

## VIII LATINCORR 2012 (MAT- 002- LAT)

### ADITIVOS EN BAÑOS DE CINCADO ALCALINO LIBRES DE CIANURO: SU INFLUENCIA SOBRE RESISTENCIA A LA CORROSION DE LOS DEPOSITOS

Walter Egli<sup>a</sup> y Gastón Guzman

CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas. (CICPBA-CONICET-CCT La Plata). La Plata, Buenos Aires, Argentina.

a) e-mail: [anelpire3@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire3@cidepint.gov.ar)

#### RESUMEN

Uno de los procesos de cincado electrolítico más eficiente y más utilizado en las últimas décadas ha sido el cincado alcalino basado en cianuro. Debido a los conocidos problemas ecológicos y toxicológicos del este anión se ha invertido mucho esfuerzo en el desarrollo de alternativas de menor impacto ambiental, libres de cianuro.

Se han logrado resultados muy interesantes en cuanto a brillo, dureza, estructura cristalográfica y apariencia de los depósitos obtenidos con las formulaciones libres de cianuro tanto en investigación básica como en procesos industriales.

En general estos procesos utilizan un abrillantador (usualmente llamado nivelador de tipo 1) y un nivelador (también llamado nivelador de tipo 2) a los cuales se les atribuyen propiedades diferentes y en forma conjunta modifican las propiedades de los depósitos [1]. En términos generales los abrillantadores son moléculas orgánicas con grupos funcionales que se adsorben sobre la superficie del electrodo y los niveladores usualmente son polímeros en los que se repite un grupo funcional pequeño. En la industria existen numerosas formulaciones, las cuales son mezclas complejas de difícil interpretación cuando se realizan estudios básicos o sistemáticos [2, 3]. Es conocido además que algunos de estos aditivos modifican notablemente las propiedades de los depósitos generando en algunas aplicaciones particulares problemas funcionales que deben ser compensados con mayor espesor de recubrimiento o con tratamientos adicionales posteriores al cincado. En el presente trabajo se estudió la influencia de la concentración y el tamaño molecular de una familia de aditivos sobre la morfología cristalina y algunas propiedades funcionales de recubrimientos de cinc sobre tubos de acero de bajo carbono.

#### INTRODUCCION

La mayoría de los desarrollos de aditivos para el depósito electrolítico de metales han sido realizados en forma empírica y se han generado numerosas patentes que protegen las composiciones fundamentales de los mismos. Esto dificulta en muchos casos el estudio sistemático de la influencia que tienen los parámetros fundamentales de estos componentes de los electrolitos sobre las propiedades de los recubrimientos. Para evitar los problemas asociados a la complejidad de las formulaciones comerciales industriales se realizó la síntesis de una familia de abrillantadores y se seleccionaron tres polietilenglicoles (PEGs) como niveladores. En ambos casos se consideraron pesos moleculares crecientes para poder evaluar en forma sistemática como, el tamaño de las moléculas de ambos tipos de aditivos, afectan las propiedades de los depósitos. En general la información disponible sobre la mecanística de la

interacción entre los aditivos orgánicos para el electrodepósito de metales y las propiedades de los depósitos suelen ser de carácter fundamental y en condiciones de laboratorio algo alejadas de la realidad industrial. En este trabajo se diseñó y construyó un sistema de depósito electrolítico de cinc sobre tubos industriales de acero de bajo carbono que reproduce fielmente las condiciones del proceso real. De este modo fue posible estudiar la influencia del tamaño de las moléculas de aditivos abrillantadores y niveladores sobre la calidad de los depósitos electrolíticos de cinc en medio alcalino libre de cianuros en condiciones que reproducen un ambiente industrial.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron estudios voltamperométricos en una celda convencional de tres electrodos empleando un contra electrodo de platino de 10 cm<sup>2</sup> de área, un electrodo de trabajo de disco rotante de platino de 0.04 cm<sup>2</sup> y un electrodo de referencia de calomel en KCl saturado (SCE). El potencial se varió desde +0.50 V hasta -1.80 V a 20 mV/s y la velocidad de rotación se mantuvo constante en 800 rpm. Como electrolito sin aditivos se utilizó una solución acuosa 4M de NaOH y 0.35 M de ZnO (ELE<sub>SA</sub>). La relación  $R=[NaOH]/[ZnO]$  se mantuvo constante en todos los casos debido a la marcada influencia que este parámetro tiene sobre el proceso electrolítico de depósito de cinc en medio alcalino [5]. Sobre ELE<sub>SA</sub> se realizaron agregados de diferentes aditivos orgánicos tal como se detalla más abajo. La temperatura de trabajo fue de 50 ± 0.2 °C. en general en las curvas voltamperométricas se observan dos zonas, la primera a potenciales más catódicos que -1.40 V donde se inicia el depósito de cinc y en la rama en sentido anódico, a partir de -1.55 V comienza el pico de redisolución anódica del cinc. Estas dos zonas se utilizan para analizar el efecto de los aditivos sobre el proceso de depósito de cinc.

