

Influencia del potencial sobre el rendimiento catódico en la electrodeposición de cinc en un baño alcalino exento de cianuro^(*)

J.A. Díez*, C. Müller** y H. Grande*

Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio de las posibles ventajas de la utilización de un método potencioestático en procesos industriales de galvanizado. Se ha analizado el comportamiento de un baño de cinc alcalino exento de cianuro, utilizando como parámetro de control el rendimiento catódico del proceso. Mediante ensayos de redisolución anódica (medida de la relación Q_{ox}/Q_{red}) se ha fijado el intervalo de potencial al cual el rendimiento catódico es máximo. Finalmente, como paso previo a la implantación en la industria y para comprobar la estabilidad de los resultados, se ha realizado el escalado del método a una planta piloto de laboratorio, midiendo el rendimiento por diferencia de pesada.

Palabras claves Cinc alcalino. Electrodeposición. Rendimiento. Control potencioestático.

Potential effect on the cathodic efficiency of a Zinc electrodeposition in a cyanide free alkaline bath

Abstract

The aim of this work has been the study of the potential advantages of using a potentiostatic method in galvanizing industrial processes. The behaviour of a cyanide-free alkaline zinc bath has been analyzed using the process cathodic efficiency as control parameter. By anodic redissolution (Q_{ox}/Q_{red} measurement), the potential range of maximum cathodic efficiency has been set. Finally, the method has been scaled up to a semi-pilot plant in order to check the stability of the results and as a previous step to industry implementation. At this scale, the cathodic efficiency has been measured by weight loss tests.

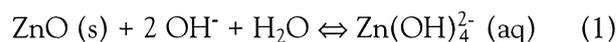
Keywords

Zinc alkaline. Electrodeposition. Efficiency. Potentiostatic control.

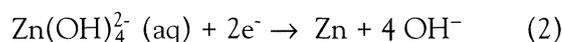
1. INTRODUCCIÓN

Son muchos los sectores industriales que en los últimos años están realizando importantes inversiones en el desarrollo de recubrimientos protectores que garanticen un aumento de la vida útil de sus productos, mejorando propiedades como la resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste y a la abrasión, etc. De todos ellos, el sector del automóvil es el que está a la vanguardia en esta materia, modificando al alza los estándares. Dentro del campo de los recubrimientos, uno de los que más han avanzado son sin duda los recubrimientos de cinc^[1-4]; habiéndose diseñado en los últimos tiempos diferentes procesos fácilmente controlables y no agresivos con el medio ambiente. Este es el ca-

so de los baños de cinc alcalino exento de cianuro^[5 y 6], que han tenido una excelente acogida en el mercado dada su facilidad de mantenimiento, su tolerancia a los parámetros físicos de la electrólisis y el bajo coste de los aditivos orgánicos^[7 y 8] necesarios para la obtención de depósitos brillantes. En este tipo de baños, el cinc se encuentra en forma de cincato, obtenido por reacción del óxido de cinc con sosa^[9-15],



siendo la reacción catódica global la reducción del zincato:

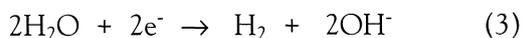


(*) Trabajo recibido el día 12 de febrero de 2004 y aceptado en su forma final el día 20 de julio de 2004.

(*) CIDETEC (Centro de Tecnologías Electroquímicas). Paseo Miramón 196, 20009 San Sebastián, España.

(**) ELECTRODEP Departamento de Química Física, Universidad de Barcelona. Martí i Franquès, 1. 08028 Barcelona, España.

proceso complejo multietapa con participación de diversas especies de Zn (I) y compuestos de Zn (II) con diferente número de moléculas de OH⁻, siempre acompañado de la descarga del agua (pH alcalino del electrolito)^[16 y 17], que genera la formación de hidrógeno.



Aunque durante la electrodeposición del cinc en medio alcalino ocurren ambas reacciones (2) y (3), se ha observado que su importancia relativa depende de la forma en que evoluciona el proceso y del tipo de electrolito utilizado. Así, aunque en la fase de crecimiento 3D del depósito suele predominar siempre la reducción del cinc, en las etapas iniciales de algunos procesos (función del electrolito utilizado) se produce una importante generación de hidrógeno, que da lugar a una estructura muy porosa. La formación inicial de esta estructura poco compacta es la culpable, en muchos casos, de una drástica disminución de la capacidad protectora del recubrimiento, dada la facilidad con la que los agentes agresivos alcanzan la superficie del metal base^[18] y, además, da lugar a la aparición de problemas de ampollamiento o falta de adherencia entre el recubrimiento de cinc y el acero base. En general, se puede afirmar que la coexistencia de los dos procesos catódicos paralelos genera variaciones en la eficiencia del proceso, provoca cambios no controlados del espesor (superpuestos a las fluctuaciones producidas por la geometría del sustrato) y modifica las características del depósito metálico y de las interacciones de éste con el sustrato.

