



# ATOTECH

## **Nueva generación de electrolitos de ZnNi ácido para aplicaciones a bombo**

*Michal Kaczmarek , Markus Ahr. Atotech Deutschland GmbH, Trebur. (Resumido por Josep Pineda. Atotech España S.A.U. Cerdanyola del Valles)*

La demanda de ZnNi en la industria del automóvil está en continuo aumento. Son de especial interés las aleaciones del 12 al 15% por su alta protección frente a la corrosión, junto con una mayor resistencia a la abrasión y a la temperatura, mayor que en los recubrimientos habituales de cinc u otras de sus aleaciones.

A pesar de las grandes ventajas que aportan los recubrimientos de ZnNi ácidos, existen todavía algunas áreas de aplicación, como los recubrimientos a bombo y piezas de geometrías complicadas, en los que es necesario tratarlas en procesos alcalinos.

En este documento, investigaremos aplicaciones a bombo con electrolitos de ZnNi ácidos libres de amonio y de ácido bórico con propiedades de penetración y de cubrición mejoradas. Presentaremos su resistencia a la corrosión con diferentes top-coats además de investigar mediante técnicas de FIB y de XRD, su estructura y textura. Finalmente la distribución de espesores y la incorporación de Ni la veremos en comparación con las que se obtienen usando los procesos alcalinos.

### **Introducción**

Los procesos electrolíticos de ZnNi se dividen en dos grupos generales, alcalinos y ácidos. A pesar de las grandes ventajas que presentan los electrolitos ácidos, como su alta eficiencia, su mayor productividad, la posibilidad de recubrir materiales difíciles como la fundición y su menor costo, todavía existen aplicaciones en las que predominan los electrolitos alcalinos, básicamente debido a su facilidad de mantenimiento y a la mejor distribución de espesores que se obtiene cuando se tratan piezas de geometría compleja y a bombo.

El aumento de las demandas de calidad y los períodos de garantía son las razones por las que se precisan mejores prestaciones contra la corrosión, especialmente en la industria del automóvil. Al mismo tiempo, las necesidades de reducción de costo y de incremento de productividad obligan a buscar nuevas soluciones. Es aquí donde la mejora del poder de cubrición y penetración (distribución de espesores) de los electrolitos de ZnNi ácidos permitiría disminuir

los tiempos de recubrimiento e incrementar la producción. Por otra parte, recubrimientos más homogéneos permitirán mejorar la resistencia a la corrosión y la calidad.

En este estudio introducimos el nuevo proceso de Atotech (Zinni 220), que por sus propiedades de distribución de espesores y cubrición, podría reemplazar a los procesos de ZnNi alcalino, abriendo un área de aplicación nueva para los procesos de ZnNi ácidos y proporcionando amplias posibilidades de mejora de calidad y productividad. Compararemos este proceso con los ZnNi ácidos clásicos y con la última generación de electrolitos de ZnNi alcalinos.

## Proceso experimental

Para las investigaciones de los recubrimientos, se utilizaron paneles de célula Hull, 15 min a 1 A y se trataron piezas en bombo a corrientes desde 0,5 a 1,5 A/dm<sup>2</sup>. Los recubrimientos de ZnNi se hicieron con Zinni 220 y con otros dos electrolitos de ZnNi de última generación :

Zinni 220 (electrolito de ZnNi ácido de nueva generación libre de amonio y de ácido bórico).

Electrolito convencional de ZnNi alcalino a bombo.

Electrolito de ZnNi ácido de última generación

Los parámetros de aplicación se hicieron de acuerdo con sus informaciones técnicas.

Las mediciones de espesores y de contenido en Ni se hicieron usando un equipo de fluorescencia de rayos X (XRF) de Fischer. Los ensayos de resistencia a la corrosión se efectuaron en los tornillos M10 en CNS según ASTM B-117 y según el test cíclico VDA 233-102. La identificación de la fase cristalina, se hizo en paneles mediante difracción de Rayos X con un equipo Rigaku usando radiación  $\alpha$  del Cu, con el software EVA de Bruker para la identificación de la fase y el refinado Rietveld para su definición final. Los cortes metalográficos con haz iónico (FIB) para investigar la textura del depósito, se hicieron con el equipo FEI Helios Nanolab 660.