Se sintetizaron abrillantadores de composición conocida condensando el aldehído glutárico con α-aminoácidos alifáticos simples de diferente peso molecular empleando una técnica similar a la descrita en [6]. En la Tabla 1 se indican los aminoácidos utilizados, sus pesos moleculares (PM<sub>Amin</sub>), los pesos moleculares de los productos de condensación obtenidos (PM<sub>Cond.</sub>) considerando una estequiometría como (1) y las denominaciones asignadas a cada uno.

Aminoácido	PM <sub>Amin</sub>	PM <sub>Cond.</sub>	Denominación
Alanina	89.09	278.30	CGA
Valina	117.15	334.42	CGV
Leucina	131.17	362.46	CGL



De este modo se consigue una serie de tres productos de condensación con los mismos grupos funcionales pero de diferentes tamaños moleculares. El aldehído glutárico se utilizó como solución acuosa al 25% Sigma Aldrich, los aminoácidos empleados fueron L(+)-Alanina Anedra 99%, L-Valina Anedra 99% y L-Leucina Anedra 99.2%. La concentración de abrillantadores en todas las soluciones preparadas fue de 0.25%, valor cercano a los usualmente utilizados en la práctica.

Para disponer de una serie análoga de niveladores de peso molecular creciente se seleccionaron PEGs de tres rangos diferentes de pesos moleculares promedio (PM<sub>Prom.</sub>). PEG-200 99.83% Sigma Aldrich PM<sub>Prom.</sub>=200 g/mol, PEG-400 extra puro

Anedra  $PM_{prom.}=400$  g/mol y PEG-600 Sigma Aldrich,  $PM_{prom.}=600$  g/mol. El valor de concentración utilizado para los PEGs en todos los casos fue de 0.5%.

Para simular las condiciones del cincado industrial de tubos de acero se construyó una celda de electrodo cilíndrico rotante que permite recubrir trozos de tubos (Figura 1) de una longitud de 20 cm y un diámetro de 1.7 cm, cortados de muestras industriales. En todos los casos los recubrimientos se obtuvieron galvanostáticamente empleando una corriente de 2 A durante 15 minutos sobre una longitud del tubo de 10 cm obteniéndose espesores de  $17\pm 1$  micrones. La temperatura se controló en  $50 \pm 1$  °C. Se utilizó el ELE<sub>SA</sub> para todos los depósitos realizados sobre tubos y se realizaron agregados sistemáticos de los diferentes aditivos estudiados.



Figura 1; tubos de acero recubiertos con Zn en celda piloto.

Los depósitos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y se realizaron análisis EDS en todos los casos. Para evaluar la performance y calidad de los depósitos se realizó además el ensayo descrito en [4] utilizado rutinariamente en la industria. En esta norma se cuantifica la cantidad de inmersiones de un minuto de duración cada una que resiste la pieza cincada, en una solución saturada de  $CuSO_4$ . El punto final está dado por la aparición de un depósito de cobre rojizo sobre el sustrato de acero. Este número ( $n^\circ$  de Preece o NP) se toma como índice semicuantitativo de la calidad del recubrimiento y de la cantidad de cinc depositada y suele tomarse como indicativo de la resistencia a la corrosión en servicio de la pieza cincada. Con determinados aditivos se produce un deterioro catastrófico del valor de NP cayendo de 3 o 4 inmersiones hasta 1,5 llegando además a producir desprendimiento de burbujas y descascarado del recubrimiento. Este fenómeno, usualmente denominado de envejecimiento, debido a que aparece luego de un cierto tiempo de producido el depósito puede lograrse también con un tratamiento térmico a 100 °C del material cincado, durante una hora. Todas las determinaciones de NP se realizaron aplicando este horneado. Esta degradación de las propiedades protectivas del recubrimiento de cinc suele atribuirse a la incorporación de los aditivos en el recubrimiento. En este trabajo se evaluó el  $NP_R$  de acuerdo a (2).