En principio, bajo las condiciones de control galvanostático habituales en la industria, cabría esperar un rendimiento catódico constante a lo largo de todo el proceso de formación del recubrimiento. No obstante, aunque en las condiciones habituales aplicadas en la electrodeposición de metales se obtienen respuestas de ese tipo, es particularmente problemática la situación detectada con diferentes baños industriales (sobre todo en procesos de electrodeposición de aleaciones), en los que se observan variaciones de rendimiento catódico a lo largo del proceso de deposición a intensidad constante. En estos casos, si se analiza la evolución del potencial del cátodo, se observan evidentes variaciones con el tiempo, claro reflejo de que estas fluctuaciones están directamente relacionadas con cambios en el proceso de deposición y, como cabría esperar, con las modificaciones observadas en la eficiencia catódica del mismo.

Llegado a este punto cabe preguntarse si podemos “controlar” el rendimiento catódico variando el potencial y, si es así, cuál es el potencial necesario para electrodepositar cinc con el máximo rendimiento catódico^[19 y 21]

El objetivo del presente trabajo es analizar la posibilidad y, en su caso, las ventajas de la utilización de un control potencioestático para optimizar el rendimiento de un proceso de electrodeposición industrial, habiendo utilizado la deposición del cinc a partir de un baño alcalino no cianurado como referencia contrastada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El baño de cinc alcalino ha sido formulado con óxido de cinc, NaOH y dos aditivos: un producto base y un abrillantador. El producto base está compuesto por una resina urea-formaldehído esterificada con metanol y el abrillantador formulado es la vanillina. Las concentraciones de partida de los diferentes reactivos utilizados en las diferentes experiencias se recogen en la tabla I.

2.1. Experimentos en laboratorio

Se ha utilizado un volumen de electrolito de 50 cm³ y todas las experiencias se han realizado a una temperatura constante de 25 °C. Como cátodo se ha utilizado un electrodo de acero de 1 cm² de superficie, cuya composición viene definida en la tabla II.

El sistema se ha completado con una lámina de acero niquelado como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (0,222 V vs NHE), respecto al que se dan todos los valores de potencial.

Para este tipo de medidas se ha utilizado un potencioestato-galvanostato, modelo PGZ 301 DYNAMIC-EIS VOLTAMMETRY, de la marca RADIOMETER-COPENHAGEN.

Tabla I. Formulación del electrolito de Cinc alcalino exento de cianuro

Table I. Composition of cyanide-free alkaline zinc electrolyte

Reactivo	Concentración
Cinc	15 g/l
NaOH	140 g/l
Producto base	15 ml/l
Abrillantador	1 ml/l

Tabla II. Composición del acero utilizado en las probetas

Table II. Composition of the steel sample.

Elemento	Porcentaje (%)
Carbono	0,050
Manganeso	0,250
Silicio	0,021
Fósforo	0,009
Azufre	0,016
Aluminio	0,055

2.2. Experimentos en planta piloto

Los estudios en planta piloto se han realizado en la instalación que posee CIDETEC (Fig. 1). La cuba que se ha utilizado para electrodepositar cinc es de polipropileno, con unas dimensiones de $25 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$. El volumen de electrolito con el que se ha trabajado es de 20 l. Se han empleado cuatro ánodos insolubles de acero inoxidable con una superficie total de $7,4 \text{ dm}^2$.

Los cátodos empleados han sido de chapa conformada de acero de 0,5 mm de espesor y una superficie de $1,5 \text{ dm}^2$, cuya composición viene reflejada en la tabla II. Los cátodos han sido conformados para simular la geometría variable de las piezas utilizadas en un proceso industrial (Fig. 2). Se ha trabajado siempre con la agitación generada por el movimiento longitudinal del cátodo ($1,7 \text{ cm/s}$). Además, el baño cuenta con filtración en continuo, para lo cual se ha empleado una bomba de filtración de cartucho SIEBEC (modelo MC 10) con un caudal de 450 l/h.