## Resultados y discusión

Es de sobra conocido que la alta protección catódica que provee el recubrimiento de ZnNi es resultado de su estructura en fase- $\gamma$ . De todas maneras esta no es la única que se forma durante la deposición de los recubrimientos de ZnNi tanto en electrolitos ácidos como alcalinos. Las aleaciones de Ni entre el 12 -15% dan la mayor concentración de estructura en fase- $\gamma$  en el depósito y, por tanto, la mejor protección anticorrosiva. Para analizar la fase de la estructura del depósito obtenido con el nuevo proceso de ZnNi ácido en condiciones standard, hemos usado la difracción de rayos X.

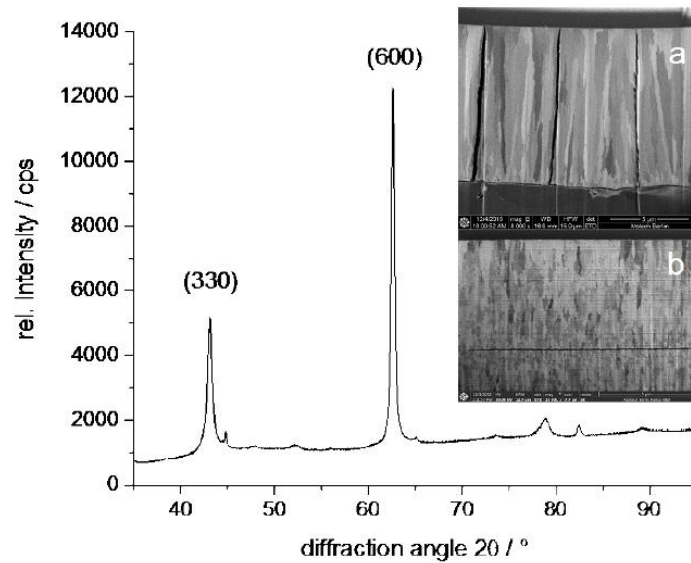


Figura 1: Difracción de rayos X del Zinni 220;  
Corte metalográfico FIB del Zinni 220 a bastidor (a) y a bombo (b)

Como podemos observar en la Fig 1, la estructura en fase- $\gamma$  es la que domina en el depósito. Al lado de la gráfica vemos la textura del depósito obtenido mediante aplicación a bombo y a bastidor. Ambas presentan una textura orientada con crecimiento preferentemente columnar. Las fracturas que se observan en la de bastidor no son en ningún caso típicas de los recubrimientos de ZnNi, sino que son resultado de la preparación de la muestra (base demasiado fina). La textura de los depósitos obtenidos a bombo o a bastidor presenta ligeras diferencias. Es habitual que en los recubrimientos a bombo se observen depósitos capa a capa.

## Velocidad de deposición y distribución de espesores en piezas a bombo

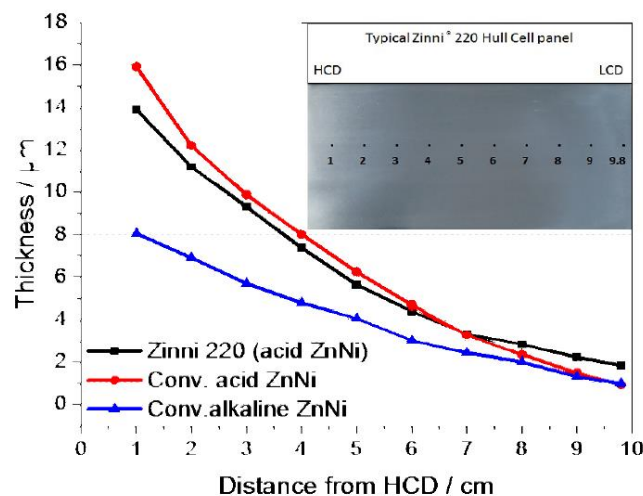


Figura 2. Comparativa de distribución de espesores en paneles de Celula Hull entre Zinni 220 y electrolitos convencionales de ZnNi alcalino y ácido.

