

CARRERA DEL INVESTIGADOR CIENTÍFICO Y TECNOLÓGICO Informe Científico¹

PERIODO ²: 2013-2014

Legajo N°:

1. DATOS PERSONALES

APELLIDO: EGLI

NOMBRES: Walter Alfredo

Dirección Particular: Calle: N°:

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel:

Dirección electrónica (donde desea recibir información): anelpire3@cidepint.gov.ar

2. TEMA DE INVESTIGACION

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS CON PROPIEDADES ESPECIALES.

a) Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos o de metales aleados, con propiedades especiales.

b) Estudio y caracterización de depósitos metálicos convencionales de interés tecnológico.

3. DATOS RELATIVOS A INGRESO Y PROMOCIONES EN LA CARRERA

INGRESO: Categoría: Inv. Independiente Fecha: 01/07/2010

ACTUAL: Categoría: Inv. Independiente desde fecha: 01/07/2010

4. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA

Universidad y/o Centro: CIDEPINT: Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET)

Facultad: ----

Departamento: ----

Cátedra: ----

Otros: ----

Dirección: Calle: 52 entre 121 y 122 N°: s/n

Localidad: La Plata CP: 1900 Tel: 4831141/44

Cargo que ocupa: Investigador

¹ Art. 11; Inc. "e" ; Ley 9688 (Carrera del Investigador Científico y Tecnológico).

² El informe deberá referenciar a años calendarios completos. Ej.: en el año 2008 deberá informar sobre la actividad del período 1°-01-2006 al 31-12-2007, para las presentaciones bianuales.

5. DIRECTOR DE TRABAJOS. (En el caso que corresponda)

Apellido y Nombres: ----

Dirección Particular: Calle: ---- Nº: ----

Localidad: ---- CP: ---- Tel: ----

Dirección electrónica: ----

.....
Firma del Director (si corresponde)

.....
Firma del Investigador

6. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO.

Debe exponerse, en no más de una página, la orientación impuesta a los trabajos, técnicas y métodos empleados, principales resultados obtenidos y dificultades encontradas en el plano científico y material. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.

Durante el período evaluado (2013-2014) se continuó, desde un punto de vista estratégico, con la implementación de proyectos que permitan realizar estudios de carácter básico y que a la vez tengan un interés aplicado directo en la industria. Esto permitió publicar dentro del sistema científico nacional e internacional, esto es, presentaciones a congresos y publicaciones de trabajos en revistas y al mismo tiempo realizar Servicios Tecnológicos de Alto Nivel (STAN), como así también el inicio y desarrollo de dos tesis doctorales. Un beneficio adicional para el equipo de trabajo fue la presupuestación y facturación de un total de \$350.000 en concepto de los STAN ejecutados durante dicho período. Los temas desarrollados más importantes fueron:

• **PRETRATAMIENTOS A BASE DE SILANOS.**

Actualmente, en Argentina la mayoría de los posttratamientos preventivos de la corrosión de aceros galvanizados son a base de Cr+6. Estos productos son nocivos para el medio ambiente y la salud y desde hace algunos años se están realizando numerosos estudios para su reemplazo y en este sentido, los pretratamientos a base de silanos han demostrado ser una de las alternativas más interesantes. Los silanos forman una película protectora sobre el sustrato adhiriéndose al mismo mediante enlaces covalentes del tipo Si-O-Metal formados por los productos de la hidrólisis de los grupos R'O- y la película de oxi-hidróxidos presente en el metal mejorando considerablemente la adhesión pintura/sustrato en los casos en que luego se aplica un recubrimiento de este tipo. En este período se estudió el comportamiento frente a la corrosión de acero galvanizado por inmersión en caliente y electrocincado pre-tratado con: γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO), un silano comercial (Dynasylan SIVO 160®), 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO) y 3-glicidoxipropiltriethoxisilano (GLYMO).

• **BRONCES ELECTROLÍTICOS LIBRES DE CIANUROS.**

En la actualidad el depósito electrolítico de bronce se realiza con electrolitos cianurados, altamente tóxicos y contaminantes. Se investigó la posibilidad de su obtención a partir de baños ácidos libres de cianuro. La estrategia habitual es partir de un baño de cobreado y hacer agregados de estaño lo cual complica la estabilidad del sistema por oxidación del Sn+2 a SnO₂ por contacto con el O₂ del aire. Por lo tanto se ideó una nueva estrategia partiendo de un baño utilizado industrialmente para la obtención de estaño (conteniendo ácidos sulfónicos como soporte y estabilizador de Sn+2), al cual se agregó Cu+2 y ácido bencílico como aditivo para incrementar el % de Sn en el depósito. Se obtuvieron recubrimientos de bronce de alto espesor con composición y propiedades tribológicas aceptables.

- **OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMPUESTOS POR VÍA ELECTROLÍTICA.**

Se inició el estudio de los sistemas Ni-Al₂O₃ y Cu-Al₂O₃, con el objetivo de lograr un avance en el entendimiento y modelado del co-depósito de partículas y estudiar el efecto del contenido de partículas en las propiedades del depósito. Estudios preliminares indicaron que la adsorción de la especie electroactiva sobre la partícula juega un papel determinante en la incorporación de las mismas. Estudios realizados en un baño de Cu-glutamato a distintos pHs confirmaron lo anterior permitiendo controlar la incorporación de partículas de alúmina en depósitos de cobre. Esto abre la posibilidad de plantear nuevas líneas de investigación en la incorporación de partículas funcionalizadas en estos recubrimientos.

- **DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS DE Cu CON PROPIEDADES ESPECIALES:** inclusión de lubricante dentro del depósito. Como desprendimiento del punto anterior se pudo lograr un nuevo tipo de depósito que consiste en la incorporación de un lubricante de extrema presión dentro de la matriz metálica del recubrimiento electrolítico de cobre. Los resultados tribológicos obtenidos sobre muestras preparadas en una celda de cilindro rotante son muy superiores a los bronce. Esta temática se desarrollará más en profundidad en el próximo período.

- **FORMACIÓN DE DENDRITAS DE CINC DURANTE EL GALVANIZADO ELECTROLÍTICO.**

Estudio del crecimiento dendrítico en el borde de chapa de acero durante el electrocincado en medio ácido. Este último constituye un problema común en la industria dedicada a la producción de este material ampliamente utilizado en la fabricación de automóviles y de electrodomésticos. A tal fin se diseñó una celda que simula la distribución de corriente y la fluidinámica en el borde de la chapa encontrados en una línea de producción. Se determinó el efecto de variables de proceso tales como densidad de corriente, temperatura, velocidad de rotación y rugosidad de la superficie. A su vez se determinaron los tiempos de inducción de disparo dendrítico en distintas condiciones. Los resultados fueron contrastados con las teorías que describen este tipo de crecimiento, ajustándose correctamente a las mismas. El electrodo de arandela rotante (EAR) o rotating washer electrode (RWE) en inglés, creado para realizar este trabajo originalmente solicitado como STAN por la empresa TerniumSiderar permitirá realizar estudios básicos similares para otros metales que presentan este problema; por ejemplo el Sn en la hojalata.

- **DISEÑO DE TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA DETERMINAR EL CONTENIDO DE ADITIVOS ORGÁNICOS EN BAÑOS ELECTROLÍTICOS.** En general los aditivos orgánicos utilizados en galvanoplastia no son fácilmente cuantificables y los agregados sucesivos se realizan por “experiencia” o por defectos estéticos que aparecen en el producto. Se diseñó una técnica de pulsos potencioestáticos que permite cuantificar el contenido de aditivos orgánicos niveladores y abrillantadores en baños de cincado alcalino libres de cianuro. Este trabajo fue solicitado por Tenaris para sus plantas de cincado electrolítico de tubos en USA. Los resultados obtenidos permitieron cuantificar el contenido de nivelador y abrillantador en muestras enviadas desde las plantas industriales. Durante la ejecución del proyecto se capacitó un pasante. Parte de los resultados fueron presentados en reuniones científicas de carácter internacional. Este trabajo es directamente extrapolable a otros procesos de la galvanoplastia en el ámbito de la Provincia de Buenos Aires.