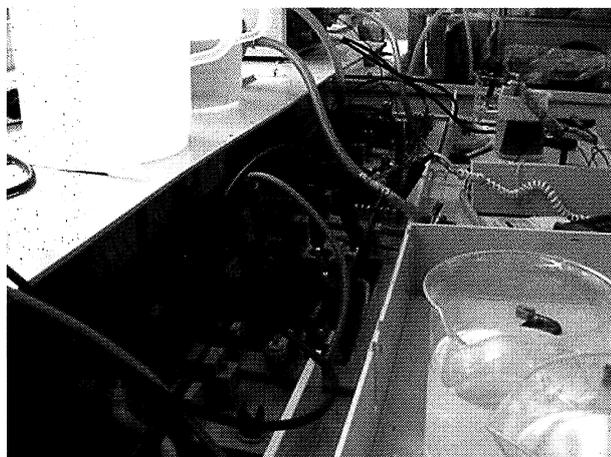


Figura 1. Planta piloto. Departamento de Tratamiento de Superficies. Centro de Tecnologías electroquímicas CIDETEC.

Figure 1. Pilot plant. Surface Finishing Department. Centre for Electrochemical Technologies. CIDETEC.



Figura 2. Esquema del cátodo utilizado.

Figure 2. Schematic diagram of the cathode used.

Para el control del potencial catódico se ha desarrollado un rectificador o fuente de corriente que permite, además de controlar la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo y la intensidad de corriente, controlar el potencial catódico. La fuente conmutada, es una fuente de alimentación de 200 W de potencia, alimentada a una tensión de 230 V ac. y con una tensión de salida de entre 0 y 20 V controlada mediante una tensión de control de 0-3 V. La fuente de corriente desarrollada ha sido patentada^[22]. En nuestro caso, las medidas se han realizado también utilizando un montaje consistente en un electrodo de referencia Ag/AgCl modelo 52-40 de la casa CRISON, que se sitúa a una distancia fija del cátodo. Este electrodo se conecta al puerto de un multímetro digital, marca HEWLETT PACKARD 34401 A que, a su vez, se conecta en paralelo con el cátodo a una fuente de corriente modelo GRELCO VD-310.

2.3. Medida del rendimiento catódico

En los ensayos a escala laboratorio, hasta 1.000 s, el rendimiento se ha calculado con precisión como relación entre la carga de reducción transferida en el proceso de generación del electrodeósito (medida por integración de la respuesta intensidad – tiempo o, como producto, $I \text{ aplicada} \times \text{tiempo de aplicación}$), y la carga de oxidación obtenida al efectuar un salto de potencial hasta un valor de $-800 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. Se ha escogido este potencial al ser suficientemente anódico como para asegurar la oxidación completa el cinc depositado, como se puede observar en el voltamperograma de la figura 3.

En los ensayos en planta piloto a tiempo elevado (30 min), el rendimiento se ha calculado como relación entre la cantidad de metal depositado, obtenida por diferencia de pesada, y la masa teórica depositada, deducida a partir de la carga transferida en el proceso que se obtiene como producto de la intensidad aplicada y el tiempo del ensayo. Este criterio se ha adoptado también en este caso en los ensayos potencioestáticos, vista la estabilidad

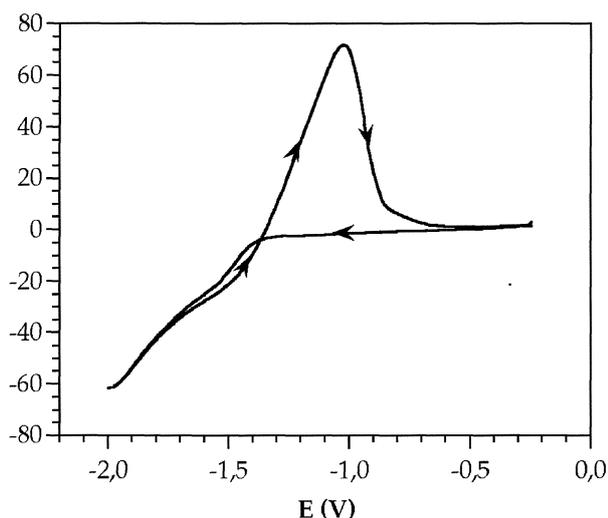


Figura 3. Voltamperograma de un electrolito de cinc. Las condiciones del electrolito son: Zn: 15 g/l, NaOH: 140 g/l, Producto base: 15 ml/l, Abrillantador: 1 ml/l, T: 25 °C.