Podemos observar en esta figura 2, que la distribución de espesores de los procesos alcalinos sigue siendo mejor que las de los procesos ácidos. Es importante, no obstante, mencionar que el espesor conseguido en zonas de muy baja densidad de corriente es de más de un 100% mejor en el caso del Zinni 220 comparado con los otros electrolitos (ver medidas en puntos 9 y 9.8). La distribución de espesores es también mejor que la del electrolito de ZnNi ácido de última generación.

La distribución de aleaciones de Ni (no detallada en la figura2) está siempre entre el 12 -15% y varía solo ligeramente con la densidad de corriente. Es interesante indicar que el contenido en Ni disminuye ligeramente aumentando ddc en los electrolitos ácidos contrariamente a lo que sucede en los alcalinos, donde el %Ni aumenta incrementando la ddc.

Para estudiar las ventajas del nuevo proceso de ZnNi ácido a bombo, recubrimos a bombo con Zinni 220, ZnNi alcalino y ZnNi ácido, tornillos idénticos aplicándoles la misma densidad de corriente y tiempo en todos los casos (Resultados en Fig.4)

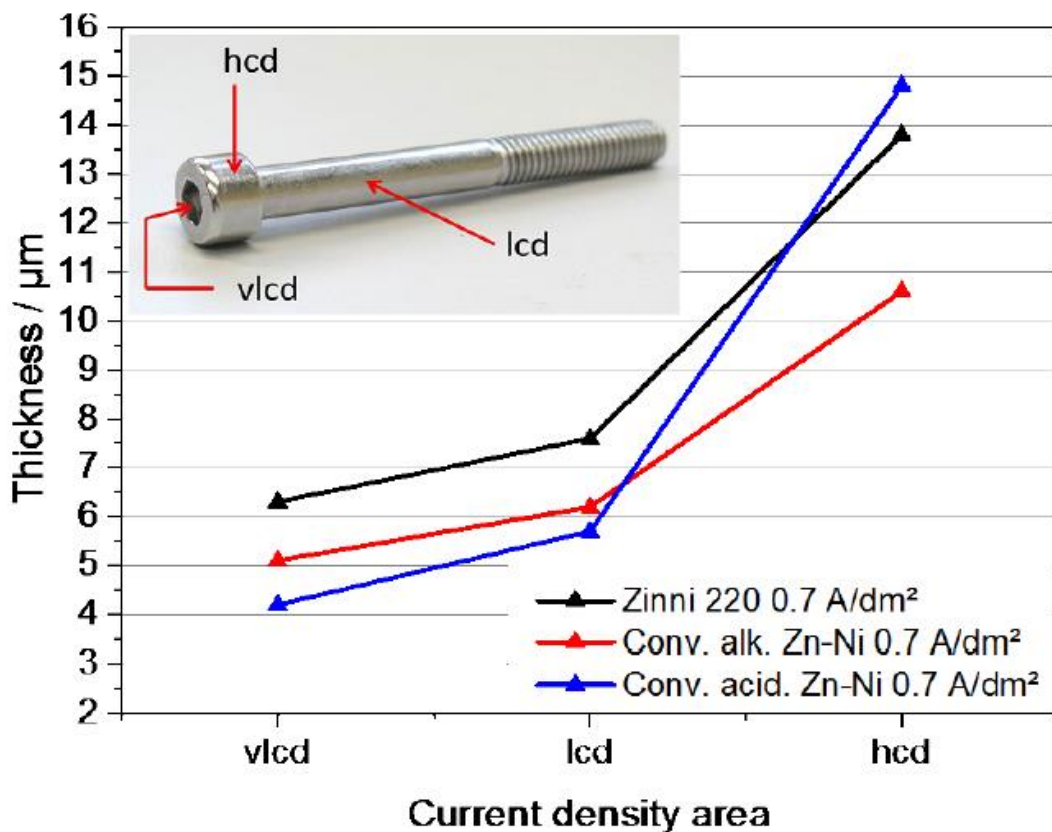


Figura 4. Espesor medido en varios puntos con XRF tras deposición a 0,7 A/dm<sup>2</sup>. vlcd: Muy baja densidad de corriente; lcd: baja densidad de corriente; hcd: alta densidad de corriente

