

# ADDITIVES FOR NON-CYANIDE ALKALINE ZINC ELECTROPLATING: INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF THE DEPOSITS

Walter A. Egli <sup>(1)</sup>  
Mónica Zapponi <sup>(2)</sup>  
Sonia Bruno <sup>(2)</sup>

## ABSTRACT

Over the last decades, one of the most currently used processes for batch zinc electroplating has been the alkaline cyanide process. Due to the environmental and safety problems of cyanides, other alternatives have been developed.

Good results have been achieved regarding crystallographic structure and surface appearance on zinc deposits obtained with cyanide-free formulations, both in basic research and industrial processes.

Generally, a brightening agent and a leveling agent are used and the joined effect of both additives leads to high quality deposits. Numerous formulations exist in the market and most of them are complex mixtures. In this work leveling agents based in polyethylene glycols of different molecular weights were tested and the influence of the molecular size on the properties of zinc coatings deposited on steel tubes was studied.

The additives were characterized by electrochemical techniques. Hull cell tests were performed to study the effect of the additives on high and low current density areas. A rotating cylinder electrode cell was built to simulate industrial conditions and the deposits were characterized by scanning electronic microscopy and X-ray diffraction.

The results show how molecular size of leveling agents change zinc crystals structure and how this structure can modify the coatings properties.

**Key words:** alkaline zinc electroplating, additives for electrogalvanizing, Hull cell.

---

(1) CIDEPINT-CIC, calle 52 s/n, (1900) La Plata, Argentina, 0221 4831144, [anelpire3@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire3@cidepint.gov.ar)

(2) REDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina.

# ADITIVOS EN BAÑOS DE CINCADO ALCALINO LIBRES DE CIANURO: SU INFLUENCIA SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS DEPÓSITOS

Walter A. Egli <sup>(1)</sup>  
Mónica Zapponi <sup>(2)</sup>  
Sonia Bruno <sup>(2)</sup>

## RESUMEN

Uno de los procesos de cincado electrolítico batch más utilizados en las últimas décadas ha sido el cincado alcalino basado en cianuro. Debido a los problemas ecológicos y toxicológicos del cianuro, se han desarrollado alternativas de menor impacto ambiental.

Se han logrado buenos resultados en cuanto a estructura cristalográfica y apariencia de los depósitos obtenidos con formulaciones libres de cianuro tanto en investigación básica como en procesos industriales.

En general se utilizan un abrillantador y un nivelador que en forma conjunta logran depósitos de calidad óptima. En la industria existen numerosas formulaciones, las cuales en general son mezclas muy complejas.

En el presente trabajo se utilizaron niveladores basados en polietilenglicol de diferentes pesos moleculares y se estudió la influencia del tamaño molecular en las propiedades de recubrimientos de cinc sobre tubos de acero.

Los sistemas de aditivos se caracterizaron por las técnicas electroquímicas convencionales y se realizaron ensayos de celda de Hull para estudiar el efecto de los aditivos sobre las zonas de alta y baja densidad de corriente. Para simular condiciones industriales, se diseñó una celda de electrodo cilíndrico rotante y los depósitos obtenidos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos muestran cómo influye el tamaño molecular de los niveladores en la estructura de los cristales de cinc y como dicha estructura en determinados casos modifica notablemente las propiedades de los recubrimientos.

**Palabras clave:** cincado alcalino, aditivos para electrocincado, celda de Hull.

## INTRODUCCIÓN

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 buenos 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.

---

(1) CIDEPINT-CIC, calle 52 s/n, (1900) La Plata, Argentina, 0221 4831144, [anelpire3@cidepint.gov.ar](mailto:anelpire3@cidepint.gov.ar)

(2) REDE-AR, Tenaris Siderca, Campana, Argentina.

Con el fin de obtener recubrimientos con espesor uniforme y alto brillo, se utilizan diferentes aditivos: 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].

En general los procesos de electrocincado para piezas de acero constan de varias etapas: una limpieza alcalina del sustrato, un decapado ácido, una zona de obtención del recubrimiento electrolítico, un postratamiento de pasivado y un horno de secado. En algunas líneas industriales se utiliza un ensayo de inmersión en sulfato de cobre para evaluar la uniformidad del recubrimiento de cinc sobre el producto final [4]. Se establece un número mínimo de inmersiones de 1 minuto que debe superar el depósito de cinc sin aparición de un depósito adherente de cobre sobre el sustrato. Algunos aditivos comerciales producen una disolución gradual del cinc electrodepositado, mientras que otros provocan el desprendimiento súbito del depósito, con intenso burbujeo gaseoso. Se han planteado diversas hipótesis para explicar este efecto, como por ejemplo la posible descomposición térmica de compuestos orgánicos ocluidos en el depósito por efecto del horneado o la reacción química de estos compuestos con la solución de ensayo. Este efecto también podría ser causado por la presencia de tensiones en los depósitos.

