



Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales

18º SAM-CONAMET

1-5 de octubre de 2018

San Carlos de Bariloche, Argentina

DESARROLLO DE UN BAÑO ALCALINO ECO-COMPATIBLE PARA EL DEPÓSITO DE RECUBRIMIENTOS DE Zn BRILLANTE

Julieta Baliño⁽¹⁾, Paola Pary^(1,2), Leandro N. Bengoa^{(1,2)*}, Pablo R. Seré⁽¹⁾ y Walter A. Egli⁽¹⁾

(1) *Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CICPBA-CONICET-UNLP, Av. 52 s/n 121 y 122, B1900AYP, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

(2) *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Av. 1 y 47, B1900TAG, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

* *Correo Electrónico (autor de contacto): l.bengoa@cidepint.gov.ar*

Los baños alcalinos para el depósito de Zn son relevantes para la obtención de recubrimientos de Zn sobre acero y para baterías recargables de Zn. El objetivo de este trabajo es desarrollar un electrolito de alcalinidad moderada ($\text{pH} = 9$) y ecocompatible para obtener depósitos de Zn compactos y homogéneos. Se propuso el uso de glutamato de sodio monohidratado como complejante y de poliquaternium 2 como aditivo. El comportamiento del electrolito se estudió con ensayos en celda de Hull (estática y rotante) y depósitos galvanostáticos. Los resultados comprueban que el electrolito formulado permite la obtención de depósitos de buena calidad.

Los depósitos electrolíticos de Zn son ampliamente utilizados como recubrimientos de piezas de acero[1]. Los mismos pueden obtenerse a partir de baños ácidos o baños alcalinos. Mientras que los primeros proveen una mayor eficiencia, los baños alcalinos en base cincato empleados en la actualidad proveen mayor poder cubriente y mejor brillo. Estos electrolitos, en base a una elevada concentración de álcali han logrado eliminar el ion cianuro de los antiguos baños cianurados, pero presentan los inconvenientes inherentes al manejo de soluciones concentradas de hidróxidos: son soluciones cáusticas muy agresivas, de difícil manejo y generan vapores que afectan la salud de los operarios. Por otro lado, los electrolitos alcalinos se utilizan en baterías secundarias Zn-aire, las cuales presentan un gran número de ventajas respecto de otras alternativas (Li, Al-aire) por ejemplo: un menor costo, gran abundancia de materiales y baja toxicidad [2]. Sin embargo, en ausencia de aditivos orgánicos los baños alcalinos utilizados en la actualidad generan depósitos dendríticos durante el ciclo de carga [3]. Las dendritas de Zn no solo se desprenden fácilmente afectando la vida útil de la batería, sino también pueden penetrar el separador causando un cortocircuito en la misma[4]. Esto ha impulsado el estudio de baños alcalinos de Zn alternativos que emplean complejantes como EDTA o gluconato que permitan la obtención de depósitos compactos. Por las razones expuestas anteriormente, y en base a resultados previos obtenidos en este laboratorio en electrolitos de cobreado [5], en este trabajo se propone el uso de glutamato de sodio monohidratado (**Glu**) como complejante para el desarrollo de un electrolito de cincado con alcalinidad moderada.

En este trabajo se empleó un electrolito conteniendo glutamato de sodio monohidratado (**Glu**) y ZnSO_4 en una relación **Glu**/ Zn^{2+} igual a 3. El pH se ajustó a un valor de 9 y se mantuvo fijo para todos los ensayos. El estudio del electrolito se realizó empleando una celda de Hull, con la cual se evaluó el efecto de la concentración de Zn^{2+} (0,1 M – 0,3 M) y la temperatura (40 – 70 °C), trabajando a una corriente de 2 A. Esta configuración genera una distribución de corriente conocida y por lo tanto es posible evaluar el efecto de la densidad de corriente (j) en un solo ensayo. En la misma celda se evaluó el efecto del poliquaternium-2 (P-2) como aditivo nivelador y se determinó su concentración óptima. Adicionalmente se realizaron estudios con una celda de Hull rotante para estudiar el efecto de la transferencia de materia sobre la calidad del depósito de Zn y determinar así los rangos de densidad de corriente adecuados. Se realizaron depósitos galvanostáticos en distintas condiciones operativas y geometrías de celda (cátodos planos y cilíndricos) para determinar la eficiencia del sistema y evaluar la versatilidad del electrolito.