Figure 3. Voltammogram of a Zinc electrolyte. Electrolyte conditions: 15 g l⁻¹ Zn, 140 g l⁻¹ NaOH, 15 ml l⁻¹ carrier, 1 ml l⁻¹ brightner, T: 25 °C.

observada de la intensidad a lo largo de un mínimo de un 95 % del ensayo.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

3.1. Ensayos a escala laboratorio

En la figura 3 se recoge un voltamperograma tipo, obtenido con el electrolito utilizado, donde se pone de manifiesto una respuesta de reducción múltiple, relacionada con la complejidad del proceso de electrodeposición del cinc (y la formación de hidrógeno acoplada), y un pico de oxidación simple correspondiente a la oxidación del metal depositado. La presencia de una bucle catódico en el barrido anódico (-2 V > E > -1,4 V) cabe relacionarlo con el proceso de formación de la nueva estructura cristalina.

Para completar el análisis de la respuesta electroquímica del sistema y definir el intervalo de potenciales de trabajo, se han realizado en el laboratorio diversas series de ensayos galvanostáticos a intensidad controlada y tiempo variable, en los que se ha medido con precisión el rendimiento. En la figura 4 se recogen las gráficas tipo obtenidas en un baño estándar de cinc a tres densidades de corriente en las que se puede observar, como es habitual en este tipo de procesos, una rápida estabilización del potencial y un desplazamiento hacia potenciales más negativos al incrementar la densidad de corriente aplicada. En la tabla III, se reco-

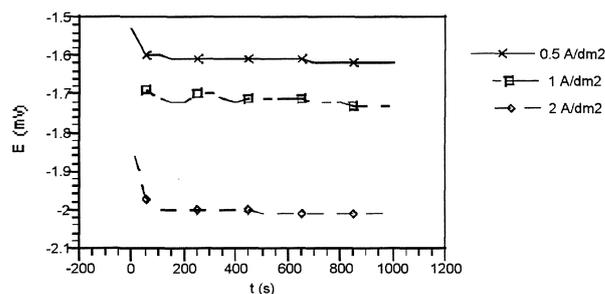


Figura 4. Cronopotenciogramas realizados a 0,5, 1 y 2 A dm⁻² durante 900 s. Las condiciones del electrolito son: Zn: 15 g/l, NaOH: 140 g/l, Producto base: 15 ml/l, Abrillantador: 1 ml/l, T: 25 °C.

Figure 4. Chronopotentiograms obtained at 0.5, 1 and 2 A dm⁻² during 900 s. Electrolyte conditions: 15 g l⁻¹ Zn, 140 g l⁻¹ NaOH, 15 ml l⁻¹ carrier, 1 ml l⁻¹ brightner, T: 25 °C.

Tabla III. Rendimientos catódicos y valores de potencial estacionario en ensayos a diferentes tiempos de electrodeposición.

Densidad de corriente aplicada: 0,5, 1 y 2 A/dm².

Las condiciones del electrolito son: Zn: 15 g/l, NaOH: 140 g/l, Producto base = 15 ml/l, Abrillantador = 1 ml/l, T^o = 25 °C

Table III. Cathodic efficiency and stationary potential values measured at different electrodeposition times.

Current densities: 0.5, 1 and 2 A dm⁻².

Electrolyte conditions: 15 g l⁻¹ Zn, 140 g l⁻¹ NaOH, 15 ml l⁻¹ carrier, 1 ml l⁻¹ brightner, T = 25 °C

t (s)	0,5 A/dm ²	1 A/dm ²	2 A/dm ²
5	-1534 mV	R= 52,8 %	-1767 mV
	R= 90,0 %	-1819 mV	R= 87,2 %
10	-1546 mV	R= 72,4 %	-1679 mV
	R= 92,2 %	-1756 mV	R= 90,0 %
30	-1595 mV	R= 87,5 %	-1674 mV
	R= 91,7 %	-1770 mV	R= 89,6 %
60	-1599 mV	R= 86,6 %	-1687 mV
	R= 89,9 %	-1811 mV	R= 88,0 %
90	-1601 mV	R= 87,9 %	-1702 mV
	R= 90,1 %	-1847 mV	R= 84,8 %
120	-1601 mV	R= 87,9%	-1714 mV
	R= 82,5 %	-1863 mV	R= 84,3 %
300	-1610 mV	R= 89,1 %	-1706 mV
	R= 92,7 %	-1877 mV	R= 83,5 %
600	-1610 mV	R= 89,1%	-1711 mV
	R= 90,4 %	-1904 mV	R= 81,3 %
900	1613 mV	R= 90,7 %	-1729 mV
	R= 90,1 %	-1916 mV	R= 78,6 %