La mayoría de los desarrollos de aditivos han sido realizados en forma empírica y se han generado numerosas patentes que protegen las composiciones 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 la uniformidad y el brillo de los recubrimientos. En la práctica, para controlar los baños electrolíticos se utiliza la celda de Hull, cuyo diseño permite obtener depósitos cambiando el ángulo del panel catódico de manera tal que el flujo de corriente está directamente relacionado con la distancia al ánodo [5].

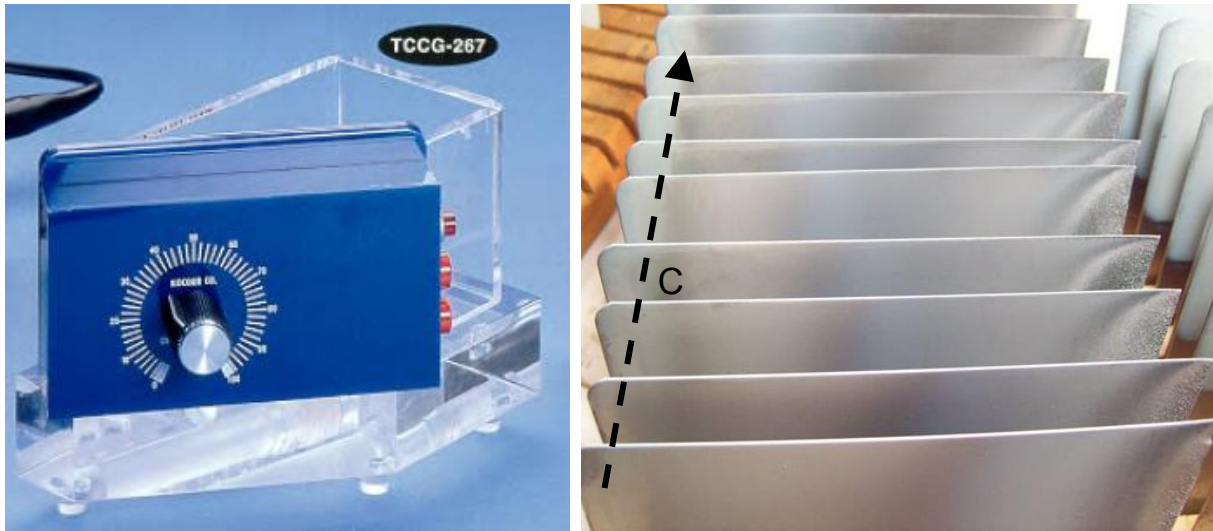
En este trabajo se diseñó y construyó un sistema de depósito electrolítico de cinc sobre piezas de acero de bajo carbono que reproduce las condiciones del proceso industrial. Para evitar los problemas asociados a la complejidad de las formulaciones comerciales se seleccionaron tres polietilenglicoles (PEGs) como niveladores y se utilizaron pesos moleculares crecientes. Se obtuvieron depósitos en celda de Hull con diferentes concentraciones de los aditivos niveladores para determinar las concentraciones óptimas de trabajo. Se utilizaron técnicas de voltamperometría cíclica para analizar el efecto de los diferentes aditivos en la polarización catódica. De este modo se evaluó en forma sistemática como el tamaño de las moléculas afecta las propiedades de los depósitos.

## **DESARROLLO**

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 base sin aditivos se utilizó una solución acuosa 4M de NaOH y 0.35 M de ZnO. 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 [6]. Sobre esta solución se realizaron agregados de aditivos orgánicos niveladores. La temperatura de trabajo fue de  $50 \pm 0.2$  °C. 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.

Para disponer de una serie de niveladores de peso molecular creciente se seleccionaron PEGs de tres rangos diferentes de pesos moleculares promedio ( $PM_{PROM}$ ). PEG-200 99.83% Sigma Aldrich  $PM_{PROM}=200$  g/mol, PEG-400 extra puro Anedra  $PM_{PROM}=400$  g/mol y PEG-600 Sigma Aldrich,  $PM_{PROM}=600$  g/mol.

