

Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos

Mahmud, Z.A.⁽ⁱ⁾; Gordillo, G.⁽ⁱⁱ⁾; Dalkaine, C.V.⁽ⁱⁱⁱ⁾

⁽ⁱ⁾ INTI- Procesos Superficiales

⁽ⁱⁱ⁾ DQIAQF, Fac. de Cs. Exactas y Naturales, UBA.

⁽ⁱⁱⁱ⁾ Universidad Federal de Sao Carlos, UFSCar, Sao Pablo, Brasil.

Introducción

El proceso de electrocincado consta de una primera etapa de nucleación, que es seguida por la electrodeposición masiva. El proceso de nucleación es modificado por la presencia de aditivos, obteniéndose por su acción cambios en la morfología de los depósitos.

En ausencia de aditivo, las altas corrientes sobre los núcleos generan capas difusionales alrededor de ellos. Se producen choques entre los campos difusionales de los núcleos "colisiones blandas". Por lo tanto, queda impedida la llegada de los cationes cinc Zn^{2+} desde la solución a la superficie entre los núcleos. Los depósitos resultantes son de baja calidad y porosos.



Figura 1.a: altas corrientes generan "capas difusionales" alrededor de los núcleos

En presencia de aditivos bajan las corrientes que llegan a los núcleos. De esta manera los núcleos "chocan por colisión dura" [1]. En este caso, la corriente de intercambio J_o , disminuye eliminando la polarización por concentración sobre los núcleos. Así, el agregado de aditivo a la solución modifica la etapa de nucleación, mejorando las características de las superficies electrocincadas (son más niveladas y brillantes).

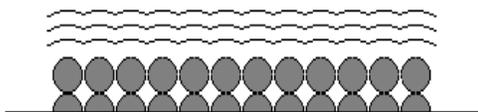


Figura 1.b: a baja densidad de corriente se produce una nucleación "dura", originando un depósito de calidad adecuada.

Metodología/Descripción experimental

Se emplearon soluciones mezcla de cloruro de cinc más cloruro de amonio, y de sulfato de cinc más sulfato de amonio a altas concentraciones, iguales a las utilizadas en la industria. Se utilizó para la preparación de las soluciones, drogas de calidad analítica y el agua destilada de calidad de 10 megaohm ($0.1\mu S$). Se empleó un electrodo de acero 1010, embutido en resina epoxi. El área del electrodo de trabajo fue de $0,2\text{ cm}^2$. Antes de cada medición se pulió el electrodo con esmeril 600, se lavó y se secó. Se utilizó para todas las mediciones, un contraelectrodo de platino, y un electrodo de referencia de calomel. Las mediciones se realizaron con un potenciostato Par 273. Se fijó un potencial E_i (fundamental porque E_i condiciona todo el proceso de electrodeposición). El valor del potencial E_i contra calomel en la solución, es tal que la densidad de corriente medida sea anódica, con un valor menor que $100\ \mu A\ \text{cm}^{-2}$, para minimizar la disolución del acero. Se hace así, para acondicionar el estado superficial antes del inicio de cada electrodeposición. Partiendo de un potencial E_i más catódico, puede perderse información acerca de los estadios iniciales del proceso de electrodeposición. Cabe destacar que partiendo siempre de E_i , se puede lograr mayor reproducibilidad, en la deposición tanto voltamétrica, como potenciostática, ó galvanostática).

Resultados

En la Figura 2 se presenta el efecto del agregado de aditivo a la solución, en las etapas de electrodeposición de cinc en medio ácido. La respuesta voltamétrica, obtenida a 10 mV s^{-1} , en presencia y ausencia de aditivo, muestra la existencia de la "reacción de hidrógeno" previa a la "reacción de electrodeposición". Se comenzó en ambos casos del mismo potencial inicial E_i

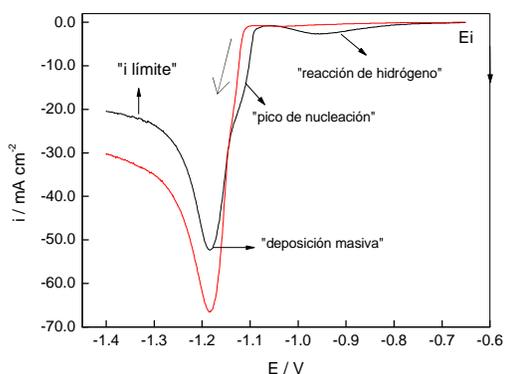


Figura 2: Efecto en las etapas de electro-deposición, del agregado de aditivo tiourea a la solución de electrodeposición.
 1-curva negra sin aditivo,
 2- curva roja con la adición de $3 \cdot 10^{-5}$ M de tiourea. Electrodo de trabajo de acero, contra-electrodo de platino, y electrodo de referencia de calomel. Solución de electrodeposición de cinc cloruro 0,3 M y amonio cloruro 4,2M a pH 4.