Para investigar con mayor detalle, se recubrieron tornillos a 0,5 A/dm<sup>2</sup>, se cortaron y sus espesores se determinaron por SEM (resultados no detallados en este informe). Los puntos de medición se indican en la Fig 5 y los resultados obtenidos en la tabla 1

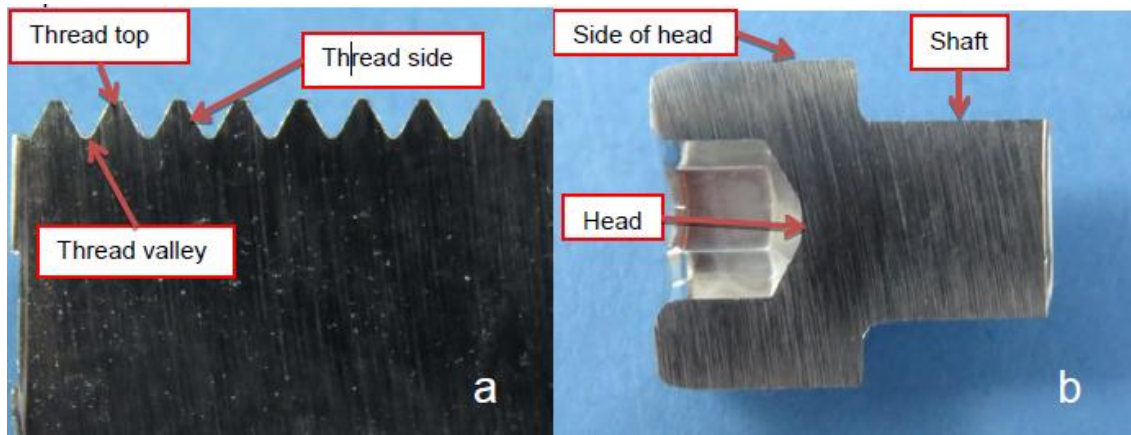


Figura 5. Puntos de medición por SEM de tornillos recubiertos en diferentes electrolitos de ZnNi a 0,5 A/dm<sup>2</sup>. Zona de la rosca (a); Zona de la cabeza (b)

Measuring point	Thickness / $\mu\text{m}$		
	Conv. acid Zn-Ni	Zinni <sup>®</sup> 220	Conv. alk. Zn-Ni
Head	3.6	5.2	4.0
Side of head	8.6	9.1	8.6
Shaft	4.8	5.9	5.7
Thread top	10.5	9.3	10.9
Thread valley	10.4	8.6	5.6
Thread side	10.2	8.9	8.0

Tabla1: Comparativa de espesores obtenidos con distintos electrolitos a 0,5 A/dm<sup>2</sup> en los puntos de medición indicados en la Figura 5.

Evaluando la tabla anterior, observamos que la velocidad de deposición del nuevo proceso de ZnNi ácido en las zonas de baja densidad de corriente (LCD) es mucho mayor que la del electrolito alcalino. No solo eso, el espesor en la zona de alta densidad de corriente (HCD) del Zinni 220 es muy similar a la del electrolito de ZnNi alcalino de última generación e incluso la distribución de espesores del Zinni 220 es mejor que la del electrolito alcalino de última generación. De igual manera, usando el mismo tiempo de deposición, tanto la distribución como el espesor en zonas de baja densidad de corriente (LCD) es mucho peor en los electrolitos de ZnNi ácido de última generación que en los demás.