Se realizaron depósitos en celda de Hull sobre paneles de acero, variando las concentraciones de aditivos niveladores entre 0 y 30 %. Tal como se observa en la imagen de la figura 1 a partir de cierto valor de concentración el ancho de la zona de brillo óptimo permanece constante y la zona de generación de depósitos dendríticos. Esto permitió definir las condiciones de trabajo al realizar los depósitos de cinc sobre los tubos a escala 1:1.



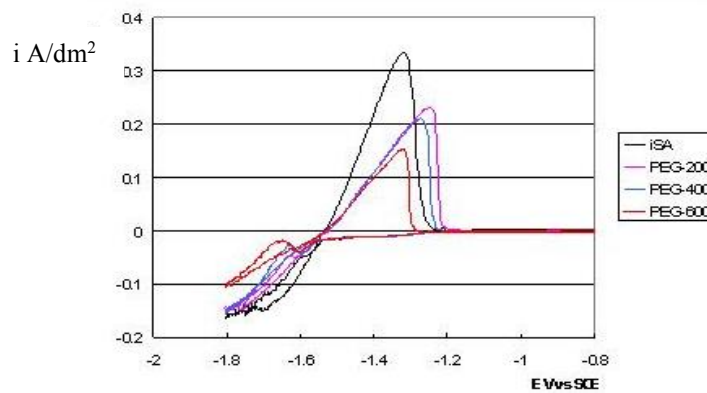
**Figura 1:** Celda de Hull y paneles obtenidos con diferentes concentraciones de aditivo nivelador  
**Figure 1:** Hull cell and panels made with different concentrations of additives

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. 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 mismo electrolito base para todos los depósitos realizados sobre tubos y se realizaron agregados sistemáticos de los diferentes aditivos estudiados.

Los depósitos se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido, análisis EDS y de difracción de rayos X.

Para evaluar la calidad de los depósitos se realizó además el ensayo descrito en [4] utilizado en la industria para recubrimientos galvanizados. 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  $\text{CuSO}_4$ . El punto final está dado por la aparición de un depósito de cobre rojizo sobre el sustrato de acero. El número de inmersiones NI se toma como índice semicuantitativo de la calidad del recubrimiento y de la cantidad de cinc depositada. Con determinados aditivos se produce un desprendimiento de burbujas y descascarado súbito del recubrimiento, fenómeno que suele atribuirse a la incorporación de los aditivos en el recubrimiento.

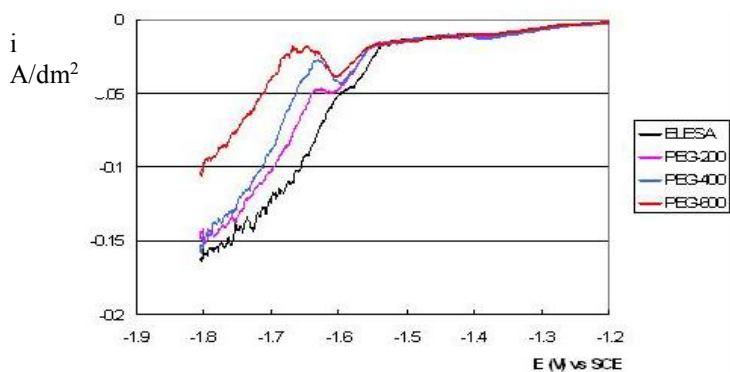
## **RESULTADOS**



**Figura 2:** Respuesta voltamperométrica de electrolito base solo y con agregado de 0.5 % de PEG-200, PEG-400 y PEG-600

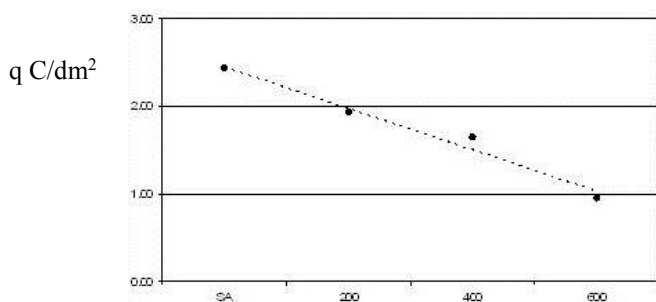
**Figure 2:** Voltammetric curves of the electrolyte without additives and with 0.5% PEG-200, PEG-400 and PEG-600