- **ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DE PROTECCIÓN ANÓDICA EN UNA PLANTA INDUSTRIAL.** Este estudio fue solicitado por Siderar para su planta de electrocincado en Florencio Varela. Se realizaron mediciones en la planta de producción y se realizaron ensayos electroquímicos en laboratorio para analizar la factibilidad de proteger un rodillo construido con acero inoxidable 316L y otro con DDS2205. Los resultados permitieron diferenciar cuál de los equipos podría ser protegido y cuál no. Se entrenó un pasante de la carrera de Ingeniería Química de la UNLP durante la realización de este estudio.

- **ESTUDIOS DE CORROSIÓN DE ACEROS INOXIDABLES EN MEDIO ÁCIDO BAJO UN POTENCIAL OSCILANTE.** Solicitado inicialmente como un servicio para resolver un problema de corrosión en la empresa TerniumSiderar para su planta de electrogalvanizado en Florencio Varela durante el año 2012. Se trata de un proceso de desgaste anómalo de los rodillos conductores de la línea de proceso. Los mismos están contruidos con un acero inoxidable dúplex. Los estudios realizados en laboratorio y en la planta industrial permitieron recomendar el cambio del acero por una aleación base níquel de nueva generación. Se pudo determinar en paralelo el mecanismo electroquímico de corrosión de un acero dúplex en medio ácido no pasivante bajo un potencial electroquímico alterno. Este proyecto además permitió capacitar becarios y publicar tanto en congresos como en revistas científicas.

- **ELIMINACIÓN DE CIANUROS EN CINCADO ALCALINO.**

El objetivo principal de este proyecto es el desarrollo de aditivos orgánicos niveladores para reemplazo de iones cianuro en baños de galvanizado alcalino. Se trabajó en forma conjunta con empresas del sector galvanoplástico de la Argentina (Laring S.A.) y usuarios a nivel internacional (USA). Se construyó una celda de permeación de hidrógeno de tipo "Devanathan-Stachursky", para determinar la influencia de los aditivos orgánicos en la difusión de hidrógeno en los sustratos y en los recubrimientos electrolíticos. Los avances logrados permitieron introducir una nueva formulación de los aditivos en la planta de cincado en Cedar Springs-USA, encontrándose actualmente en su etapa de prueba industrial. Se determinó un efecto importante de la composición del aditivo en el envejecimiento de los recubrimientos.

En paralelo se comenzó el estudio de un nuevo baño de cincado libre de cianuros basado en la formación de complejos entre el cinc y el ion glutamato. Esto permite obtener depósitos de cinc en baños de alcalinidad moderada (pH = 9-10) con excelente brillo y con necesidades mínimas de aditivación.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: la eliminación de cianuros de los baños electrolíticos es importante para mejorar la disposición de efluentes de la industria galvanoplástica. Los cianuros y además la elevada alcalinidad de los baños usualmente empleados para reemplazar estos iones son altamente contaminantes. Es relevante mencionar que esto afecta sobre todo los conurbanos de las grandes ciudades, siendo el principal ejemplo la cuenca del riachuelo en el sur del gran Bs. As.

- **ELIMINACIÓN DE CIANUROS EN COBREADO ALCALINO.**

Se desarrolló un baño de cobreado alcalino libre de cianuro que permite depositar cobre sobre sustratos activos (acero, cinc, zamak). Dicho electrolito contiene sulfato de cobre y glutamato de sodio. Se evaluó su performance a distintos pH. Mediante la utilización de la celda de Hull estática y rotante fue posible obtener recubrimientos brillantes sin el agregado de aditivos abrillantadores o niveladores. Esta novedosa formulación podría realizar el cobreado "strike" sobre sustratos que en la actualidad requieren el uso de baños electrolíticos cianurados (Zn, Zamak, acero). Esto tendría un alto impacto sobre el tipo de efluentes que genera la galvanoplastia en un alto porcentaje ya que dichos baños de cobre se utilizan como sub-recubrimiento en varias terminaciones de acabado (Ni y Cr brillantes por ejemplo). Se encuentra en trámite el patentamiento de este proceso y la publicación en revistas internacionales.

Relevancia en la pcia de Bs. As.: la eliminación de cianuros de los baños electrolíticos es importante para mejorar la disposición de efluentes de la industria galvanoplástica. Los cianuros son altamente contaminantes y en el caso del "copper strike" no ha sido posible su reemplazo efectivo hasta la fecha. Es relevante mencionar que esto afecta sobre todo los conurbanos de las grandes ciudades, siendo el principal ejemplo la cuenca del riachuelo en el sur del gran Bs. As.

- **DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS DE CROMO CON ELECTRÓLISIS PULSANTE BAJO CONTROL POTENCIOSTÁTICO.** Este proyecto se inició como estudio electroquímico básico. Los resultados obtenidos muestran que con esta técnica es

posible modular la composición y la morfología de los depósitos de cromo tanto metálicos como de sus óxidos e hidróxidos. La microdureza y la composición de los films obtenidos fue determinada. Se realizó una presentación en congreso de carácter internacional y se envió un trabajo en revista internacional. Esta técnica es aplicable a otros metales que se depositan con mecanimos que implican una película adsorbida.

7. TRABAJOS DE INVESTIGACION REALIZADOS O PUBLICADOS EN ESTE PERIODO.

7.1 PUBLICACIONES. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellas publicaciones en las que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Toda publicación donde no figure dicha mención no debe ser adjuntada porque no será tomada en consideración. A cada publicación, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden que figuran en ella, lugar donde fue publicada, volumen, página y año. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparece en la publicación. La copia en papel de cada publicación se presentará por separado. Para cada publicación, el investigador deberá, además, aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del trabajo y, para aquellas en las que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

REVISTAS INTERNACIONALES.

1. Protection of Galvanized Steel with silanes: its Comparison With Chromium (VI), P. R. Seré, C. Deyá, W.A. Egli, C. I. Elsner, A. R. Di Sarli. J. of Materi. Eng. and Perform., 23, 342-348 (2014) ISSN 1059-9495.

Resumen: The corrosion behaviour of hot dip galvanized steel (HDGS) pre-treated with mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO) and a commercial sulphur bearing silane is studied. Electrochemical polarization, electrochemical impedance spectroscopy, and electrochemical noise tests showed that silane coatings have a similar corrosion protection performance than the usual hexavalent chromium HDG passivation treatments. It is also evident that the silane films protect the zinc surface through the formation of an isolating barrier. Through voltamperometric studies it was possible to define an electrochemical porosity of the protective coatings. Based on copper sulphate tests and electrochemical porosity results the films protection capability was evaluated, showing that silane treatments have similar or even better protection performance than standard chromium passivation.

Participación: Programación de experiencias y análisis de resultados. Escritura de trabajos científicos. Planteo de nuevas experiencias. Coordinación de actividades con otros grupos de trabajo.

2. Dendritic zinc growth on the edges of flat steel strip during electro galvanizing. L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli, (2014). Procedia Materials Science DOI: 10.1016/j.mspro.2015.04.183.