## Eficacia catódica

Una de las mayores ventajas de los procesos de ZnNi ácidos es su elevada eficiencia. Veamos una comparativa de la eficacia catódica entre distintos electrolitos recién formulados de ZnNi ácido y alcalino a diferentes densidades de corriente. Como vemos en la Fig. 6 a, la eficacia catódica medida gravimétricamente en los electrolitos ácidos y alcalinos puede ser muy elevada a bajas densidades de corriente. El comportamiento, no obstante, difiere completamente al incrementar la densidad de corriente aplicada. A densidades de corriente elevadas, el rendimiento del electrolito alcalino cae hasta alrededor del 40-50%, mientras que el de los ácidos aumenta al aumentar la ddc y llega a alcanzar casi el 90%. Es importante también indicar

que el comportamiento de los electrolitos envejecidos difiere en muchos casos del de los nuevos. Las experiencias indican que los ácidos se mantienen alrededor del 90% (siempre que el contenido salino no sobrepase el límite de conductividad) aún envejecidos, mientras que los alcalinos se suele estabilizar a largo plazo alrededor del 40-50% (carbonatos y descomposición de sus propios componentes) y dependerá en mayor grado de la ddc, el contenido en Zn y la cantidad de aditivos orgánicos.

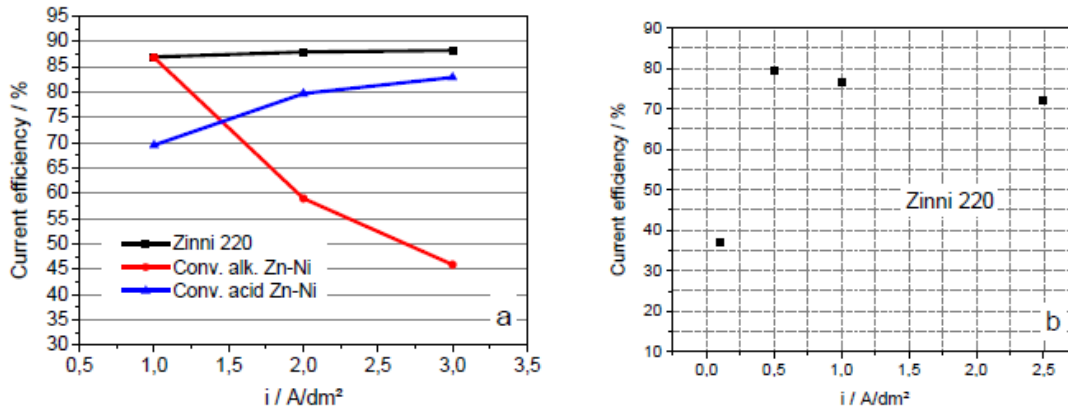


Figura 6: Comparativa de eficacias catódicas en diferentes procesos de ZnNi recién formulados, medidos gravimétricamente (a). Evaluación electroquímica de la eficacia catódica en función de la densidad de corriente en el Zinni 220 (b).

La eficacia catódica en función de la densidad de corriente la hemos medido electroquímicamente en el proceso Zinni 220 (Fig 6 b). Los resultados corroboran los obtenidos gravimétricamente. A densidades de corriente muy bajas, la eficacia del proceso ácido es muy baja (alrededor del 40% a 0,1 A/dm²). De todas maneras, al alcanzar los 0,5 A/dm² ya obtenemos más del 90%, que se mantiene aumentando la ddc.

## Zinni 220. Protección anticorrosiva

El comportamiento de las piezas tratadas con Zinni 220 en cámara de niebla salina según ASTM B -117 pasivadas o con pasivado + topcoat han superado con éxito las exigencias que se le piden a los recubrimientos de ZnNi tanto a corrosión blanca como roja (fig.8 , a,b,c). Solo apreciamos un ligero velo tras 1000 h en CNS, y se pueden conseguir más de 500 h sin cambio alguno de color con el pasivado Tridur DB y sin top coat. (figura 7).

Tras ensayo cíclico VDA 233-102, también se aprecia un mejor comportamiento a la corrosión. En la figura 8, (d, e,f) vemos piezas tratadas con Zinni 220 + Ecotri HC2 y selladas con Corrosil Plus 501 o Corrosil Plus 315L tras 15 ciclos sin presencia de corrosión roja.