$$NP_R = [NP(Zn_{AD}) / NP(Zn_{SA}) - 1] * 100 \quad (2)$$

Donde  $NP(Zn_{AD})$  es el valor de NP determinado sobre un recubrimiento obtenido con electrolito con agregados de aditivos y  $NP(Zn_{SA})$  es el determinado con ELE<sub>SA</sub>. Esto es el correspondiente a un depósito sin aditivos ( $Zn_{SA}$ )

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Uno de los efectos más sensibles que los aditivos orgánicos producen sobre el depósito electrolítico de metales es el cambio de la polarización catódica en las

primeras etapas del proceso catódico [1, 5, 7]. En la figura 2 se muestra la respuesta voltamperométrica del electrolito  $ELE_{SA}$  solo y con agregados de CGA, CGV y CGL. Se observa que el efecto de los mismos es muy leve y produce solo cambios menores en la forma de las curvas catódicas. El área de los picos de re-disolución anódica del cinc depositado durante el barrido de potencial catódico aumenta levemente a medida que se incrementa el peso molecular del abrillantador, tal como se observa en la figura 3. Esto es concordante con lo observado en la figura 4 donde se muestra un detalle de la figura 2, entre -1.2 V y -1.8 V vs SCE donde podemos apreciar que el aumento de  $PM_{Cond.}$  genera una leve despolarización del cátodo (desplazamiento de las curvas hacia valores menos catódicos).

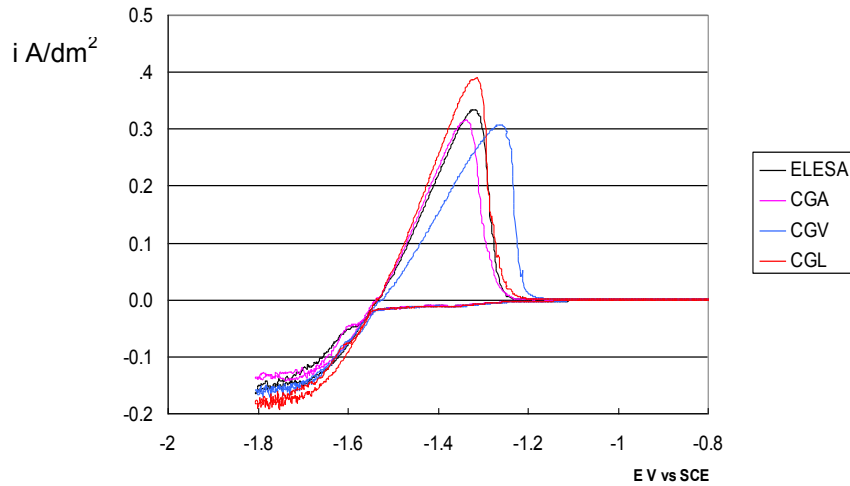


Figura 2: respuesta voltamperométrica de solución  $ELE_{SA}$  sola y con agregado de CGA, CGV y CGL.

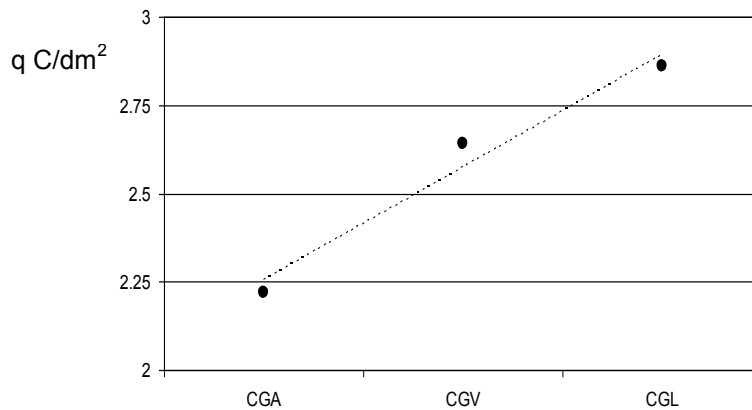


Figura 3: Aumento de la carga de redisolución anódica de Zn.