Resumen: Dendritic growth on strip edges during continuous zinc electroplating of flat steel strip for the automotive industry is a well known problem. They produce surface defects during the stamping process. In this work the effect of the electrolytic process variables on dendrites formation is studied. Zinc was electrodeposited on rotating steel discs. This new experimental configuration reproduces the hydrodynamic conditions and the current distribution found on the strip edge in an industrial zinc electroplating line. The tangential velocity of the outer edge of the discs was adjusted to a value equal to the relative speed between strip and fluid used in the industry. The effect of current density, temperature and edge

roughness was evaluated. All these variables have a great influence on the size and morphology of dendrites.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STAN asociados a esta invención. Redacción de informes técnicos y trabajos científicos. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, diseñado por mi y construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) pero por primera vez en condiciones similares a las encontradas en la industria. Abre también la posibilidad de realizar estudios similares para otros metales. Ye hemos comenzado con estudios preliminares para el depósito de estaño sobre acero, simulando el proceso de obtención de hojalata. Estos dos sistemas (Zn y Sn sobre acero) son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

3. Bronze electrodeposition from an acidic non-cyanide high efficiency electrolyte: tribological behaviour. L.N. Bengoa, W. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto, W.A. Egli, (2014) Surface and Coatings Technology 253, 241-248.

Resumen: Bronze coatings were electrodeposited onto a rotating cylinder electrode from a novel non-cyanide acid plating bath with high efficiency (92%). Deposits were obtained from a phenol sulfonic acid bath and their morphology, phase composition and tribological behavior were characterized. Cyclic and linear sweep voltammeteries were used to study the effect of organic additives on the reduction processes to achieve an adequate formulation. The resulting bronze deposit consisted of a mono α -phase matrix with a 78% Cu and 22% Sn composition. Dry sliding wear tests were carried out employing a homemade ball on ring system and the coefficient of friction and wear resistance were quantified at different normal loads. Surface characterization of the bronze coatings showed that the resulting roughness is detrimental for the wear resistance of the deposit. This is evidenced by a higher friction coefficient and wear volume of Cu/Sn compared to a conventionally electrodeposited copper coating.

Participación: Planteo de nueva estrategia de formulación del baño en base a un electrolito de estañado. Coordinación, programación y ejecución de dos STAN y un convenio con la empresa Tenaris. Redacción de informes técnicos y trabajo científico. Formación de becario Doctoral.

4. Study of dendritic growth of zinc crystals on the edges of steel sheet. L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli. Journal of Applied Electrochemistry (2014) 44:1261-1269 (DOI: 10.1007/s10800-014-0722-y).

Resumen: In this paper, the formation of zinc dendrites at the strip edge of an industrial electrogalvanizing line was studied. For that purpose, a rotating washer electrode was designed to reproduce the hydrodynamic conditions and the current density distribution found in the industrial process. Polarization curves were recorded at different rotation speeds in order to investigate the electrokinetic behavior of the cathodic process. The induction time for dendritic growth was estimated for different overpotential values and the existence of a minimum overpotential below which dendrites do not grow was confirmed. Dendrite precursors on the edge of the washers were well characterized and its birth and precise location were studied. The general model of disperse and dendritic metal electrodeposit formation derived by Popov et al. was used to explain the effect of electrolyte zinc concentration, rotation speed of the cathode, electrolyte temperature and edge roughness on the size and morphology of dendrites. The results showed that this theory provides an accurate description of the phenomenon even for non-

stationary electrodes, which have not been extensively studied so far. The experimental setup proved to be a powerful means to study the formation of dendritic growth of zinc crystals on the edges of steel strip and is well suited to characterize other metals that produce this type of defect.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STANs asociados. Redacción de informe técnico y manuscrito. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, diseñado por mi y construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) pero por primera vez en condiciones similares a las encontradas en la industria. Abre también la posibilidad de realizar estudios similares para otros metales. Ye hemos comenzado con estudios preliminares para el depósito de estaño sobre acero, simulando el proceso de obtención de hojalata. Estos dos sistemas (Zn y Sn sobre acero) son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

5. Tin Coatings Electrodeposited from Sulfonic Acid-Based Electrolytes: Tribological Behavior. L. N. Bengoa, W. R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto & W. A. Egli. Journal of Materials Engineering and Performance. (April 2015) DOI 10.1007/s11665-015-1503-4.

Resumen: A high efficiency methane sulfonic acid electrolyte used for tin electrodeposition was studied, and the properties of the resulting deposits were compared to those of tin coatings obtained from an industrial phenol sulfonic acid electrolyte. Cyclic voltammetry was used to study the effect of organic additives on the reduction process to define the composition of the electrolytic bath. Thick tin electrodeposits were obtained on rotating cylinder steel electrodes and their surface morphology, preferred crystal orientation, surface roughness, micro hardness and tribological behaviour were characterized. Smooth, adherent and bright tin coatings were obtained from the methane sulfonic acid electrolyte, which differed in morphology and texture from tin electrodeposited from the industrial bath. Influence of organic additives on preferred crystal orientation of the coatings was found to be stronger than changing the supporting sulphonic acid type. Tribological tests showed that the two types of deposits have a similar coefficient of friction. However, tin coatings obtained from methane sulfonic electrolytes presented a lower wear resistance and underwent galling at lower loads.

Participación: Diseño de estrategia de formulación de dos baños de estañado con ácidos sulfónicos diferentes. Coordinación, programación y ejecución de STAN asociado y un convenio con la empresa Tenaris. Redacción de informes técnicos y trabajo científico. Formación de becario Doctoral.

6 Electrochemical characterisation of a Cu(II)-glutamate alkaline solution for copper electrodeposition. P. Pary, L. N. Bengoa, W. A. Egli. Journal of The Electrochemical Society, 162 (7) D275-D282 (2015).

Abstract: In this study, a cyanide-free electrolyte containing glutamate as a complexing agent is investigated as a more environmentally friendly alternative for alkaline copper plating. The solution was prepared using copper sulphate, sodium glutamate and potassium hydroxide. The pH of the electrolyte (8) and the ratio ligand:copper ($R=3$), were chosen from equilibrium diagrams in order to avoid the formation of insoluble complexes and oxides. The electrochemical response of the system was determined by means of cyclic voltammetry. The results showed that copper electroreduction occurs in a two steps pathway with a copper-glutamate complex as an intermediate. Galvanostatic deposits obtained from the bath under study had proper brightness and roughness at the selected current density

conditions. Scanning electron microscopy and X-Ray diffraction were carried out in order to characterise deposits surface morphology and crystal orientation. Chronoamperometric experiments together with atomic force microscopy proved that copper deposits grow through an instantaneous nucleation mechanism in which nuclei are not exactly spherical. These preliminary studies suggest that the Cu(II)-glutamate system may be suitable for copper electrodeposition at high pH.

Participación: Idea original de obtener un complejo de cobre con carga neta aniónica con el objeto de eliminar el cianuro. Ejecución de experiencias preliminares con celda de Hull. Construcción de celda de Hull rotante. Redacción de trabajo científico. Formación de pasante y becario Doctoral. Se considera que esta invención (en trámite de patentamiento) es importante en el campo de la galvanoplastia y además transferible a otros metales e incluso aleaciones. La eliminación del cianuro en efluentes de la industria galvanoplástica es un problema estratégico en la Provincia de Bs. As., por ejemplo en el saneamiento de la cuenca del Riachuelo. Este electrolito además ha permitido aumentar la incorporación de partículas en recubrimientos metálicos para obtener recubrimientos compuestos con propiedades especiales.

PUBLICACIONES EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES.

1. Temporary protection of electrogalvanized steel by nanofilms of mercaptopropyltrimethoxysilane. P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deya. Trabajo presentado en European Conference "Smart & Functional Coatings" – 26 y 27 de septiembre del 2013 Politecnico di Torino, Turin, Italia.

Resumen: The γ -mercaptopropyltrimetoxisilane (MTMO) has proven to be a good temporary corrosion protection on steel, but there are few studies on galvanized steel. In this paper the effectiveness of some specific silane films was studied. They were synthesized from MTMO hydrolyzed with ethanol or methanol, applied by different methods on electrogalvanized steel and cured at different temperatures. The corrosion behavior was evaluated by polarization curves, cyclic voltammetry and humidity chamber. From the results it was concluded that the alcohol used in the hydrolysis and the curing temperature have a marked influence on the protection level afforded by the conversion film.

