

INTI

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA TIOUREA EN LA ELECTRODEPOSICIÓN DE CINC.

Zulema A. Mahmud⁽¹⁾, Gabriel Gordillo⁽²⁾, Liliana Gassa⁽³⁾

RESUMEN

En este trabajo se analiza la influencia de la concentración de tiourea en el proceso de deposición de cinc por medio de técnicas electroquímicas encontrándose una concentración óptima en cuanto a la calidad del depósito que resulta ser mas refinado y nivelado

1 | INTRODUCCIÓN

Los aditivos, son en general sustancias orgánicas que se agregan a la solución de electrodeposición para modificar la calidad de los acabados metálicos. El aditivo, su química y mecanismo de acción en cada recubrimiento, así como su concentración en la solución modifica las propiedades físico-mecánicas de los depósitos. Esto es así, en cuanto a su apariencia, brillo, nivelado, espesor, micro-dureza microestructura y resistencia contra la corrosión, que son más o menos significativas según sean las condiciones de servicio del recubrimiento. Dicho de otro modo, se busca regular las propiedades del depósito, conforme a una concentración apropiada de aditivo o aditivos. Las concentraciones normalmente utilizadas son muy bajas desde 10⁻⁷M hasta 10⁻²M.

Si bien hay abundante bibliografía en relación al efecto de aditivos en el proceso de electrodeposición, no se discute sobre el mecanismo de acción en función de los grupos funcionales en la molécula. Existen en la bibliografía dos trabajos explicativos de los mecanismos de acción de los aditivos, el de L. Oniciu and L. Muresan y el de T. C. Franklin. Los diferentes tipos de crecimiento y la electrocristalización, han sido estudiados en función de la densidad de corriente y de la inhibición que producen los aditivos para el caso del cobre y otros recubrimientos como el zinc.

Los aditivos denominados agentes nivelantes, actúan por el mecanismo de adsorción, ellos al adsorberse en los picos, inhiben la deposición y favorecen que la deposición masiva sea en los valles, por ejemplo así ocurre en el caso de la tiourea, por lo que el depósito resulta ser más nivelado y liso.

El aporte principal de este trabajo es el empleo de técnica EIE de impedancia electroquímica en la determinación de la concentración óptima de aditivo tiourea, en la solución de electrodeposición de cinc en medio de cloruros.

2 | DETALLES EXPERIMENTALES

Se utilizó un electrodo de trabajo de acero 1010, de bajo contenido de carbono. El acero fue ensamblado en resina epoxi, con el objeto de evitar problemas de corrosión por rendijas. Antes de iniciar las experiencias se pulió el electrodo con esmeril 600, se lavó con agua corriente y destilada. Se secó con papel tissue antes de introducirlo en la celda. Inmediatamente se sumergió en la solución de electrodeposición, de composición ZnCl₂ 0,3 M + NH₄Cl 4,2 M (pH 4, I = 5,1 M) a la que se le agregó tiourea en una concentración de 10⁻⁵ M a 10⁻³ M.

Como contraelectrodo se empleó un electrodo de platino de 2 cm² y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. Todos los potenciales en el texto están referidos a este electrodo.

Antes de cada medida electroquímica se aplicó un potencial E_i de 5 mV más positivo que el potencial de circuito abierto ECA hasta una densidad de corriente constante de 100 μ A cm⁻² (\approx 300 s). Para la deposición voltamétrica, se realizó el barrido de potencial en sentido catódico a 10 mV s⁻¹ desde el E_i elegido hasta el potencial final E_f = -1.5 V.

Las medidas de EIE se realizaron a diferentes potenciales de electrodeposición aplicando una onda sinusoidal de 0.005 Hz \leq f \leq 105 Hz con una amplitud de 5 mV.

Se utilizó un potenciostato - galvanostato EG&G Princeton Applied Research Par 273 y 273 A.

3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **FIGURA 1** muestra los voltamperogramas obtenidos en presencia y en ausencia de aditivos. En el mismo se han identificado cinco zonas de potencial en las que se distinguen procesos cuyo estudio es esencial para comprender el mecanismo de la electrodeposición en las condiciones de trabajo.

La zona de potenciales llamada "Z1", que puede atribuirse al mecanismo de reducción de protones H⁺ durante la electrodeposición de zinc sobre acero y a la deposición de zinc UPD. La zona de nucleación del cinc ("Z2"), la zona de electrodeposición activada ("Z3"), la zona de deposición masiva con control por transferencia de materia ("Z4") y la zona "Z5" de tendencia a la corriente límite en que se produce la reducción del metal además de la descomposición del agua, la evolución de hidrógeno y las reacciones de alcalinización superficial propuestas por Romankiw para metales de transición.

