3 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A VI

PROBETA N° 2

Masa de cinc: 21,2 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	755	20,7
2	785	21,5
3	760	20,8
4	785	21,5

Estimación de errores

Zn: 21,2 mg/cm²

Valor promedio: 21,1 ± 0,4 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 2 %

Exactitud relativa: 2 %

T A B L A VII

PROBETA N° 3

Masa de cinc: 21,1 mg/cm² (dato obtenido por vía química)

Densidad de corriente: 75,75 mA/cm²

Determinación	Tiempo (seg)	Masa de Zn (mg/cm ²)
1	730	20,0
2	760	20,8
3	820	22,5
4	755	20,7
5	760	20,8

Estimación de errores

Zn: 21,2 mg/cm²

Valor promedio: 20,9 ± 0,6 mg/cm²

Reproductibilidad relativa: 3 %

Exactitud relativa: 4 %

T A B L A VIII

CUBIERTA DE NIQUEL

Probeta Nº	Fracción de corriente %	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 7	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 2	Tipo de probeta
1	10	1,5	30,3	normal
2	25	3,4	40,9	normal
3	50	4,2	48,5	normal
4	10	1,5	55,5	dañada
5	25	3,4	65,2	dañada
6	50	6,0	72,7	dañada

Area del electrodo de trabajo: 1,32 cm

Electrolito: Na₂SO₄ 0,5 M

Corriente: 10 mA

Tiempo promedio de disolución total: 1 500 seg

Los ensayos con soluciones de Na₂SO₄ 0,5 M se realizaron a pH = 7 y a pH = 2

T A B L A IXCUBIERTA DE CINCO

Próbata Nº	Fracción de corriente %	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 7	Fe determinado mg/100 cm ² pH = 2	Tipo de próbata
1	10	-	-	normal
2	25	-	-	normal
3	50	-	-	normal
4	10	-	-	dañada
5	25	-	-	dañada
6	50	1,2	1,2	dañada

Area del electrodo de trabajo: 1,32 cm²

Electrolito: Na₂SO₄ 0,5 M

Corriente: 100 mA

Tiempo promedio de disolución total: 760 seg

Los ensayos se realizaron con el electrolito a pH = 7 y a pH = 2

Nota.- A partir de los datos obtenidos se puede comprobar el efecto de protección catódica que ejerce la cubierta de cinc, sobre la base de hierro.