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, 6, 7]. En la figura 2 se muestra la respuesta voltamperométrica del electrolito base sin aditivos y con agregados de niveladores PEG. Se observa que se produce una polarización catódica (desplazamiento de las curvas hacia potenciales más catódicos, figura 3) y que disminuyen las cargas de redisolución anódica del cinc (Figura 4) a medida que aumenta  $PM_{PROM}$ . **Y esa información para qué nos sirve en este paper?**



**Figura 3:** detalle de las curvas de la figura 2 entre -1.2 y -1.8 V vs SCE.

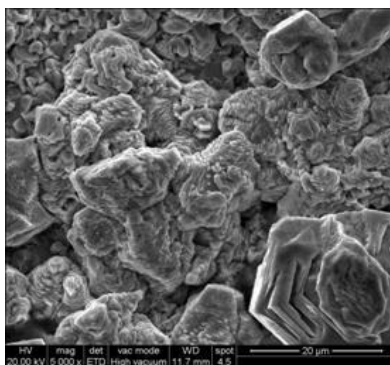
*Figure 3: Curves from figure 2 between -1.2 and -1.8 V vs SCE*



**Figura 4:** disminución de la carga de redisolución anódica de Zn.

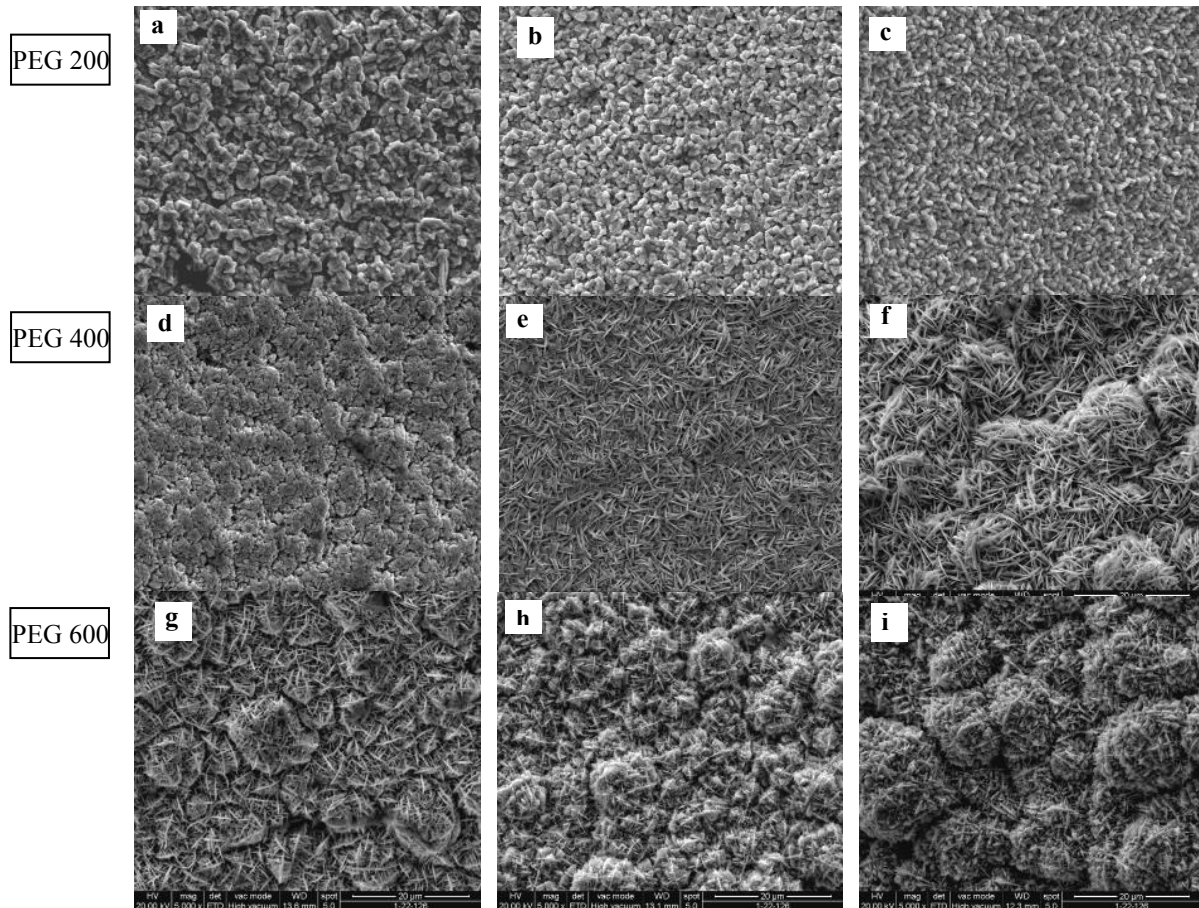
En los ensayos realizados en la celda de Hull, se observa que a mayor PM de los niveladores la zona de brillo óptimo se ensancha y por otro lado que la zona de depósitos dendríticos disminuye. Para un mismo PM para concentraciones crecientes se observa el mismo comportamiento.