Participación: Programación de experiencias y análisis de resultados. Escritura de trabajos científicos. Planteo de nuevas experiencias. Coordinación de actividades con otros grupos de trabajo.

2. Corrosion of conductor rolls in the electrogalvanizing line at Ternium Siderar. W.A. Egli, P.R. Seré, L. Bengoa, F. Versino, S. Bruno, A. Lazzarino, F. Espósito. Trabajo presentado en 9th International Conference of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH 2013) 2º Asia-Pasific Galvanizing Conference (AP Galva 2013) – del 23 al 27 de septiembre del 2013, Beijing China.

Resumen: Conductor rolls in the electrogalvanizing line are made of Duplex Stainless Steel (DSS) and after some time in service they suffer surface deterioration leading to surface defects and rejections in high quality products. Repassivation kinetics and susceptibility to pitting corrosion for the austenitic and ferritic phases were studied. An electrochemical treatment that reproduces the actual industrial corrosive situation was applied to test different alloys in the laboratory. The Hastelloy C22 showed the best performance and was evaluated in the line during a complete production batch. The new roll presented a slight deterioration, much lower than the DSS rolls.

Participación: Diseño y aplicación de la técnica de potencial oscilante para reproducir el mecanismo de corrosión de los rodillos conductores de una línea

industrial de electrogalvanizado. Esta técnica experimental es la primera vez que se utiliza para estudiar esta problemática y permitió resolver un problema crónico histórico en la empresa TerniumSiderar a través del cambio de la aleación con que están contruidos dichos rodillos. Por el impacto que han tenido los resultados alcanzados considero que estos trabajos son una importante contribución. Además se redactaron los informes técnicos correspondientes y se escribieron los trabajos científicos generados.

3. Obtencion de Depositos Compuestos de Cu con Alumina Submicrometrica por Electrolisis Potenciostatica. L.N. Bengoa, W.A. Egli. Trabajo presentado en XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 9 al 12 de Abril de 2013, Rosario. Presentación oral. ISSN: 2314-3363

Resumen: La obtención de depósitos electrolíticos de metales conteniendo partículas inertes es conocida desde hace ya mucho tiempo. Pese a que existen estudios correspondientes a finales de la década del 20, el interés por estos recubrimientos surgió en los años 60. Desde entonces se han realizado numerosas investigaciones en este campo que permitan correlacionar la cantidad de partículas incorporadas a la matriz metálica del recubrimiento con las variables del proceso, siendo las principales la densidad de corriente y la concentración de las partículas en el electrolito. Sin embargo aún no hay antecedentes donde se realice la electrólisis bajo control potenciostático. En este trabajo se pudo determinar que sin el agregado de dispersantes, el porcentaje en peso (%P) de alúmina no varía en forma significativa al cambiar el potencial de electrodo. Sin embargo la adición de dichos aditivos al baño hace que la cantidad de partículas incorporadas aumente a medida que el potencial se hace más catódico. El agregado de un dispersante catiónico (Cetrimida) produce un fuerte incremento del %P de alúmina de los recubrimientos.

Participación: Dirección de becario Doctoral. Seguimiento de tareas experimentales, corrección de manuscritos.

4. Tribological Properties of Tin and Bronze Coatings Electrodeposited from Acid Baths. L.N. Bengoa, N. Zabala, W.R. Tuckart, W.A. Egli. Trabajo presentado en 2º International Workshop of Tribology-TRIBaires 2013, 7-9 de Mayo de 2013, Ciudad de Buenos Aires. Presentación oral. ISBN: 978-987-29329-0-9

Resumen: Electrodeposited copper, tin and bronze are widely used as protective and decorative coatings due to their good corrosion resistance and appearance. However, there are some applications in which these properties are not enough and a low coefficient of friction is required. It is known that tin has a good lubricity and that this property depends on the morphology of the deposit. Furthermore some authors have reported the use of electroplated bronze as a lubricating coating in the oil industry. The bath commonly used for the electrodeposition of this alloy is a cyanide-based electrolyte which produces high quality deposits but has several environmental problems during use and disposal owing to its high toxicity. Many cyanide free baths have been developed, either acid or alkaline, but too little information about the performance of the resulting deposits have been reported. The aim of this work is to develop an acidic non-cyanide electrolyte for the electrodeposition of high quality bronze coatings and evaluate their tribological behaviour.

Participación: Diseño de nueva estrategia de formulación del baño en base a un electrolito de estañado. Coordinación, programación y ejecución de dos STAN y un convenio con la empresa Tenaris. Redacción de informes técnicos y trabajo científico. Formación de becario Doctoral.

5. Generación de Dendritas en Borde de Chapa Durante el Electrocinado en Medio Ácido, L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli. Trabajo presentado en 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET, 20 – 23 de Agosto 2013, Iguazú, Argentina. ISBN: 978-950-579-276-4.

Resumen: Durante el proceso de electrogalvanizado de chapa de acero para industria automotriz, suelen generarse dendritas en los bordes del material. El desprendimiento de las mismas genera defectos superficiales en la etapa de estampado. Se estudió el efecto de las variables de proceso sobre la generación de dendritas, obteniendo depósitos sobre discos de acero, acoplados a un equipo rotante. El diseño de este novedoso sistema logra reproducir las condiciones fluido dinámicas y de distribución de corriente encontradas en los bordes de chapa en una línea industrial de electrogalvanizado. La velocidad tangencial en el borde exterior del disco se ajustó a las velocidades relativas entre chapa y fluido utilizadas en la industria. Se analizó el efecto de la densidad de corriente, la temperatura y la rugosidad de los bordes. Ambas variables tienen una gran influencia sobre el tamaño y la morfología de las dendritas generadas.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STANs asociados. Redacción de informe técnico y manuscrito. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, diseñado por mí y construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) pero por primera vez en condiciones similares a las encontradas en la industria. Abre también la posibilidad de realizar estudios similares para otros metales. Ya hemos comenzado con estudios preliminares para el depósito de estaño sobre acero, simulando el proceso de obtención de hojalata. Estos dos sistemas (Zn y Sn sobre acero) son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

6. Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos. L.N. Bengoa, W.A. Egli. Trabajo presentado en XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile. Presentación Oral.

Resumen: El proceso de depósito de materiales compuestos consiste básicamente en la incorporación, durante la electrólisis, de pequeñas partículas en la matriz metálica electrodepositada. Las partículas sólidas o líquidas se mantienen en suspensión en la solución electrolítica ya sea por agitación mecánica o por el agregado de sustancias específicas a la solución. Esta técnica permite generar recubrimientos compuestos que tienen propiedades únicas, resultantes de la combinación de las características propias de dichas partículas (materiales cerámicos, compuestos orgánicos, minerales, etc.), con las del metal que forma el soporte del recubrimiento. En las condiciones estudiadas no se observó incorporación de las partículas al recubrimiento de Cu. Tras revisar la bibliografía se encontró que la adsorción de Cu^{+2} en la superficie de alúmina depende fuertemente del pH de la solución y que la misma es significativa a valores de pH mayores a 4. Se confirmó a través de ensayos preliminares que la variación del pH afecta al proceso de codepósito. En todas las condiciones estudiadas las partículas de alúmina son embebidas en la matriz de Ni, durante el electrodepósito bajo control potencioestático de este metal. Las mismas se distribuyen en forma homogénea y no se encuentran aglomeradas. El porcentaje en peso de alúmina en los recubrimientos tiene una fuerte dependencia con el potencial electroquímico. Se determinó que el contenido de partículas alcanza un valor máximo a un potencial aproximadamente de -0.78 V (vs ECS).

Participación: Dirección de becario Doctoral. Seguimiento de tareas experimentales, corrección de manuscritos.

7. Influencia de la concentración de cinc en la formación de dendritas de borde en el electrocincado de chapas de acero. L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli. Trabajo presentado en XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile. Póster.