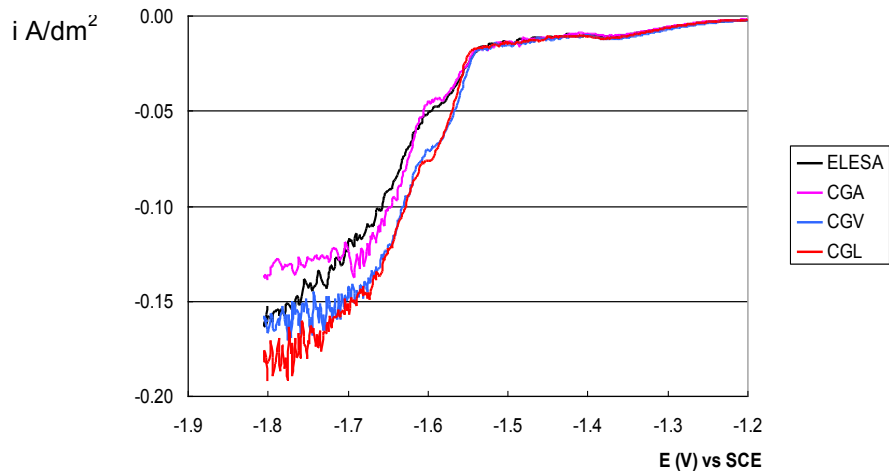


Figura 4: detalle de las curvas de la figura 3 entre -1.2 y -1.8 V vs SCE.

En la figuras 5 y 6 se muestra el mismo tipo de respuesta para los niveladores PEG. Se observa que para esta familia de aditivos, se produce una mayor polarización catódica (desplazamiento de las curvas hacia potenciales más catódicos, figura 6) y que disminuyen las cargas de redisolución anódica del cinc (Figura 7) a medida que aumenta  $PM_{Prom}$ . Las modificaciones de las respuestas voltamperométricas frente a la presencia de los aditivos son de mayor magnitud para los PEGs que para los abrillantadores.

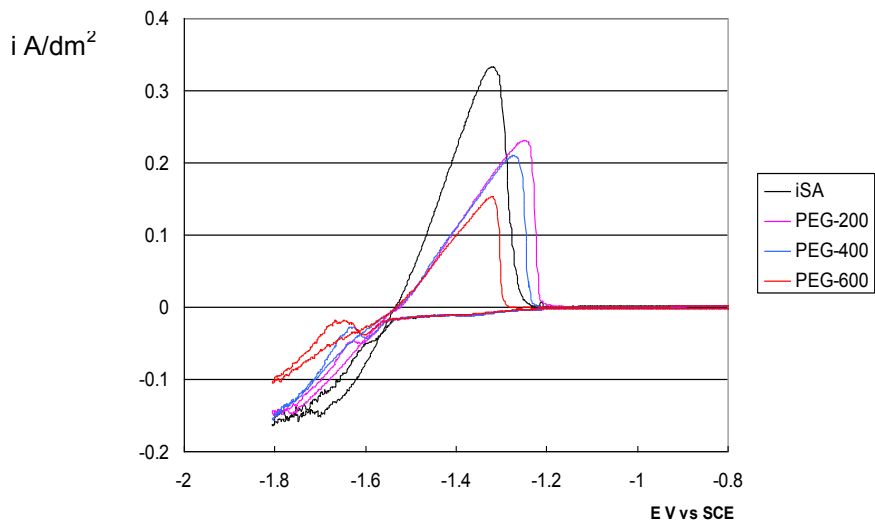


Figura 5: respuesta voltamperométrica de solución  $ELE_{SA}$  sola y con agregado de 0.5 % de PEG-200, PEG-400 y PEG-600.