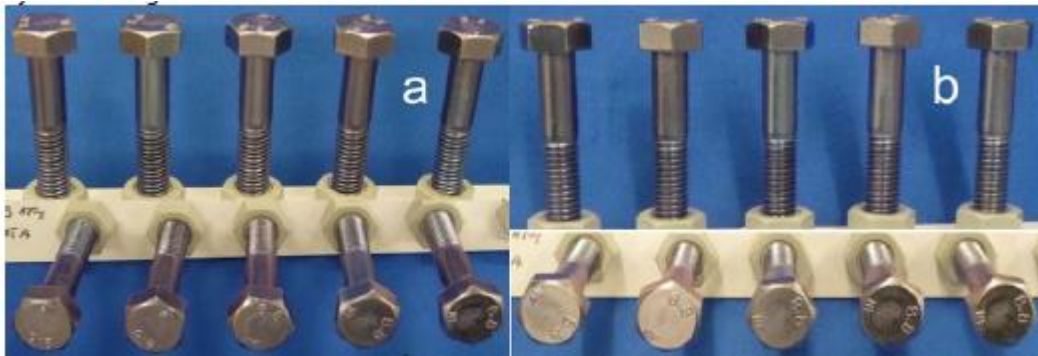


Figura 7: Tornillos M10 tratados con Zinni 220 pasivados con Tridur DB y deshidrogenados a 210°C durante 4 horas tras pasivado. Antes CNS (a) y tras 504 h CNS (b) según ASTM B\_117

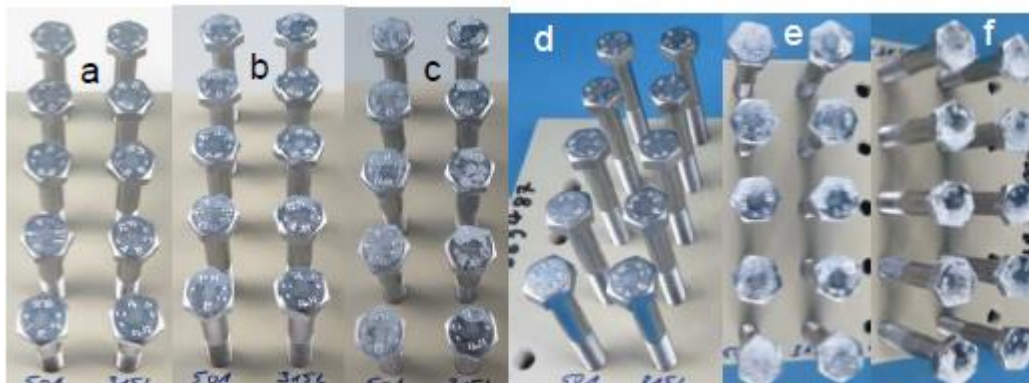


Figura 8: Tornillos M10 tratados con Zinni 220 pasivados con Tridur DB y sellados con dos productos distintos (Corrosil Plus 501-izquierda; y Corrosil Plus 315L-derecha).

Fotos antes de CNS (a), tras 240 h CNS (b) y tras 1055h CNS (c) según ASTM B -117; Tornillos M10 tratados con Zinni 220 pasivados con Ecotri HC 2 y sellados con dos productos distintos (Corrosil Plus 501-izquierda; y Corrosil Plus 315L-derecha) testados en cámara de ciclos combinados según VDA 233-102. Fotos antes de ensayar (d); tras 10 ciclos (e) y tras 15 ciclos (f).

Pasado con éxito el ensayo de adherencia: Piezas tratadas con Zinni 220 a diferentes densidades de corriente sometidas a 300°C durante 30 min con posterior inmersión en agua a T ambiente, no presentan delaminación ni ampollado en ninguna de ellas (Fig 9).