Es posible observar que en presencia de tiourea, la zona Z1 se aplana a medida que la concentración del aditivo aumenta, y se modifica la zona de nucleación ("Z2"). Este hecho estaría indicando que la adsorción de tiourea produce un cambio en la cinética de la reacción de nucleación.

En ausencia de aditivo, durante el proceso de nucleación en "Z2", las altas corrientes que se forman sobre los núcleos, generan "campos difusionales" alrededor de ellos (ver el plateau en la figura 1). Se producen choques entre los campos difusionales con "colisiones blandas". Por lo tanto, la llegada de los cationes cinc Zn²⁺, desde la solución a la superficie, entre los núcleos, queda dificultada originando depósitos de baja calidad y porosos.

En presencia de tiourea, aumenta la corriente del pico de deposición masiva y el potencial del mismo se corre hacia valores más anódicos, mientras que la zona de tendencia a la corriente límite "Z5" se ve levemente modificada.

En presencia de aditivos bajan las corrientes que llegan a los núcleos. De esta manera, se ve facilitada al formación de una capa continua "por colisión dura".

En la **FIGURA 2**, se ve un refinamiento de grano en el caso de las superficies electrocristalizadas, cuando se agrega aditivo tiourea a la solución. Así, se mejoran las características, que son más uniformes y brillantes.

En la **FIGURA 3** se muestra el diagrama de Nyquist a distintos potenciales de electrodeposición, sin adición de tiourea a la solución, obteniéndose una constante de tiempo capacitiva en el alcance de frecuencias medido para -0,95 V y los mayores valores de impedancia. En la misma Figura, se ve que a medida que el potencial se hace más negativo, comienzan a definirse dos constantes de tiempo solapadas a un potencial de (-1.12 V) las que se definen como un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y una contribución difusional a bajas frecuencias para -1.14 V.

En la **FIGURA 4**, los diagramas de impedancia se modifican con el agregado de tiourea.

Se observa que en -1,12V, en presencia de tiourea, con mayores adiciones de la misma, disminuyen los valores de impedancia. A la vez a ese mismo potencial cuando la concentración de tiourea aumenta de 5 \times 10⁻⁵ M hasta 5 \times 10⁻⁴ M, la "Resistencia de transferencia de carga, RTC" es mayor (por ser mayor el valor del diámetro o la resistencia real) por lo que es menor el valor de j ω (densidad de corriente de intercambio). Siendo j ω = K^o * C, un valor bajo de la corriente de intercambio implica un valor bajo de K^o (constante cinética de deposición). Una RTC alta implica una cinética de reacción más controlada, luego es posible que mejore la calidad de los depósitos.

La **FIGURA 5**, para E = -1.14 V, muestra que en esta zona de potencial es más importante el efecto del agregado de tiourea.

En la figura 5, se observa que adicionando concentraciones muy bajas de tiourea a la solución de electrodeposición (5 \times 10⁻⁵ M) disminuye el valor de la componente real de la impedancia. Cuando se adiciona tiourea en la solución hasta una concentración de 1 \times 10⁻⁴ M aumenta el diámetro del círculo a altas frecuencias. El valor de la inversa j ω disminuye, también disminuye k para la concentración Zn de la especie que se está depositando y a partir de una concentración de 1 \times 10⁻⁴ M de tiourea, que es óptima.

La **FIGURA 6**, muestra el diagrama de Nyquist en la zona de deposición masiva con control por transporte a -1,19V:

En esta zona de potenciales puede verse que la concentración del aditivo óptima es 2,5 \times 10⁻⁴ M de tiourea porque a esa concentración aumenta RTC y en esa concentración la constante de velocidad de reacción deposición es más baja y consecuentemente más controlada. La concentración de aditivo mayor en este caso es porque la deposición masiva ocurre con control por transporte y también tiene lugar la reacción paralela de descomposición del agua.

4 | CONCLUSIONES

1. La aplicación de la técnica de EIE, ha mostrado su potencialidad para estudiar el efecto de aditivos en las características de los electrodepósitos formados.
2. La cantidad óptima de aditivo para lograr un depósito de buena calidad, depende de la zona de potencial estudiada, ya que en cada una de ellas, el control se modifica.
3. Un aumento en el valor de la resistencia de transferencia de carga implica una disminución de la constante de velocidad de reacción k_o y por lo tanto, corresponde a una deposición más controlada.
4. Ese valor óptimo de concentración del aditivo se alcanza, cuando aumenta el valor de la resistencia de transferencia de carga.