gen los resultados obtenidos con otra serie de ensayos galvanostáticos a diferentes tiempos de deposición, en los que se ha medido el potencial alcanzado y el rendimiento del proceso, aplicando la técnica del doble pulso descrita anteriormente. Puede observarse que, aunque en la mayor parte de las experiencias realizadas el rendimiento es muy elevado, como era de esperar para este proceso concreto, se obtienen rendimientos comparativamente bajos a tiempos cortos y bajas densidades de corriente. Paralelamente, y como cabía esperar, el rendimiento disminuye también al elevar el potencial al favorecer la evolución de hidrógeno que llega a producir el “quemado” del recubrimiento.

Utilizando los potenciales obtenidos como referencia para definir el intervalo de trabajo, se han realizado una serie de ensayos potencioestáticos en los que se ha medido el rendimiento catódico mediante las curvas de redisolución anódica, con un resultado coincidente con el observado en los ensayos galvanostáticos. En los ensayos realizados a bajos potenciales ($-1500 < E < -1600$ mV), condiciones en las que se obtiene un rendimiento menor, se observa claramente la evolución de hidrógeno durante la formación del depósito. Los resultados se recogen en la curva denominada “Laboratorio” de la figura 5, en la que se puede observar la presencia de un intervalo de máximo rendimiento, cercano al 90 %.

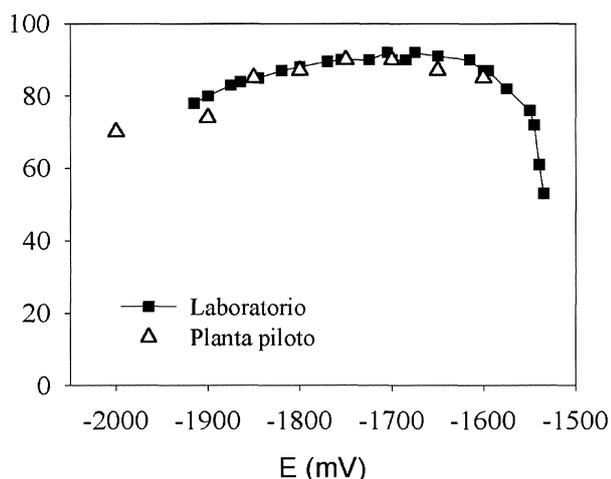


Figura 5. Curvas comparativas entre experiencias potencioestáticas en laboratorio y en planta piloto. Las condiciones del electrolito son: Zn: 15 g/l, NaOH : 140 g/l, Producto base: 15 ml/l, Abrillantador: 1 ml/l, T: 25 °C.

Figure 5. Comparative curves between laboratory and pilot plant potentiostatic experiments. Electrolyte conditions: 15 g l⁻¹ Zn, 140 g l⁻¹ NaOH, 15 ml l⁻¹ carrier, 1 ml l⁻¹ brightner, T: 25 °C.

3.2. Ensayos en planta piloto

Se realizó, en planta piloto, una serie de medidas paralela a la efectuada a escala laboratorio, midiendo el rendimiento catódico por pesada. Los valores obtenidos en función del potencial se reflejan en la curva denominada “Planta piloto” de la figura 5. En ella se observa que el máximo valor del rendimiento catódico, se alcanza también para valores de potencial en torno a los -1.700 mV.

4. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en los ensayos de laboratorio con microelectrodos indican la existencia de una buena correlación entre los parámetros estacionarios a tiempo elevado obtenidos en los ensayos galvanostáticos y potencioestáticos: los pares I_{dep} , E_{dep} se mantienen. La equivalencia de los datos de las diferentes series realizadas, recogidos en la tabla III y la figura 5, permiten detectar un diferente comportamiento del proceso en función de las condiciones del proceso, y asignar el bajo rendimiento observado a tiempos bajos, a 0,5 A dm⁻², a la evolución de hidrogeno paralela a la electrodeposición del metal. Además, la correlación observada rendimiento-potencial aplicado abre la puerta a la optimización de ese parámetro mediante la aplicación de técnicas potencioestáticas en la deposición.

Finalmente, en el gráfico comparativo de los resultados obtenidos a escala laboratorio y planta piloto (Fig. 5), se observa una buena correlación, indicando que el cambio de escala no ha modificado los resultados y que el método utilizado para el control del potencial en planta es suficientemente preciso.