Resumen: La chapa de acero recubierta por cinc es uno de los principales componentes de la carrocería de automotores. En Argentina, para este uso, se fabrica mediante el proceso de electrocincado en continuo en medio ácido. Cuando la chapa pasa por las celdas electrolíticas se produce, sobre sus bordes, el crecimiento de depósitos localizados de cinc llamados dendritas. En el proceso de corte de la chapa éstas se desprenden durante el estampado de los componentes de la carrocería del automóvil, incrustándose en la superficie de la chapa, provocando un defecto llamado impronta. Esto hace que la pieza no sea apta para el uso. En la bibliografía general se dispone de nutrida información sobre el origen y el crecimiento de depósitos metálicos dendríticos, pero sólo desde el punto de vista básico y formal. El objetivo de este trabajo fue estudiar a escala de laboratorio la influencia de la concentración de Zn^{+2} en el electrolito sobre el crecimiento de dendritas en el borde de la chapa en condiciones comparables al proceso de fabricación.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STANs asociados. Redacción de informe técnico y manuscrito. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, diseñado por mí y construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) pero por primera vez en condiciones similares a las encontradas en la industria. Abre también la posibilidad de realizar estudios similares para otros metales. Ye hemos comenzado con estudios preliminares para el depósito de estaño sobre acero, simulando el proceso de obtención de hojalata. Estos dos sistemas (Zn y Sn sobre acero) son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

8. Estudio de pre tratamientos a base de silanos aplicados sobre acero electrocincado aditivados con nanotubos de carbono. P.R. Seré, W.A. Egli, M.C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli. Trabajo presentado en XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile.

Resumen: Desde hace muchos años se vienen utilizando los tratamientos de conversión a base de cromo VI para brindar protección temporaria a la corrosión durante el almacenamiento y uso en obra de acero galvanizado. Si bien son muy eficientes en término de performance, se conoce que el cromo VI es cancerígeno y nocivo para el medio ambiente. Esto hace que sea necesario explorar nuevas alternativas ambientalmente amigables para su reemplazo, en este sentido, los pretratamientos con soluciones de silanos funcionales surgen como una de las alternativas, estos recubrimientos no son nocivos para la salud ni el medio ambiente y protegen al sustrato por efecto barrera. En el presente trabajo se estudió la protección temporaria brindada al acero galvanizado, obtenido por electrólisis en medio ácido, de pretratamientos de γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO). En algunos casos, al MTMO se le agregó nanotubos de carbono para modificar sus propiedades fisicoquímicas. Los recubrimientos se caracterizaron mediante SEM, EDS, TEM, porosidad por inmersión en sulfato de cobre, y voltametría cíclica. El comportamiento frente a la corrosión se evaluó mediante curvas de polarización,

impedancia electroquímica y exposición en cámara de humedad. Como referencia se utilizaron muestras pretratadas con Cr (VI).

Participación: Programación de experiencias y análisis de resultados. Escritura de trabajos científicos. Planteo de nuevas experiencias. Coordinación de actividades con otros grupos de trabajo.

9. Comparación de dos silanos como protectores temporarios de acero electrocincado, P.R. Seré, L.N. Bengoa, W.A. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá. Trabajo presentado en 14° Congreso internacional de metalurgia y materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21 – 24 de Octubre 2014, Santa Fe, Argentina. ISBN: 978-987-692-043-8.

Resumen: Los silanos son una de las alternativas de reemplazo de los cromatos para la protección temporaria de chapa electrocincada. En este trabajo se estudió el comportamiento frente a la corrosión de dos silanos γ -mercaptopropiltrimetoxisilano (MTMO) y 3-aminopropiltriethoxisilano (AMEO), aplicados sobre chapas de acero electrocincado de calidad automotriz. La morfología, composición y porosidad de los recubrimientos fueron caracterizadas por SEM, EDS y voltametría cíclica. La protección anticorrosiva fue evaluada mediante curvas de polarización, ruido electroquímico y ensayos acelerados en cámara de humedad. Los resultados indican que los dos silanos protegen temporalmente al acero electrocincado de la corrosión. En el caso del MTMO pudo observarse la formación de una película relativamente gruesa (aprox. 500nm) y con fisuras, en el del AMEO la película era tan delgada que no se pudo observar por SEM pero se detectó silicio sobre la superficie metálica por EDS.

Participación: Programación de experiencias y análisis de resultados. Escritura de trabajos científicos. Planteo de nuevas experiencias. Coordinación de actividades con otros grupos de trabajo.

10. Estudio del crecimiento y la textura de dendritas de cinc en el borde de un disco rotante durante el electrocincado en medio ácido, P.R. Seré, L.N. Bengoa, W.A. Egli. Trabajo presentado en 14° Congreso internacional de metalurgia y materiales SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21 – 24 de Octubre 2014, Santa Fe, Argentina. ISBN: 978-987-692-043-8

Resumen: La formación de dendritas de cinc en borde de chapa durante el proceso de electrocincado de acero es un fenómeno que genera problemas de calidad durante los procesos posteriores de conformado. Para controlar su formación es importante conocer cuáles son las variables del proceso que controlan su crecimiento. En este trabajo se estudió la influencia de la velocidad de rotación sobre la generación de dendritas en el borde de un disco rotante de acero que simula el proceso industrial de depósito electrolítico de cinc. La influencia de esta variable de proceso y de la densidad de corriente sobre la textura de las dendritas formadas fue analizada. Además, se determinó el tiempo de inducción en distintas condiciones experimentales y el proceso de germinación y posterior crecimiento de las mismas. Los resultados indicaron que el cambio en la velocidad de rotación tiene una marcada influencia en la generación de dendritas. La variación de la densidad de corriente modifica la textura de las mismas, mientras que el cambio en la velocidad de rotación del electrodo no influye sobre la orientación de los cristales.

Participación: Invención del Electrodo de Arandela Rotante (RWE siglas en inglés). Realización de trabajo experimental y análisis de resultados. Coordinación, programación y ejecución de varios STANs asociados. Redacción de informe técnico y manuscrito. Formación de becarios y pasantes. Este dispositivo, diseñado por mi y construido en nuestro laboratorio, se considera un desarrollo importante para el estudio de un fenómeno básico (crecimiento dendrítico) pero por primera

vez en condiciones similares a las encontradas en la industria. Abre también la posibilidad de realizar estudios similares para otros metales. Ye hemos comenzado con estudios preliminares para el depósito de estaño sobre acero, simulando el proceso de obtención de hojalata. Estos dos sistemas (Zn y Sn sobre acero) son importantes dentro de la industria galvanoplástica y siderúrgica de la pcia de Bs. As.

11. Comportamiento del pH de soluciones ácidas de electrocincado. Paola Pary, Sonia Bruno, Héctor A. Lazzarino, Walter A. Egli. Trabajo presentado en 20° Conferencia del Acero IAS 2014. 3 - 6 Noviembre 2014. Rosario, Santa Fe, Argentina.

Resumen: Es sabido que el pH de las soluciones ácidas de electrocincado afecta algunas condiciones importantes para el proceso industrial: cinética de disolución de cinc metálico para preparar las soluciones, conductividad del electrolito, morfología y calidad de los depósitos y poder corrosivo del electrolito. Un punto específico es el mecanismo de corrosión de los rodillos conductores, también afectado por el pH. Por este motivo, se estudió la dependencia del pH con la temperatura y la composición del electrolito ácido de electro-galvanizado. Las soluciones acuosas de ZnSO₄ utilizadas se prepararon de acuerdo a la composición y al rango de concentraciones operativas de la línea de electrocincado, usando H₂SO₄ para regular el pH en los valores 1, 2 y 3 a 20°C. Se realizaron medidas de pH con electrodo combinado de vidrio, modificando la temperatura (cada 10°C entre 20 y 60°C) y la composición del electrolito (variación del contenido de Zn⁺² y agregado individual o simultáneo de contaminantes: Fe⁺², Na⁺, Cr⁺³ y Cl⁻). Asimismo, se evaluó la influencia de calibrar el equipo a la temperatura de las muestras, para evitar errores por desviación del punto isotérmico del sensor. Fue posible hallar un algoritmo lineal con pendiente $\alpha = 0.01$ que relaciona, para este electrolito en particular, su pH con la temperatura. Los resultados muestran que la temperatura es la principal variable del proceso que modifica el valor de pH de la solución, en comparación con la sensibilidad a cambios en la composición. El algoritmo hallado, permitirá mejorar el sistema de control, realizando ajustes de proceso más precisos.