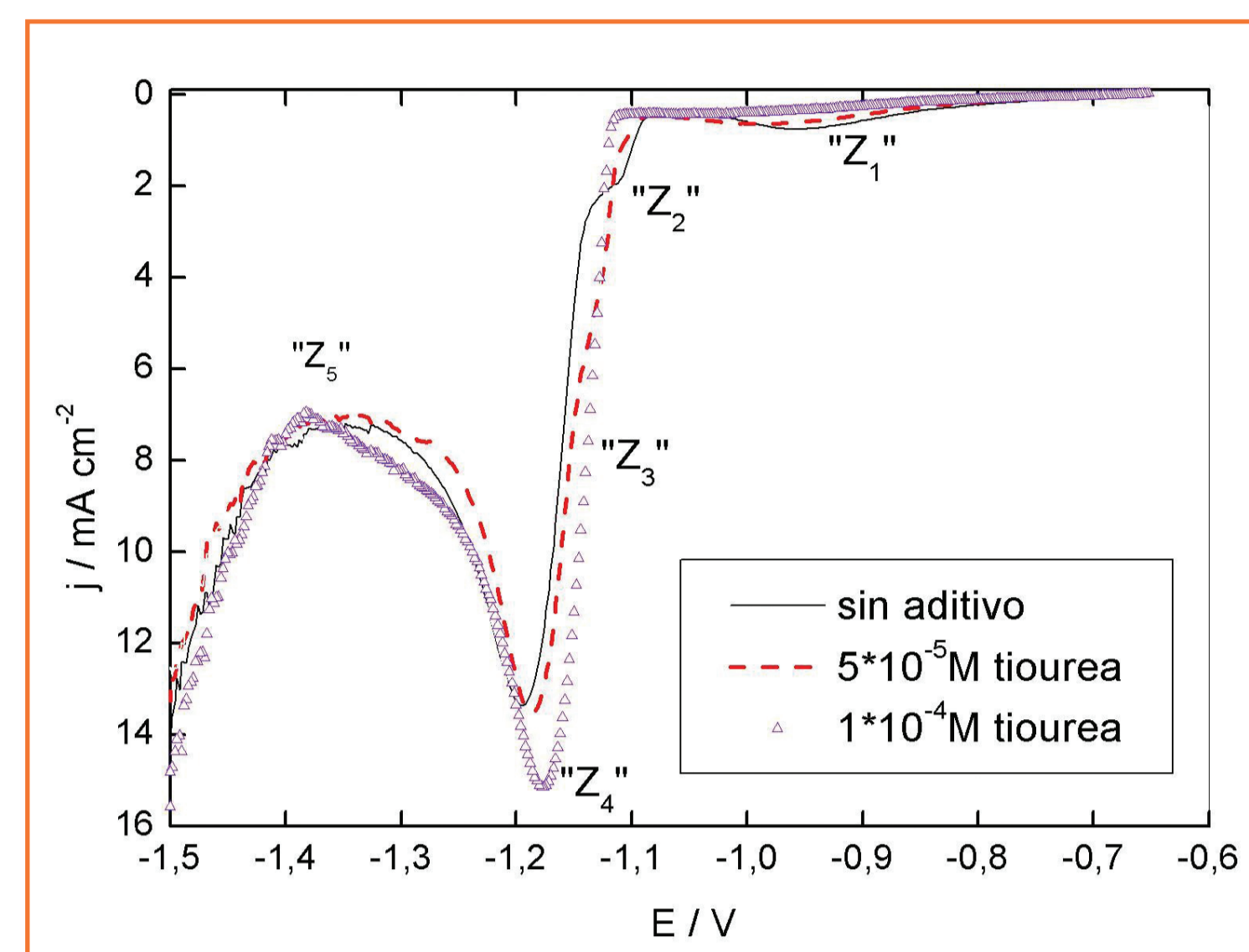


FIGURA 1 Voltamperogramas de deposición a $v=10\text{mVs}^{-1}$. Negro sin aditivo, rojo $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, violeta $1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