Los resultados demuestran que, ajustando adecuadamente las condiciones de trabajo, en nuestro sistema se pueden alcanzar valores del rendimiento muy elevados, superiores a los que se obtiene en la industria (normalmente inferiores al 75 %). Este resultado pone de manifiesto la viabilidad de los ensayos potencioestáticos que, en aquellos casos y condiciones en los que se producen fuertes fluctuaciones de potencial a lo largo de un ensayo galvanostático, pueden ser aplicados con suficiente eficacia. Aunque en este caso concreto puede no tener un interés práctico, fijando un potencial de deposición -1.610 mV se puede obtener un depósito similar al formado galvanostáticamente a 0,5 A dm⁻², obviando los cambios de estructura que aparecen a tiempos bajos.

5. CONCLUSIONES

Utilizando la electrodeposición de cinc a partir de un baño alcalino como proceso de referencia, se ha comprobado la equivalencia de los resultados obtenidos en ensayos galvanostáticos y potencioestáticos en celda y planta piloto de laboratorio, lo que ha permitido poner de manifiesto la relación entre potencial de deposición y rendimiento/evolución de hidrogeno acoplada. Esta respuesta deja entrever una posible solución a los cambios de rendimiento/potencial detectados en multiplicidad de procesos de electrodeposición en las diferentes etapas del proceso bajo control galvanostático. En este caso concreto, la formación de un recubrimiento de cinc, proceso sujeto a pocas variaciones, la aplicación del adecuado pulso potencioestático permitiría corregir las distorsiones observadas en las etapas iniciales de la deposición galvanostática a $0,5 \text{ A dm}^{-2}$, condiciones en las que la evolución paralela de hidrogeno puede generar procesos nocivos, como la fragilización del metal base o la pérdida de prestaciones del recubrimiento de metal.

Finalmente, los excelentes valores del rendimiento obtenidos en todos los ensayos realizados con el electrolito definido, no extrapolables directamente a las condiciones industriales, permite augurar un futuro prometedor en el que se plantee la aplicación de la técnica en baños más complejos.

REFERENCIAS

[1] G. LLORET, *Baños Electrolíticos y Químicos*, Vol. 1, AIMME, Paterna, 1990.

- [2] E. POPESCO y R. TOURNIER, *Le zincage électrolytique pratique*, Editura Medro, Bucuresti, 1999.
- [3] H. GEDULD, *Zinc plating*, ASM Internacional, Finishing Publications TTD, 1988.
- [4] E.A. SACCO, L.D. CULCASI, C.I. ELSNER y A.R. DI SARLI, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 403-409.
- [5] R. CARRERAS, *Alternativas al cianuro en los baños de cincado alcalinos*, Jornada Técnica de Eurosurf, Barcelona, 1996.
- [6] K. ZONE, *Galvano-Organo* 676 (1997) 445.
- [7] H.I. TERRANCE, *The Chemical Analysis of Electroplating Solutions*, Chemical Publishing Co., Inc., New York, 1970.
- [8] J.B WINTERS, U.S. Pat. 2,791,554, May 7, 1957.
- [9] J.J. DUPRAT, *Surfaces* 36 (1997) 14.
- [10] A.G. GAD ALLAH, M.M. HEFNY, S.A SALIH y M.S EL-BASIOUNY, *Corrosion* 45 (1989) 574-578.
- [11] V.S. MURALIDHARAN y K.S. RAJAGOPALAN, *J. Electroanal. Chem.* 94 (1978) 21-36.
- [12] J.O.M. BOCKRIS, Z. NAGY y A. DANJANOVIC, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 285-295.
- [13] R.D ARMSTRONG y M.F. BELL, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 55 (1974) 201-211.
- [14] T HURLEN y K.P FISCHER, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 61 (1975) 165-173.
- [15] T. HURLEN, *Electrochim. Acta* 7 (1962) 653-668.
- [16] J.O.M. BOCKRIS, *Modern Electrochemistry*, Vol. 2, Plenum Press, New York, 1980.
- [17] P.H. RIEGER, *Electrochemistry Prentice-Hall Inc.*, New Jersey, 1987.
- [18] U. S. Pat. No. 3,862,019, Rosenberg *et al.*
- [19] A. LASIA, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995).
- [20] R.E.F. EINERHAND, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 799-806.
- [21] R. JANSEN y P. PRIKSCHAT, *Metalloberfläche* 51 (1997) 430.
- [22] J.A. Díez, F.J. RODRÍGUEZ y H. GRANDE, *Proceso de electrodeposición de metales y rectificador para dicho proceso*, P 200100579.