En el depósito obtenido sin aditivos se observan al SEM macrocristales de 10 a 20 micrones de tamaño, de forma redondeada y superficie facetada (Figura 5).



**Figura 5:** Imagen SEM del depósito sin aditivos a 5000X  
*Figure 5: SEM image of the deposit without additives, 5000X*

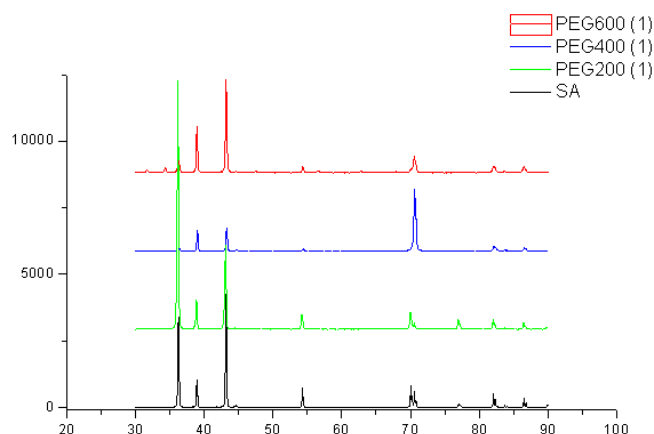
Las imágenes SEM de la figura 6 muestran la morfología y el tamaño de los cristales de cinc cuando se agregan los PEGs al electrolito base, pasando de una estructura parecida a las de la figura 5 para el PEG-200 a estructuras aciculares para el PEG-400, las cuales parecen agruparse en formaciones globulares tipo “repollo” en el caso del PEG-600. En general a medida que aumenta  $PM_{PROM}$  se verifica una reducción en el tamaño de los cristales resultando  $\leq 1\mu m$ .



**Figura 6:** Imágenes SEM de depósitos de cinc con PEGs a 5000X; a) PEG200 1%, b) PEG200 2%, c) PEG200 3%, d) PEG400 1%, e) PEG400 2%, f) PEG400 3%, g) PEG600 1%, h) PEG600 2%, i) PEG600 3%

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 [8- 10]. Esta tendencia aumenta con la concentración.

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 las modificaciones de las estructuras y morfologías de los cristales de cinc, no estaría asociada a la incorporación del aditivo en el mismo, sino a una alteración del mecanismo de depósito. Esto es concordante con lo que se observa en la figura 7 donde es claro como el PM del aditivo modifica la altura relativa de los picos de adsorción de RX de los espectros de difracción. Es importante destacar el hecho de que el cambio en el tamaño de una molécula con los mismos grupos funcionales genera una modificación importante en las morfologías cristalinas de los depósitos.



**Figura 7:** Espectros de difracción de rayos X de depósitos realizados con PEGs a 1% y una muestra sin aditivos (SA).

### CONCLUSIONES

- 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.
- El tamaño de las moléculas de los aditivos estudiados es un parámetro importante que influye en el crecimiento de los cristales y sus propiedades.
- El brillo y color de los depósitos se ve afectado tanto por la concentración como por el PM de los aditivos ensayados.
- Se confirma que las modificaciones morfológicas y de orientaciones cristalinas de los depósitos de cinc en medio alcalino no depende necesariamente de la incorporación de los aditivos en la matriz del recubrimiento.
- Estos resultados brindan nuevas herramientas para optimizar el diseño de formulaciones de aditivos.

### 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- The Hull cell: Key to better electroplating- Part I, R. Dargis, *Products Finishing Editorial Advisory Panel*, PF On Line, 2005.
- 6- 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.

- 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. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Kluwer Academic Publishers, New York, 2002.