$i A/dm^2$

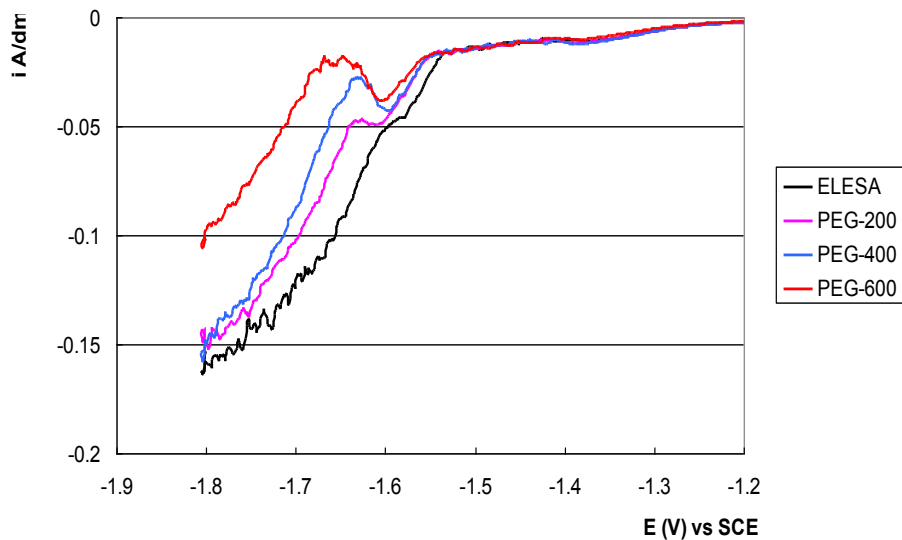


Figura 6: detalle de las curvas de la figura 5 entre -1.2 y -1.8 V vs SCE.

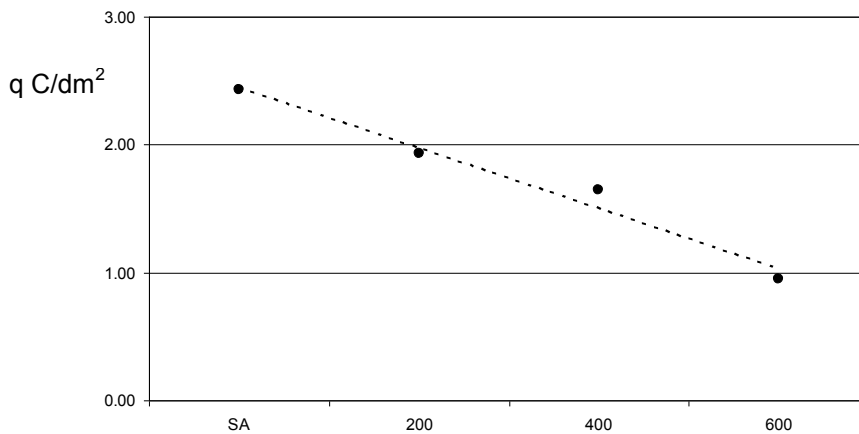


Figura 7: disminución de la carga de redisolución anódica de Zn.

De la comparación de las figuras 4 y 6 y de las figuras 3 y 7 resulta evidente que los abrillantadores actúan de un modo opuesto al de los PEGs. Los primeros despolarizan el electrodo y los niveladores aumentan la polarización.

Del análisis de las imágenes SEM de los depósitos obtenidos con CGA, CGV y CGL en forma comparativa con el depósito  $Zn_{SA}$  se observa que las morfologías de los depósitos obtenidos con estos aditivos son similares a la del  $Zn_{SA}$  con macrocristales de 10 a 20 micrones de tamaño, de forma redondeada y superficie facetada. En la figura 7 se muestra el caso de  $Zn_{SA}$  y CGL a 5000X.