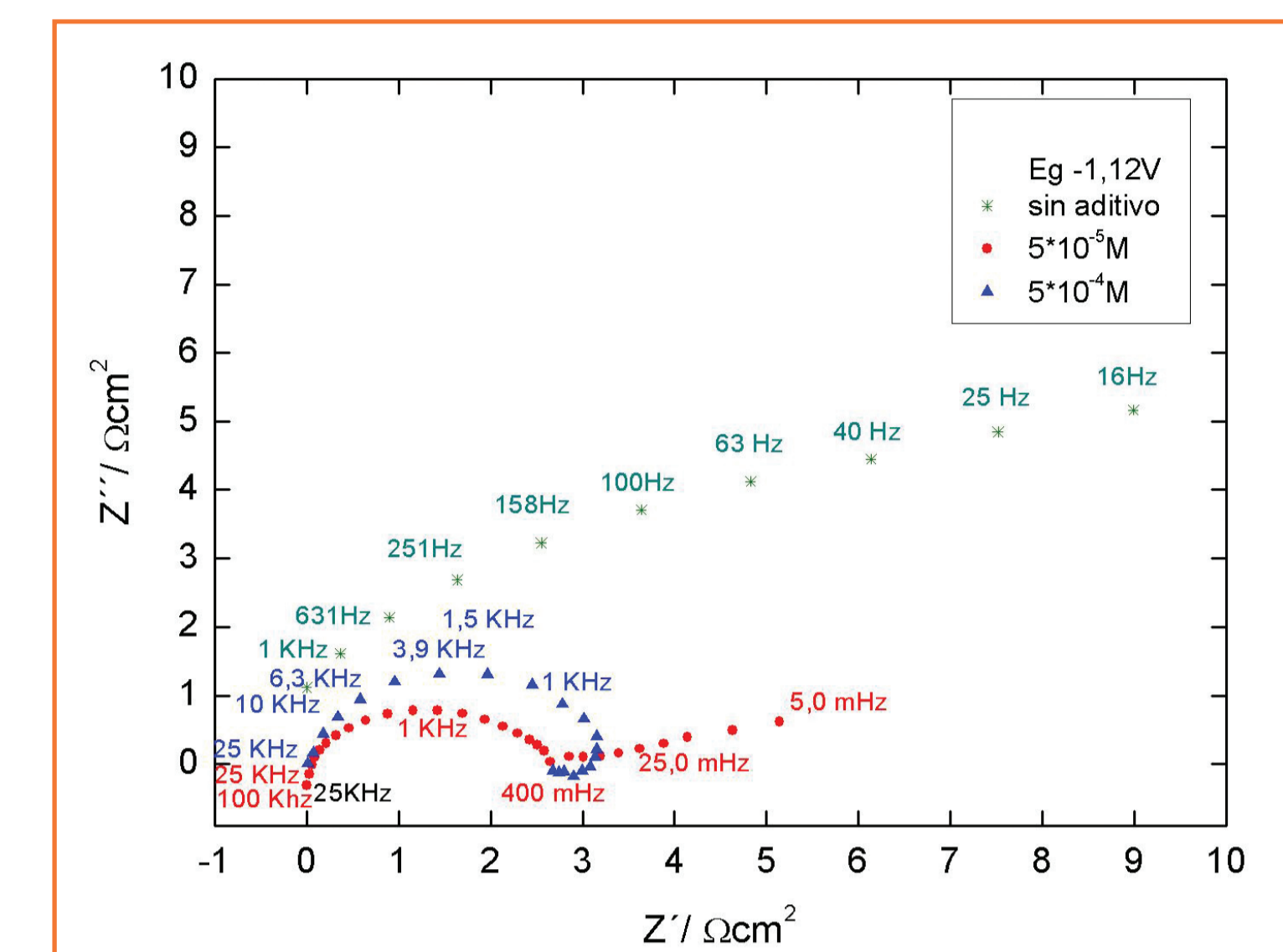


FIGURA 4 Diagrama de Nyquist a -1,12V, La solución de electrodeposición de ZnCl₂ 0,3M + NH₄Cl 4,2M pH 4, sin aditivo y con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