En la figura 1 se observan los depósitos obtenidos durante los ensayos de celda de Hull con y sin agregado de P-2. Cabe destacar que este compuesto fue seleccionado por no presentar complicaciones para la salud o afectar el medio ambiente. En dicha imagen se pueden identificar 3 regiones bien definidas: la zona opaca que ocurre a bajos valores de j , la zona brillante la cual se presenta a valores intermedios y una zona dendrítica a altas j . Las 2 zonas correspondientes a los extremos están asociadas a morfologías irregulares que no solo afectan la apariencia del depósito, sino que también pueden alterar el funcionamiento de la pieza. Por lo tanto, durante este estudio, se buscaron las condiciones que maximizan el rango de j en el cual se obtienen recubrimientos brillantes. Teniendo esto en cuenta, puede observarse que en ausencia de aditivo solo es posible obtener depósitos con las características deseadas en un rango de j muy acotado (6 - 24 A/ft²), el cual se extiende considerablemente tras el agregado de 10 mL/l de P-2 (3 - +100 A/ft²). Adicionalmente, el aditivo modifica de manera considerable el aspecto de los depósitos, especialmente la coloración y el brillo.

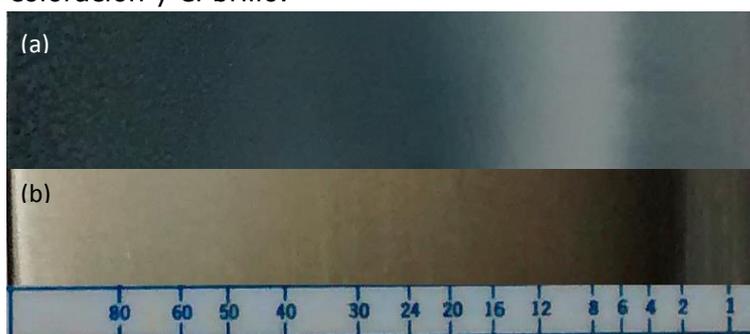


Figura 1: Depósitos obtenidos en celda de Hull empleando una solución 0,2 M Zn²⁺ y 0,6 M Glu (a) sin aditivo y (b) con 10 mL/L de P-2. La escala indica la densidad de corriente en A/ft² en cada punto.

En base a estos resultados se evaluó el efecto de la concentración de dicho aditivo, para determinar el valor óptimo de este parámetro. La misma se varió desde 5 mL/L hasta 25 mL/L. Para todos los valores considerados, el aspecto de los recubrimientos fue similar al descrito previamente (Figura 1b). Sin embargo, el rango de j para el cual se obtienen depósitos brillantes depende de la cantidad de P-2 agregada, aunque no de manera considerable (Figura 2). Al aumentar la concentración de 5 mL/L a 10 mL/L dicho rango aumenta, permitiendo trabajar a mayores valores de j . Un incremento adicional en la concentración de P-2 no se traduce en un cambio significativo de este rango, e incluso por encima de 20 mL/L la corriente máxima de trabajo disminuye. De estos ensayos puede concluirse que la concentración óptima de P-2 es de 10 mL/L.

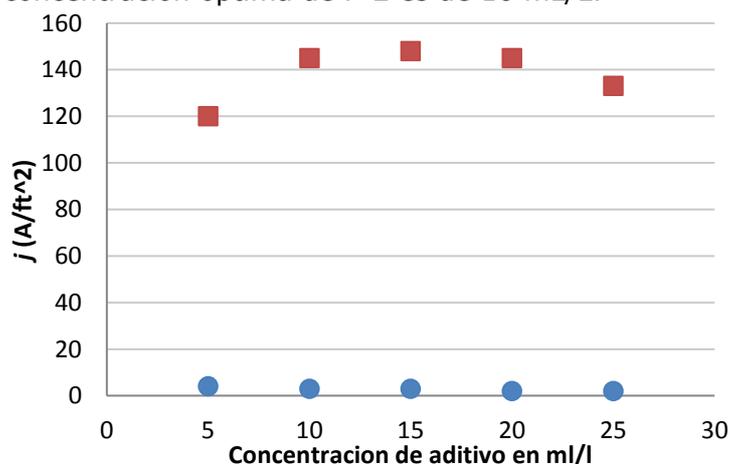


Figura 2: Efecto de la concentración de P-2 en el rango de j correspondiente a la zona brillante: ● límite inferior y ■ límite superior.

Debido al exceso de **Glu** en el electrolito, es necesario agregar un fungicida para evitar la formación de hongo que pueda alterar la composición de éste. En este trabajo se empleó alcohol bencílico (AB) en una concentración de 1 mL/L, el cual evita la formación de hongos

y no afecta el proceso electroquímico. Todos los ensayos realizados a partir de este punto se hicieron con electrolitos conteniendo AB.