Participación: Planificación y gestión de las actividades asociadas al STAN correspondiente. Dirección y formación de un pasante de Ing. Química de la UNLP. Coordinación de equipo de trabajo y coordinación de actividades con la planta industrial de SiderarEnsenada. Redacción de informe técnico y trabajo científico. Gestión de financiamiento para presentación en congreso.

12. Determinación de aditivos niveladores y abrillantadores en baños de cincado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros. Franco Manganiello, Sonia Bruno, Mónica Zapponi, Walter A. Egli. Trabajo presentado en 20° Conferencia del Acero IAS 2014. 3 - 6 Noviembre 2014. Rosario, Santa Fe, Argentina.

Resumen: Los baños de galvanizado electrolítico en medio alcalino libre de cianuros requieren el empleo de aditivos orgánicos niveladores y abrillantadores para lograr el brillo y la apariencia necesarios para cumplir con los requerimientos de calidad. Estos aditivos generalmente están compuestos por mezclas complejas de materiales poliméricos, lo que hace muy dificultosa su cuantificación por técnicas analíticas convencionales. En el presente trabajo se realizó una adaptación de la técnica de pulsos de potencial propuesta por Kudryatsev para las condiciones de proceso existentes en plantas industriales. Se logró además simplificar esta compleja técnica analítica para que pueda ser realizada en un laboratorio de control de proceso con instrumental más simple y electrodos económicos. Mediante la modelización del efecto de los aditivos sobre la eficiencia catódica se redujo además el número de ensayos a realizar en un 90% respecto de la técnica original.

Los resultados obtenidos en la determinación de las concentraciones de nivelador y abrillantador en forma simultánea fueron correctos, con desviaciones menores al 10%, con lo que se posibilita la aplicación del método en planta y el control más eficiente del proceso estudiado. Este método puede ser adaptado a otros baños electrolíticos.

Participación: Planificación y gestión de las actividades asociadas al STAN correspondiente. Dirección y formación de un pasante de Ing. Química de la UNLP. Coordinación de equipo de trabajo y coordinación de actividades con el Centro de Investigación Industrial de Tenaris y con la planta industrial de Tenaris en Cedar Spring/USA. Redacción de informe técnico y trabajo científico. Gestión de financiamiento para presentación en congreso.

7.2 TRABAJOS EN PRENSA Y/O ACEPTADOS PARA SU PUBLICACIÓN. *Debe hacer referencia exclusivamente a aquellos trabajos en los que haya hecho explícita mención de su calidad de Investigador de la CIC (Ver instructivo para la publicación de trabajos, comunicaciones, tesis, etc.). Todo trabajo donde no figure dicha mención no debe ser adjuntado porque no será tomado en consideración. A cada trabajo, asignarle un número e indicar el nombre de los autores en el mismo orden en que figurarán en la publicación y el lugar donde será publicado. A continuación, transcribir el resumen (abstract) tal como aparecerá en la publicación. La versión completa de cada trabajo se presentará en papel, por separado, juntamente con la constancia de aceptación. En cada trabajo, el investigador deberá aclarar el tipo o grado de participación que le cupo en el desarrollo del mismo y, para aquellos en los que considere que ha hecho una contribución de importancia, deberá escribir una breve justificación.*

7.3 TRABAJOS ENVIADOS Y AUN NO ACEPTADOS PARA SU PUBLICACION. *Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo, indicando el lugar al que han sido enviados. Adjuntar copia de los manuscritos.*

1. Effect on temporary protection and adhesion promoter of mercaptopropyl trimethoxysilane nanofilms applied on electro-galvanized steel.

P.R. Seré, M. Banera, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deya, Enviado a International Journal of Adhesion and Adhesives.

Resumen: In this paper, the effectiveness of mercaptopropyl trimethoxysilane (MTMO) films as temporary corrosion protection and adhesion promoter on electro-galvanized steel was studied. The films were synthesized from hydrolyzed MTMO with ethanol or methanol, applied by immersion on electro-galvanized steel and cured at different conditions. The porosity of the coating was evaluated by cyclic voltammetry, the corrosion behavior by polarization curves and the protection degree by exposure in the Humidity and Prohesion chambers. The films were characterized by Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. From the obtained experimental results, it was concluded that this protection is markedly affected by the coating curing conditions (time and temperature). Moreover, the alcohol used in the hydrolysis influenced the protection level given by the coating. MTMO is a good temporary protector against electro-galvanized steel corrosion in high humidity environment but it is less effective in environments containing aggressive ions such as Cl⁻ and SO₄²⁻.

2. Square wave pulsating overpotential treatment of chromic acid solution. W. A. Egli. Enviado a Journal for Electrochemistry and Plating Technology.

Resumen: Systematic investigation of square wave pulsating overpotential (SWPO) treatment of a chromic acid solution is presented. Some preliminary potentiodynamic scans, potentiostatic deposits, potential steps and capacitance vs. potential curves were measured in order to establish the practical range of the SWPO signal parameters. The results show that properly adjusting the electrochemical parameters of the cyclic alternating potential perturbation it is possible to obtain cracked or crack free metallic chromium, chromium oxide/hydroxide mixed coatings. The different deposit morphologies were characterized through scanning electron microscopy and their chemical composition and micro hardness was measured. Some insight into the possible mechanism of film growth is given and some evidence was found that Cr⁺² species must play an important role in the overall process.

3. Study of morphology and texture of zinc dendrites at the edge of a rotating washer during electrodeposition from an acid medium. L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli. Enviado a Metallography, Microstructure, and Analysis.

Resumen: The generation of large poor adherent dendrite crystals during steel strip electrogalvanizing is a phenomenon that causes several product defects during stamping process, which usually lead to product rejections. In order to avoid their formation, it is necessary to know which are the process variables that govern their growth. Previous results indicated that the rotation speed and the current density have a great influence on dendrite growth, but it is still unknown if these variables affects the texture and morphology of dendrites. In this paper, a rotating steel washer was used to simulate the industrial conditions. Morphology of the dendrites formed at the corner of the edge of the electrode was studied. Dendrite precursors on the edge of the washer were well characterized and its nucleation and growth were also studied. The results indicated that the rotation speed has little effect on crystal orientation while in contrast current density strongly modifies dendrite's texture. Dendrites are formed by platelets which are stacked on one another and grow up in series of steps which are oriented in the direction of growth of the dendrite stem.

7.4 TRABAJOS TERMINADOS Y AUN NO ENVIADOS PARA SU PUBLICACION.

Incluir un resumen de no más de 200 palabras de cada trabajo.

1. Comparison of three silanes as temporary corrosion inhibitors of electrogalvanized steel. P.R. Seré, W. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

Resumen: The silanes are an interesting replacement alternative of surface chromate-based treatments for temporary protection of electrogalvanized steel sheet. In the present work, the corrosion behavior of three silanes films applied to electrogalvanized automotive quality steel sheet has been studied: 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MTMO), 3-aminopropyltriethoxysilane (AMEO) and 3-glycidoxypropyltriethoxysilane (GLYMO). The morphology, composition and porosity of silane coatings were characterized by SEM, EDS, X ray fluorescence, immersion in copper sulphate and cyclic voltammetry. Corrosion protection was evaluated by polarization curves, electrochemical noise and accelerated humidity chamber testing. The results showed that the three silanes protect temporarily the electrogalvanized steel from corrosion. The MTMO form a relatively thick (about 500nm) and cracked film. The AMEO and GLYMO films were so thin that it could not be observed by SEM, but silicon was detected, in both cases, on the metal surface by EDS.