En presencia de aditivo tiourea, la reacción de hidrógeno previa a la electrodeposición disminuye, se atenúa la respuesta correspondiente a la etapa de nucleación, y aumenta la corriente del pico de deposición masiva en el que ocurre control mixto (activado y de transferencia de materia).

En la Figura 3, se correlaciona el j_0 y el grado de complejamiento de los cationes cinc en la solución por los aniones sulfato, cloruro, y cloruro con aditivo. Se presenta la aproximación de Tafel partiendo de un electrodo de trabajo con recubrimiento de cinc depositado sobre acero (carga depositada $3,7 \text{ C cm}^{-2}$). Se realizó un barrido anódico lento de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$, y se determinó el parámetro cinético j_0 .

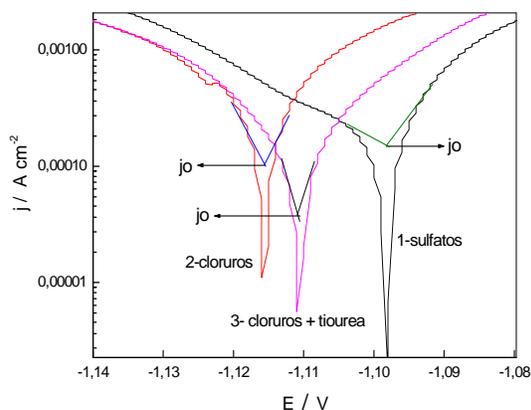


Figura 3: Efecto sobre la cinética (parámetro j_0) de aniones y tiourea.

Solución de electrodeposición. En el acero cincado se creció la carga hasta $3,7 \text{ mC cm}^{-2}$. Se barrió en el sentido anódico a $0,5 \text{ mV / s}$ hasta a E_g ($\eta=30 \text{ mV}$). En el caso de la solución de electrodeposición en medio de sulfatos se utilizó una solución de igual fuerza iónica (igual actividad), y pH que la solución en medio de cloruros de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ 1,3 M + Zn SO_4 0,3M y pH 4.

El valor de j_0 se muestra en la tabla 1. Se mostró que la cinética de la reacción se hace mas lenta, en el orden que se indica y se expresa en la Tabla 1:

Tabla 1.

| Densidad de corriente de cambio j_0 determinados mediante la aproximación de Tafel (A cm^{-2}) | | |
|---|---|---|
| $\text{ZnSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4 \text{Cl}$ | $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Tiourea}$ |
| $2 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ |

j_0 sulfatos > j_0 cloruros > j_0 tiourea (depósitos con mejores características)

Conclusiones

- Los aditivos cambian la cinética de nucleación y permiten lograr depósitos más nivelados y brillantes. Esto es debido a la colisión "dura" entre núcleos, que da lugar a depósitos más continuos que recubren totalmente el sustrato.
- Los aniones complejan el catión que se está depositando, y corren los potenciales de electrodeposición hacia valores más catódicos, a regiones en que se forman más núcleos y más pequeños.

Referencias

- Fletcher S., J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 419.
- B. R. Scharifker. Et al., Electrochimica Acta 26(1996)451.
- Tulio P. C. Tesis de doctorado. UFSCar- SP- Br. 1996
- A. Tarallo and L. Heerman. Journal of Applied Electrochemistry. 29 (1999) 585-591
- Sánchez Cruz Alonso y Palacios. Journal of Applied Electrochemistry. 23 (1993) 364-370.
- Johans, C. Kontturi, K. Schiffrin, D.J., Journal of Electroanalytical Chemistry, May 2002.
- Milchev A. J. Electroanal. Chem., 457 (1998) 35.
- Milchev A. J. Electroanal. Chem., 457 (1998) 47.
- Milchev A. M. I. Montenegro. J. Electroanal. Chem., 333 (1992) 93

Para mayor información contactarse con:
 Zulema Mahmud – zulema@inti.gov.