El efecto de la temperatura se evaluó utilizando un electrolito conteniendo 10 mL/l de P-2 y AB en la celda de Hull estática. Se encontró que hay un rango de densidad de corriente para el cual se puede obtener un depósito nivelado y brillante a todas las temperaturas consideradas, sin embargo este rango es mayor para las placas cincadas a 60°C y 70°C. A su vez, la variación de la concentración de Zn^{2+} ($R = 3$) no tiene un efecto apreciable en la apariencia del depósito o el rango de j correspondiente a la zona brillante.

Los ensayos realizados en celda de Hull rotante demuestran que el transporte de materia no influye en el aspecto ni la morfología de los depósitos. Por su parte, al agitar el electrolito es posible ampliar el rango de j considerablemente, siendo posible trabajar a valores de hasta 320 A/ft². En la figura 3 se compara la morfología de los depósitos obtenidos en celda de Hull estática y rotante a distintas j . En la misma se observa la similitud en la morfología pese a la gran diferencia en el valor de j al cual fueron obtenidos.

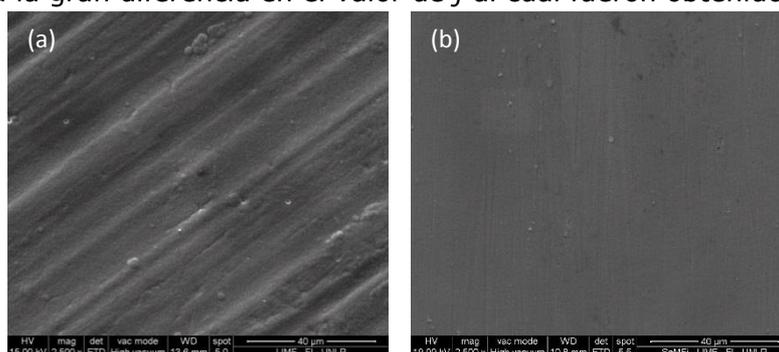


Figura 3: Imágenes SEM a 2500X de depósitos obtenidos en (a) celda de Hull estática a 30 A/ft² y (b) celda de Hull rotante a 320 A/ft²

De los estudios de eficiencia realizados en sobre depósitos planos y cilíndricos se pudo determinar que el aditivo, pese a mejorar el aspecto del depósito reduce la eficiencia catódica del proceso. Por ejemplo, a $j = 11$ a/ft² la eficiencia es de 100% en ausencia de P-2, la cual disminuye a un valor de 88 % tras el agregado de 10 mL/L de dicho aditivo. Concentraciones más altas de este compuesto se traducen en valores de eficiencia aún menor. Al trabajar a valores de j mayores la eficiencia se ve severamente disminuida alcanzando valores de hasta 30 % ($j \approx 130$ a/ft²).

En conclusión, los resultados obtenidos comprueban que es posible obtener recubrimientos lisos y brillantes en ausencia de aditivos, pero solo en un rango de corrientes muy acotado. El agregado de P-2 hasta una concentración de 10 mL/L amplía el rango de densidades de corriente en el cual se obtienen depósitos de buena calidad. Por su parte, se obtuvieron buenos resultados para todas las temperaturas y los sistemas de agitación del baño estudiados, indicando una excelente flexibilidad del proceso. Se lograron eficiencias aceptables para un proceso industrial.

Agradecimientos: Los autores agradecen al CONICET, a la CICPBA, a la ANPCyT (PICT Start up-3819) y a la Facultad de Ingeniería de la UNLP por el apoyo económico para llevar adelante el presente trabajo de investigación

Referencias

- [1] R. Winand, *Electrodeposition of Zinc and Zinc alloys*, en: M. Schlesinger, M. Paunovic (Eds.) Modern electroplating, Wiley, USA, 2010, pp. 285-308.
- [2] N.D. Nikolić, P.M. Živković, J.D. Lović, G. Branković, *Application of the general theory of disperse deposits formation in an investigation of mechanism of zinc electrodeposition from the alkaline electrolytes*, J. Electroanal. Chem. 785 (2017) 65-74.
- [3] J.-C. Hsieh, C.-C. Hu, T.-C. Lee, *Effects of polyamines on the deposition behavior and morphology of zinc electroplated at high-current densities in alkaline cyanide-free baths*, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 3111-3115.
- [4] C. Zelger, J. Laumen, A. Laskos, B. Gollas, *Rota-Hull Cell Study on Pulse Current Zinc Electrodeposition from Alkaline Electrolytes*, Electrochim. Acta 213 (2016) 208-216.
- [5] P. Pary, L.N. Bengoa, W.A. Egli, *Electrochemical Characterization of a Cu(II)-Glutamate Alkaline Solution for Copper Electrodeposition*, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) D275-D282.