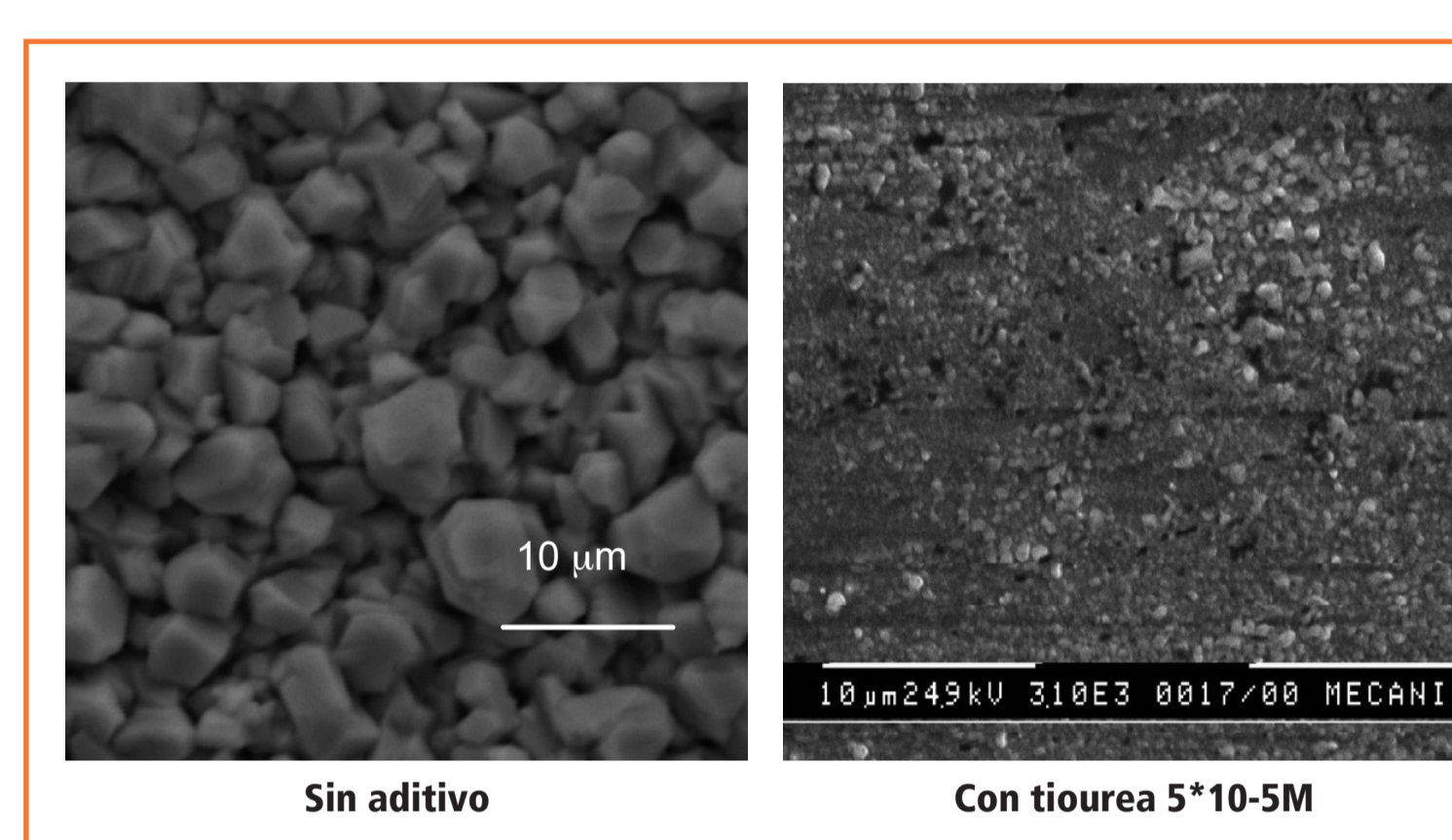


FIGURA 2 Fotomicrografías de depósitos de zinc obtenidos a) sin aditivo y b) con tiourea $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ por Microscopio de barrido SEM. Los depósitos fueron crecidos en el potencial de nucleación a E_g = -1,12V hasta 0, 2 Ccm⁻².