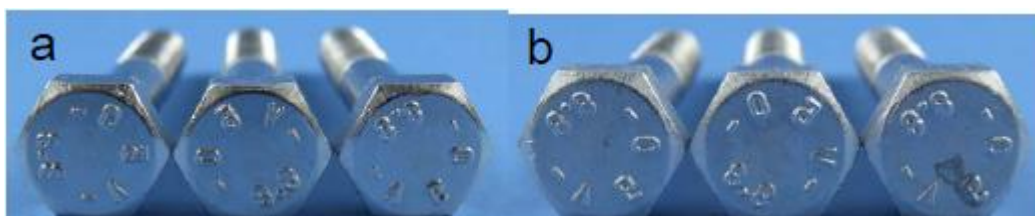


Figura 9: Piezas tras test de adherencia tratadas con Zinni 220 a 0,7 A/dm2 (a) y 1,2 A/dm2(b)

## Conclusión:

Tras la comparativa entre los depósitos obtenidos con Zinni 220 vs los obtenidos con electrolitos de última generación de ZnNi alcalinos y ácidos, ha quedado demostrado que, en todos los casos, se ha depositado preferentemente la fase- $\gamma$ , con morfología, textura y fase estructural idénticas.

El comportamiento de los depósitos obtenidos con el nuevo proceso de ZnNi pasivados y sellados frente a los ensayos de corrosión (ASTM B-117 y VDA 233-102) ha sido excelente tanto a corrosión blanca como roja. La adherencia sobre piezas de tornillería ha quedado demostrada tras ensayo a 300°C 30 min y posterior inmersión en agua a T ambiente sin que se produjera ningún ampollado ni delaminado. Y además de todo ello, la distribución de espesores, el espesor en zonas de baja densidad de corriente y las eficacias catódicas del nuevo proceso de ZnNi comparado con los procesos existentes de última generación ácidos y alcalinos, demuestran que el nuevo proceso de ZnNi ácido mejora la distribución y aumenta el espesor en zonas de baja densidad de corriente manteniendo la eficacia de los electrolitos ácidos.

Esta excepcional propiedad de poder obtener espesor en las zonas de baja densidad de corriente es la clave en la industria de los recubrimientos para proporcionar la mejor resistencia a la corrosión del material base.

Ha quedado demostrado que la última tecnología en ZnNi ácido (Zinni 220) es perfectamente capaz de proporcionar las propiedades necesarias y, especialmente en tratamientos a bombo, puede permitir reducir el tiempo necesario para el recubrimiento del orden de un 30%, lo que incrementa sobremedida la productividad comparándolo con los electrolitos de ZnNi alcalinos de última generación.

Basándonos en los datos expuestos, podemos orgullosamente decir que la nueva generación de electrolitos de ZnNi ácido puede sustituir a los de ZnNi alcalino en los tratamientos a bombo aportando múltiples ventajas en relación a la tecnología convencional de última generación.

### 6. Acknowledgements

I would like to thank Dr. Sebastian Hahn for help with electrochemical measurements and our colleagues from Atotech's Material Science Department for providing SEM, FIB and XRD data, especially Sebastian Bohn, Craig Bishop, Xiaoting Gu, Ajay Kumar and Ralf Schulz.

### 7. Literature

1. Kubitzka, I., *Acid zinc-nickel: A new chapter in zinc-nickel plating*. Atotech Deutschland GmbH.
2. Sonntag, B., B. Dingwerth, and N. Irving, *Investigation of high-performance acid zinc nickel electrolyte*. Metal Finishing, 2011. 109(3): p. 24-28.
3. Sonntag, B., et al., *Zinc-nickel Electroplating—Best Suited Electrolytes for a Diversity of Applications*. Galvanotechnik, 2009. 100(7).
4. Birgit Sonntag, B.D., Bryan Kelley, Konstantin Thom *Zinc-nickel electroplating - Best suited electrolytes for fastener plating*. Canadian Finishing and Coating Manufacturing, 2009. 11.
5. Müller, C., M. Sarret, and M. Benballa, *Complexing agents for a Zn-Ni alkaline bath*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. 519(1-2): p. 85-92.
6. Benballa, M., et al., *Zinc-nickel codeposition in ammonium baths*. Surface and Coatings Technology, 2000. 123(1): p. 55-61.