2. Aging effects of zinc coatings on steel obtained with different non cyanide electrolytes. P. Pary, W. A. Egli.

Resumen: A cyanide-free electrolyte containing two different sets of organic additives was studied as an environmentally friendly alternative for zinc plating of steel tubes in alkaline media. The solution was prepared by dissolving zinc oxide and sodium hydroxide in distilled water adjusting the ratio of these two compounds to $R=7$. Scanning electron microscopy and X-Rays diffraction were the techniques used to characterize the coatings. Copper cementation reaction on zinc and gas chromatography were also employed to analyse the effect of the organic additives on the aging process observed during the storage. Although the coatings produced with the carrier L2 (simple N-N unions) were less bright than those obtained with the carrier containing imide unions (L1) and brightener (B), they did not present aging and no whiskers were generated. Therefore, the studies led to the conclusion that the carrier designed as L2 was more suitable for the aim pursued.

7.5 COMUNICACIONES. *Incluir únicamente un listado y acompañar copia en papel de cada una. (No consignar los trabajos anotados en los subtítulos anteriores).*

No consigna

7.6 INFORMES Y MEMORIAS TECNICAS. *Incluir un listado y acompañar copia en papel de cada uno o referencia de la labor y del lugar de consulta cuando corresponda.*

7.6.1. Informe Técnico: Determinación de aditivos por técnica electroquímica. W. A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT n° 15149/13. Emitido 21/05/2013. Pág. 1 - 14. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.2. Informe Técnico: Formación de dendritas de zinc en electrocincado en medio ácido. W. A. Egli, P. A. Seré, L. Bengoa. Leg. Int. CIDEPINT n° 15282/12. Emitido 22/04/13. Pág. 1 - 17. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.3. Informe Técnico: Film de pasivado en hojalata: determinación cuantitativa por métodos electroquímicos. W. A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT n° 15284/13. Emitido 28 de Mayo 2013. Pág. 1 - 18. Este informe es estrictamente confidencial y se dispondrá en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.4. Informe Técnico: Evaluación de aditivos abrillantadores para electrolitos de cincado en medio alcalino libre de cianuros. P. Pary, W.A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT N° 15465/14. Tenaris. 2014-05-26. Pág. 1 - 8. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.5. Informe Técnico. Determinación de pH de soluciones electrolíticas de cincado en medio ácido. P. Pary, W.A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT N° 15445/14. Siderar. 2014-02-14. Pág. 1 - 8. Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.6. Informe Técnico. Factibilidad de simplificación de método electroquímico para determinar aditivos. W. A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT n° 15283/13. En redacción. Este informe es estrictamente confidencial y se dispondrá en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

7.6.7. Informe Técnico. Herrumbre Puntiforme. P. Pary, L. N. Bengoa, P. R. Sere y W. A. Egli. Leg. Int. CIDEPINT n° 15446/14. Emitido 11/12/2014. Pág. 1 - 12 Este informe es estrictamente confidencial y se encuentra en archivo interno del CIDEPINT en caso de requerir su consulta.

8. TRABAJOS DE DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS.

8.1 DESARROLLOS TECNOLÓGICOS. *Describir la naturaleza de la innovación o mejora alcanzada, si se trata de una innovación a nivel regional, nacional o internacional, con qué financiamiento se ha realizado, su utilización potencial o actual por parte de empresas u otras entidades, incidencia en el mercado y niveles de facturación del respectivo producto o servicio y toda otra información conducente a demostrar la relevancia de la tecnología desarrollada.*

1. Los trabajos descriptos en los ítems 6 y 7.1 respecto de estudios de la corrosión de los rodillos conductores de una línea de electrocincado de chapa, ha permitido modificar la composición de la aleación con la que se construyen dichos rodillos. En lugar de fabricarlos con aceros inoxidable se determinó que una aleación base níquel como la C22 o similar permite evitar la generación de ciertos defectos cualitativos que afectan a la chapa electrocincada con destino a la industria automotriz de alta calidad. Los estudios llevados a cabo sobre corrosión de una aleación bajo la acción de un campo eléctrico alterno asimétrico permitió reproducir las condiciones de operación y seleccionar de ese modo un material más adecuado, así como también desarrollar herramientas prácticas para controlar el proceso corrosivo en la línea de producción. Estos resultados han sido transferidos a la empresa TerniumSiderar para su planta de electrocincado en Florencio Varela. Además de lograr una mejora en el nivel cualitativo de la chapa electrocincada destinada a la industria automotriz y a la fabricación de electrodomésticos se logra una mejora en los costos debido a una disminución en el cambio no programado de los rodillos.

8.2 PATENTES O EQUIVALENTES. *Indicar los datos del registro, si han sido vendidos o licenciados los derechos y todo otro dato que permita evaluar su relevancia.*

1. En trámite de patentamiento de sistema de cobreado electrolítico alcalino libre de cianuro en base a electrolitos con aminoácidos dicarboxílicos.
2. En trámite de patentamiento de sistema de cincado electrolítico alcalino libre de cianuro en base a electrolitos con aminoácidos dicarboxílicos.

8.3 PROYECTOS POTENCIALMENTE TRANSFERIBLES, NO CONCLUIDOS Y QUE ESTAN EN DESARROLLO. *Describir objetivos perseguidos, breve reseña de la labor realizada y grado de avance. Detallar instituciones, empresas y/o organismos solicitantes.*

1. Cobreado en medio alcalino libre de cianuros. Se desarrolló un sistema electrolítico que permite el cobreado de sustratos conductores menos nobles que el cobre, por ejemplo acero, cinc y aleaciones de cinc (siendo la más importante las Zamak). Este electrolito, basado en formulaciones con Cu^{+2} y un aminoácido con un grupo carboxílico adicional (ácido glutámico o aspártico) permitiría eliminar el "copper strike" pudiendo realizar el cobreado en una sola etapa. Otra de las ventajas de este electrolito es que no necesita del agregado de agentes niveladores o abrillantadores, simplificando en gran medida la operación industrial del sistema y disminuyendo los costos, dado que estos aditivos en general son productos

importados de precio elevado. Debido a que con la variación del pH del electrolito puede variarse la carga de los iones complejos formados entre el cobre y el glutamato, este baño permite realizar el codepósito de partículas con el cobre metálico, ampliando la gama de recubrimientos compuestos que pueden obtenerse (mayor dureza, mejor lubricidad, hidrofobicidad). Este innovador desarrollo se encuentra en trámite de patentamiento en la oficina correspondiente del CONICET. La implementación de este electrolito beneficiaría a la provincia de Bs. As. en cuanto a la reducción de efluentes cianurados derivados de la industria galvanoplástica, que afecta gran parte del conurbano bonaerense, como así también otras grandes ciudades de la pcia y del país que posean cierto grado de desarrollo de dicha industria (San Nicolás de los Arroyos, Mar del Plata, Zárate-Camapana, Rosario, Córdoba). El grado de avance se considera en un 80%. Este desarrollo es un subproducto de uno de los trabajos de Tesis doctorales que dirijo.

2. Bronces electrolíticos libres de cianuro. Se ha desarrollado un sistema que permite obtener depósitos de bronce gruesos con una elevada eficiencia catódica y de interés práctico potencialmente transferibles al sector industrial. El objetivo original fue la obtención de depósitos de bronce sin el agregado de cianuros y con buenas propiedades tribológicas. El grado de avance logrado es del 90%. La empresa solicitante es TenarisSiderca.