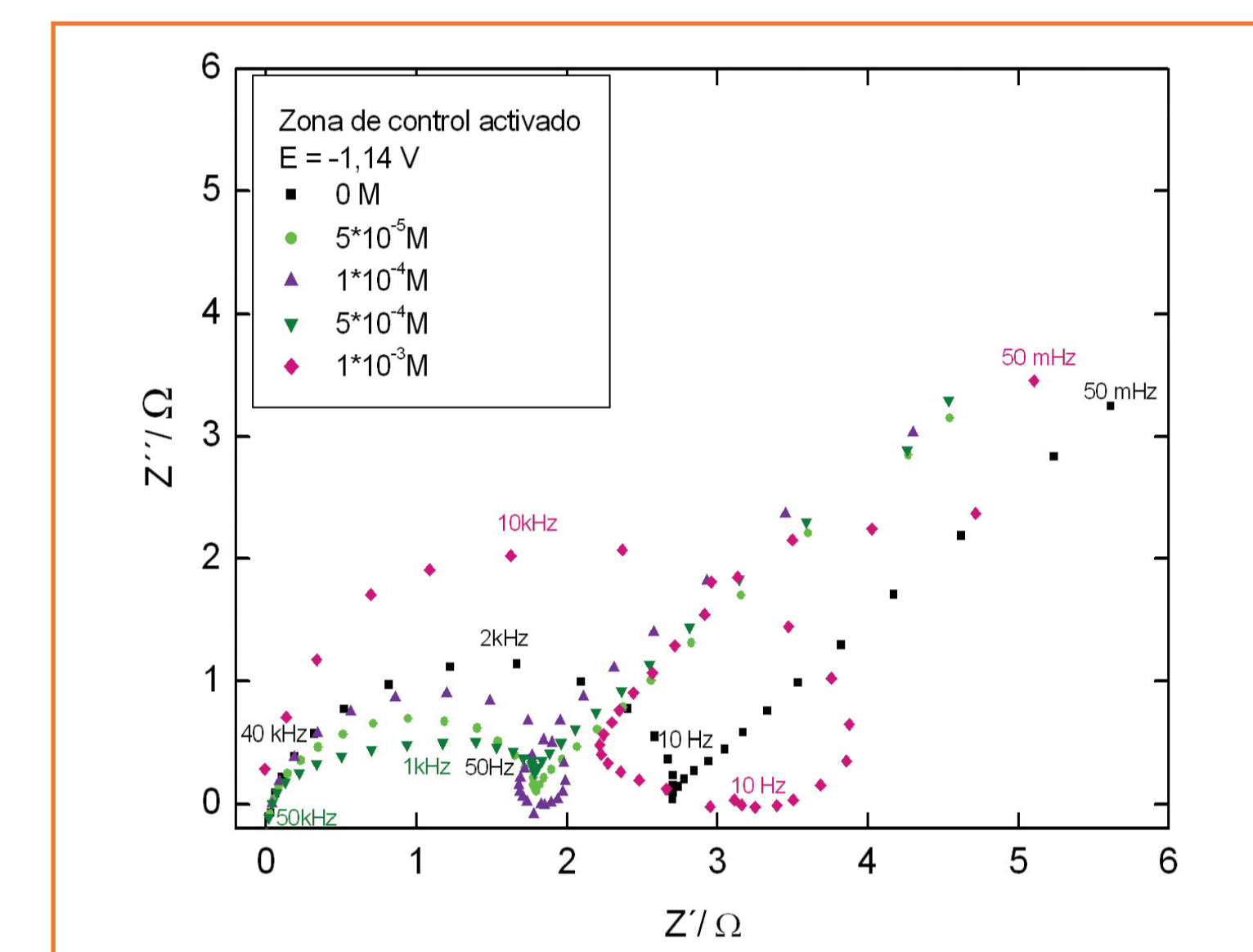


FIGURA 5 Diagrama de Nyquist a -1,14V, La solución de electrodeposición de ZnCl₂ 0,3M + NH₄Cl 4,2M pH 4, sin aditivo y con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