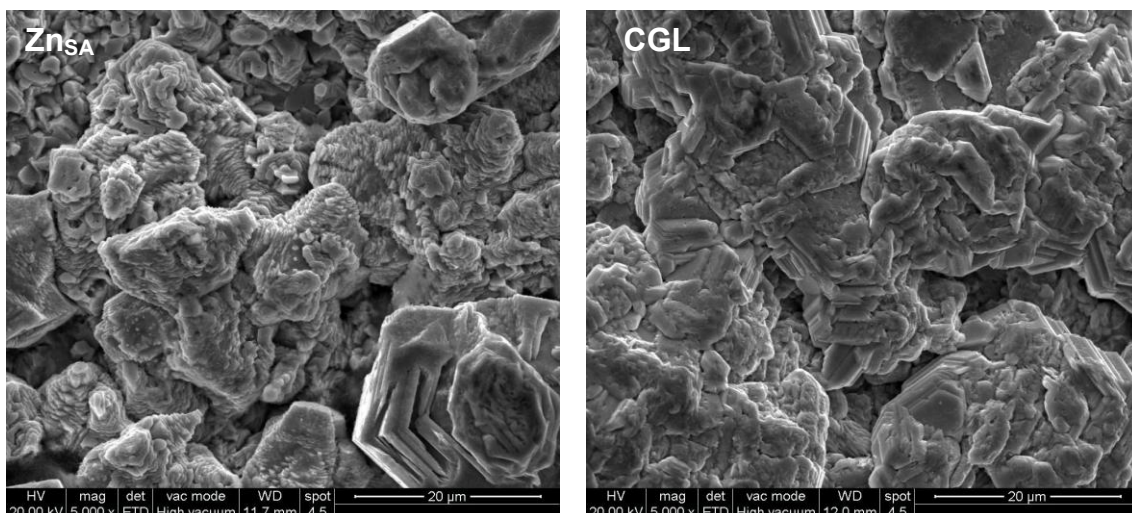




Figura 7: imágenes SEM de Zn<sub>SA</sub> y CGL a 5000X

A medida que aumenta el tamaño molecular de estos aditivos, el recubrimiento se torna más compacto y queda menos espacio libre entre los cristales. Se acentúa también el facetado de la superficie de los macrocristales de cinc generando topografías más planas. Por otro lado las imágenes SEM de la figura 8 muestran la morfología y el tamaño de los cristales de cinc cuando se agregan los PEGs al ELE<sub>SA</sub>, pasando de una estructura parecida a las de la figura 7 para el PEG-200 a estructuras aciculares para el PEG-400 las cuales parecen agruparse en formaciones globulares tipo “repollo” en el caso del PEG-600. En general el tamaño de los cristales es menor que para los abrillantadores y a medida que aumenta PM<sub>PROM</sub> se verifica una reducción en el tamaño de los cristales resultando  $\leq 1\mu\text{m}$ .

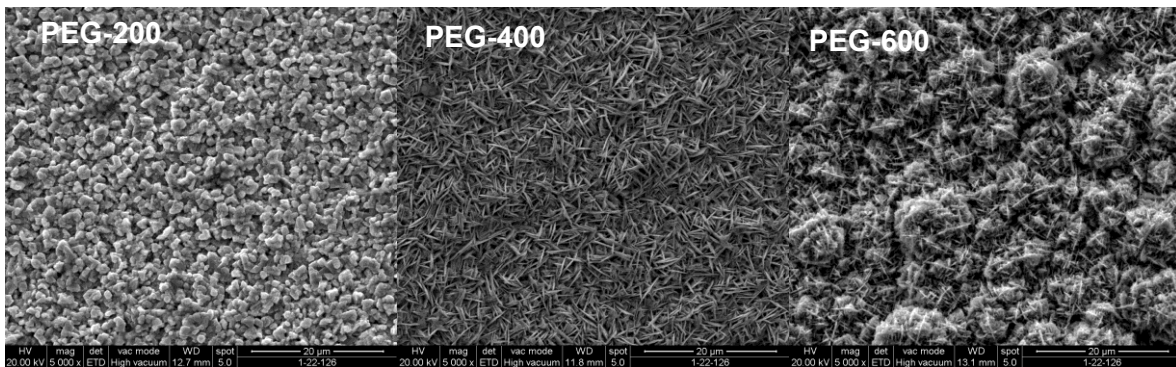
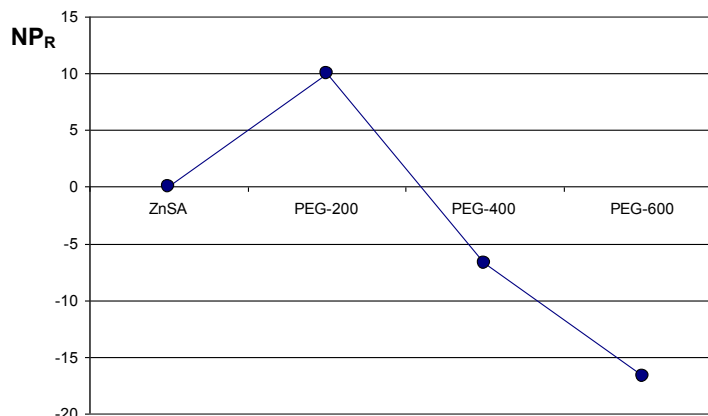


Figura 8: imágenes SEM de depósitos de cinc con agregados de PEGs a 5000X.

Para las concentraciones estudiadas se observa que el PEG 200 no genera las morfologías aciculares como las encontradas en el PEG-400 y que el PEG-600 forma crecimientos globulares típicos de la formación de depósitos que crecen en condiciones de control difusional [9, 10].