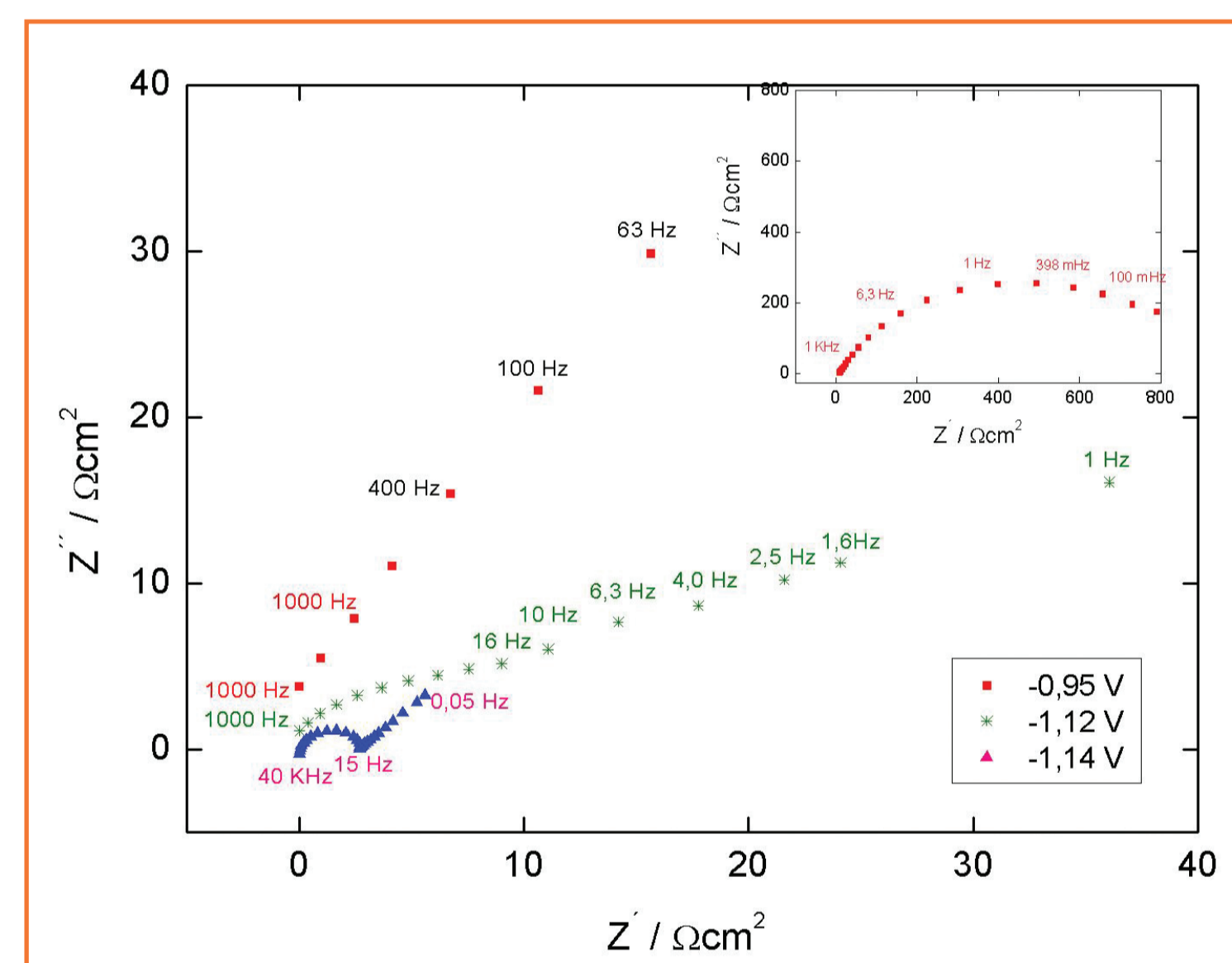


FIGURA 3 Diagrama de Nyquist en distintas zonas de potenciales indicados en la figura 1. La solución de electrodeposición de ZnCl₂ 0,3M + NH₄Cl 4,2M pH 4, sin aditivo. Recuadro: diagrama de Nyquist para el caso de potencial de -0,95V.