Se determinó el NP<sub>R</sub> de tubos cincados con agregado de 0.25% de CGA, CGV y CGL sin que se produzca el efecto de envejecimiento en ninguno de los casos (NP<sub>R</sub>≈0%). En cambio la situación es marcadamente diferente para los niveladores. En la figura 9 se muestran los valores de NP<sub>R</sub> de tubos cincados con agregado de 0.5 % de los PEGs. Se observa un aumento en NP<sub>R</sub> para el PEG-200 de un 10% mientras que para los dos PM<sub>PROM</sub> se produce el descascarado prematuro del recubrimiento. Incluso en el caso del PEG-600 se desprenden burbujas en forma intensa llegando a NP<sub>R</sub> ≈ -20%. Se verifica una clara influencia negativa del aumento de PM<sub>PROM</sub> sobre NP<sub>R</sub>.



## Figura 9: Valores de $NP_R$ para $ELE_{SA}$ y PEGs.

Se realizó un análisis EDS con detección de elementos livianos en todas las muestras ensayadas y en ningún caso se detectó incorporación del aditivo a la matriz del recubrimiento. Esto indicaría que la pérdida en la performance de los recubrimientos, evidenciada en la disminución de  $NP_R$ , no estaría asociada a la incorporación del aditivo en el mismo. Por otro lado, relacionando los resultados de la observación sistemática en microscopía SEM de las morfologías cristalinas con los resultados de  $NP_R$ , se infiere que la caída en los valores de este indicador está directamente asociada a la estructura de los cristales de cinc y que el aumento de los efectos de envejecimiento catastrófico se relacionan directamente con la aparición de las formaciones globulares. En el caso del PEG-200 que presenta una mejora en  $NP_R$  observamos que la estructura cristalina presenta una morfología más cerrada y compacta.

### CONCLUSIONES

- Los abrillantadores CGA, CGV y CGL producen una leve despolarización del cátodo mientras que los PEGs aumentan en forma considerable ( $\approx 150$  mV) la polarización catódica.
- Los niveladores PEG-200, PEG-400 y PEG-600 modifican notablemente la morfología y reducen el tamaño de los cristales de los depósitos de cinc mientras que los abrillantadores CGA, CGV y CGL solo alteran el facetado superficial de los macrocristales de cinc.
- El tamaño de las moléculas de los aditivos estudiados, en ambas familias de compuestos, es un parámetro importante que influye en el crecimiento de los cristales y sus propiedades.
- Se confirma que el efecto de envejecimiento de los depósitos de cinc en medio alcalino no depende necesariamente de la incorporación de los aditivos en la matriz del recubrimiento y que resulta sensible a ciertas morfologías cristalinas.
- Estos resultados brindan nuevas herramientas para optimizar el diseño de formulaciones de aditivos que presenten el fenómeno de envejecimiento.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires y al CONICET por su apoyo para la realización del presente trabajo

### REFERENCIAS

1. L. Oniciu, L. Muresan, Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition. *Journal of applied electrochemistry*, 21 (1991) 565-574.
2. K. Boto, Organics additives in zinc electroplating. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3 (1975) 77-95.
3. J. Darken, Recent progress in bright plating from zincate electrolytes. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1979, Vol. 57.
4. Standard practice for locating the thinnest spot in zinc (galvanized) coating on iron or steel articles. *ASTM A 239-95* (Reapproved 1999).



5. C. Cachet, U. Ströder and R. Wiart, The kinetics of zinc electrode in alkaline zincate electrolytes. *Electrochimica Acta*, Vol. 27, N° 7, pp. 903-908, 1982.
6. I. A Nike and T. V. Venkatesha, *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 28, N° 5, August 2005, pp 495-501. © Indian Academy of Sciences.
7. L.E. Morón, A. Méndez, F. Castañeda, J.G. Flores, L. Ortiz-Frade, Y. Meas, G. Trejo, Electrodeposition and corrosion behavior of Zn coatings formed using as brighteners arene additives of different structure. *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 4985-4992.
8. A.R. Despic and K.I. Popov, *Transport-Controlled Deposition and Dissolution of Metals. Modern Aspects of Electrochemistry*, N° 7, Edited by B.E. Conway and J.O'M. Bockris
9. K.I. Popov, N.V. Krstajic, and M.I. Cekerevac, The Mechanism of Formation of Coarse and Disperse Electrodeposits. *Modern aspects of Electrochemistry*, N° 30, edited by R.E. White et al. Plenum Press, New York, 1996.
10. K.I. Popov, S.S. Djokic, and B.N. Grgugr, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.