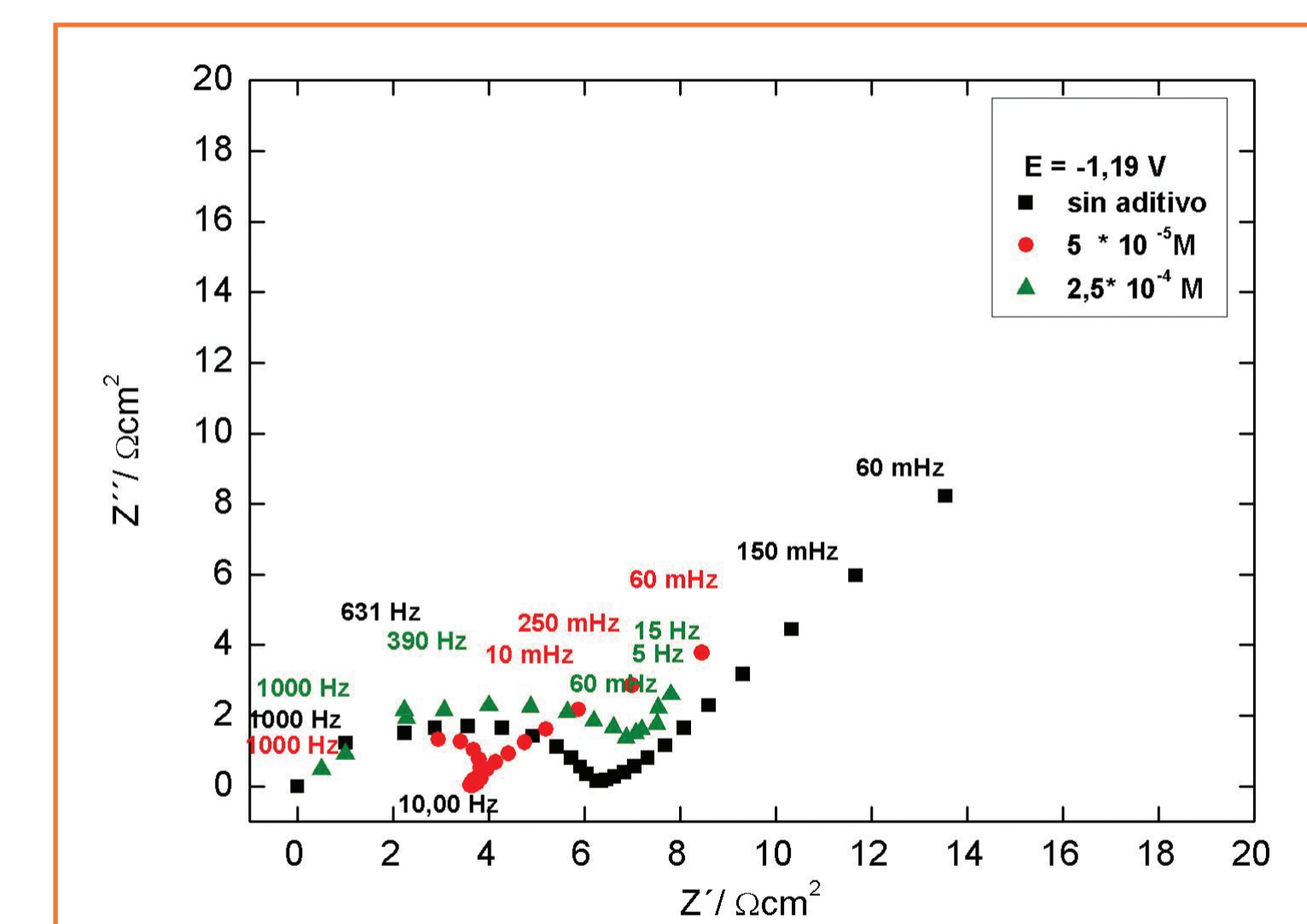


FIGURA 6 Efecto en el Diagrama de Nyquist en la zona de deposición masiva con control por transporte, a -1,19 V. La solución de electrodeposición: ZnCl₂ 0,3M + NH₄Cl 4,2M pH 4 con el agregado de distintas concentraciones de tiourea.

REFERENCIAS

1. Derek Pletcher and Frank C. Walsh. Industrial Electrochemistry. Second Edition. Chapman and Hall. 1990. Ch. 8. p. 385-450.
2. J. W. Dini. Electrodeposition. Noyes Publication. 1992.
3. L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", Journal of Applied Electrochemistry 21, (1991) 565.
4. Mahmud, Z. A. Tesis sobre "Influencia de los aditivos utilizados en la electrodeposición de zinc". FCEN-UBA.2010
5. T. C. Franklin. Surface and Coating Technology. 30(1987)415.
6. R. Winand. Journal of Applied electrochemistry 21 (1991) 377.
7. R. Winand. Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloy. Modern Electroplating Fourth Edition. Edited by Schlesinger and Milan Paurnovic. 2000. John Wiley and Sons, Inc.
8. R. Winand. Electrocrystallization. Process Metallurgy 3. Editor I. H. Warren. Elsevier. 1984.47
9. Tohru Watanabe. Nano-plating. Films Formation Mechanism in Electrodeposition. Chapter 2. Elsevier. 2004.97.
10. D. R. Turner. Proceedings of the Symposium of Electrodeposition Technology. L. T. Romankiw. Ed. 1987. p. 417-422.
11. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods. John Wiley and Sons. 2001.
12. K. J. Vetter. Electrochemical Kinetics, Academic Press. 1967.
13. G.Trejo, R. Ortega B., ang Y. Meas.V.P. Ozil, E. Chainet, and B. Nguyen. JJ. Electrochem. Soc., 12, 145(1998) 4091.
14. Ki -Deok Song, Kwang Bum Kim, Seong - Ho Han, and Hongkee Lee. Electrochemical and Solid Letters, 7 (2) (2004) C20-C24.
15. Jae -Woo Kim, Joo Yul Lee and Su- Moon Park. Langmuir 20 (2004) 459.
16. T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud and J. Crousier. Corrosion Science, Vol 39.Nº3 (1997) 529.
17. Joo-Yul Lee, Jae -Woo Kim, Min -Kyu Lee, Hyun -Joon Shin, Hyun -Tae Kim, and Su- Moon Park. Journal of the Electrochemical Society 151 (2004) C25-C31.
18. L. T. Romankiw. Proceedings of the Symposium of Electrodeposition Technology. Ed. D. H. Turner. 1987, p301-326.
19. Fletcher S., J. Electroanal. Chem., 118 (1981) 419.
20. C. Cachet, R. Wiart. Electrochimica Acta 44 (1999) 4743- 4751.

⁽¹⁾ Instituto Nacional de Tecnología Industrial.

Av. General Paz 5445, (1650) San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾ INQUIMAE – DQIAQF, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA).

C. Universitaria, Pab. II (1428). Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾ INIFTA. Universidad Nacional de La Plata.

Argentina Diagonal 113 e 63 y 64.

E-mail (Z. A. Mahmud): zulema@inti.gov.ar