3. Cincado alcalino libre de cianuro. El reemplazo de cianuros en los baños de cincado alcalino ha sido estudiado intensivamente en las últimas décadas. Usualmente se ha reemplazado por soluciones altamente alcalinas donde los iones oxidrilo cumplen las funciones de complejar al cinc como iones cincato. Estos electrolitos necesitan del agregado de paquetes de aditivos niveladores y abrillantadores para poder funcionar adecuadamente. En nuestro grupo hemos desarrollado un sistema de cincado electrolítico basado en aminoácidos dicarboxílicos que produce depósitos brillantes con mínima necesidad de aditivos (monoadditivado). Además la alcalinidad es moderada ($\text{pH} = 9 - 10$) y es de baja toxicidad. Esto simplifica notablemente la disposición final de los efluentes que genera el proceso industrial respecto de los sistemas cianurados o alcalinos convencionales. El grado de avance de este desarrollo se encuentra en la etapa inicial, alrededor de un 20%. Este desarrollo surgió como un subproducto de uno de los trabajos de tesis que dirijo. Hay empresas del sector galvanoplástico potencialmente interesadas en este desarrollo (Laring S.A., TenarisSiderca y TerniumSiderar).

8.4 OTRAS ACTIVIDADES TECNOLÓGICAS CUYOS RESULTADOS NO SEAN PUBLICABLES (desarrollo de equipamientos, montajes de laboratorios, etc.).

1. Desarrollo y puesta a punto de técnica experimental para cuantificar aditivos niveladores y abrillantadores en electrolitos de cincado alcalino libres de cianuro. Se modificó una técnica existente para baños de cobreado y fue modificada para baños ecológicos de cincado electrolítico alcalinos. Se logró una técnica que permite realizar la determinación de los aditivos con equipamiento sencillo y con un reducido número de determinaciones. Trabajo realizado para las plantas de cincado de tubos de la empresa Tenaris en Cedar Springs/USA.

2. Desarrollo de sistema de stripping anódico de capa pasiva de la hojalata que permite cuantificar sin errores la magnitud del film de pasivado crómico. Este parámetro afecta directamente las propiedades de adherencia, resistencia a la corrosión y el mojado por barnices de la hojalata. Las técnicas habituales por

disolución electrolítica presentan un efecto de envejecimiento que modifica los valores obtenidos en función del tiempo. Este desarrollo evita este problema.

3. Desarrollo de sistema de medición de la concentración superficial de ion cloruro sobre la chapa en una línea de decapado de chapa laminada en caliente. Se creó un sistema de medición que emplea un sensor de ión específico basado en tecnología ChemFET. Esto disminuye notablemente los tiempos de ensayo y evita la necesidad de tomar muestras en la línea de producción.

8.5 Sugiera nombres (e informe las direcciones) de las personas de la actividad privada y/o pública que conocen su trabajo y que pueden opinar sobre la relevancia y el impacto económico y/o social de la/s tecnología/s desarrollada/s.

Lic. Sonia Bruno. Tenaris Siderca abruno@tenaris.com

Lic. Mónica Zaponi. Tenaris Siderca mzappon@tenaris.com

Ing. Hector Andrés Lazzarino. Ternium Siderar HLAZZARINO@terniumsiderar.com

Dr. Alejandro Di Sarli CIDEPINT ardisarli@cidepint.gov.ar

Dra. Cecilia Elsner. CIDEPINT cielsner@ing.unlp.edu.ar

9. SERVICIOS TECNOLÓGICOS. Indicar qué tipo de servicios ha realizado, el grado de complejidad de los mismos, qué porcentaje aproximado de su tiempo le demandan y los montos de facturación.

Estos 9 servicios tecnológicos, que en total suman una facturación de \$ 350.000 se han seleccionado y diagramado de manera de cumplir con las siguientes directrices:

a) alta complejidad de fundamentos teóricos y fuerte involucración experimental.

b) posibilidad de capacitar personal en temas electroquímicos/fisicoquímicos/corrosión tanto básicos como aplicados.

c) generar publicaciones científicas y presentaciones en congresos y reuniones científicas.

Debido a que se cumple con estos tres objetivos en general mi dedicación personal es importante, siendo alrededor del 50%.

1 ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE DENDRITAS EN EL BORDE DE CHAPA DURANTE EL CINCADO EN MEDIO ACIDO. Legajo interno CIDEPINT: 15282. OT: 1778. 27/02/2013 Monto facturado:\$ 20.000. Frente a una consulta de la empresa Sidercolor respecto de un problema que afecta la calidad de chapa electrocincada para uso automotriz se diseñó un sistema electroquímico novedoso que permite simular las condiciones de los bordes de la chapa cuando es cincada. Se pudo analizar las principales variables del proceso que inciden en la generación de las no deseadas dendritas de cinc.

2 DEPÓSITOS DENDRÍTICOS DE CINC EN MEDIO ÁCIDO: MÁSCARAS DE BORDE. Leg. Int. CIDEPINT N° 15313/13. (2013/05/13 – 2014/05/27). Monto facturado: \$12,000. El objetivo principal de este desarrollo, es estudiar la dependencia del crecimiento dendrítico de cinc en medio ácido en una línea de electrocincado con el pH del electrolito, de la calidad de bordes de la chapa, de la presencia y geometría de las máscaras de borde y del agregado de un aditivo nivelador.

3 FACTIBILIDAD DE SIMPLIFICACIÓN DE MÉTODO ELECTROQUÍMICO PARA DETERMINAR ADITIVOS. Leg. Int. CIDEPIINT N° 15283/13. (2013/02/13 – 2014/08/2014). Monto facturado: \$25,000. Simplificación de la técnica de análisis desarrollada en el Servicio Técnico: "Determinación de aditivos en baño de electrocincado por métodos electroquímicos" (Leg. N° 15149) de manera de poder realizarse en un laboratorio de planta con bajo nivel de equipamiento y con personal técnico con entrenamiento básico.

4 HERRUMBRE PUNTIFORME. Leg. Int. CIDEPIINT N° 15446/14. (2014/02/14). Monto facturado: \$70,000. El objetivo general de este estudio fue evaluar la influencia de las principales variables del proceso de decapado sobre la cantidad de cloruros que quedan sobre la superficie de la chapa. Se plantea como premisa que cuanto menos cloruros queden sobre la misma a la salida del decapado, menor será la probabilidad de aparición del defecto "herrumbre puntiforme". Se mejoró el método actual de determinación de cloruros sobre chapa utilizado en el laboratorio de planta, así como también se realizaron mediciones directamente sobre la chapa en la línea de producción, a través del diseño de una celda magnética con sensor basado en tecnología ChemFET.

5 EVALUACIÓN DE ADITIVOS ABRILLANTADORES PARA ELECTROLITOS DE CINCADO EN MEDIO ALCALINO LIBRE DE CIANUROS. Leg. Int. CIDEPIINT N° 15465/14. (2014/03/27 – 2014/05/26). Monto facturado: \$25,000. En estudios anteriores realizados en el CIDEPIINT se caracterizó el funcionamiento de un nuevo aditivo nivelador (Carrier) para electrolitos de cincado en medio alcalino libre de cianuros, provisto por la empresa Laring. Como complemento abrillantador se utilizaron compuestos comerciales originalmente diseñados para un paquete nivelador diferente. En este trabajo se estudió la performance de diferentes familias de compuestos con propiedades de abrillatado en estos electrolitos, para evaluar la posibilidad de mejorar las prestaciones del aditivo nivelador previamente estudiado.

6 DETERMINACIÓN DE Ph DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS DE CINCADO EN MEDIO ÁCIDO Leg. Int. CIDEPIINT N° 15445/14. (2014/02/14 - 2014/05/12). Monto facturado: \$28,000. En este programa se estudió la influencia de las variables de proceso sobre el valor de pH determinado por los equipos de medición instalados en la línea de electrocincado de Siderar ubicada en Florencio Varela. Se evaluó además su exactitud y precisión. Como objetivo final se logró mejorar la confianza de las mediciones en línea de los equipos actuales y se optimizó el proceso de calibración, ya sea en línea y/o en laboratorio. Se obtuvo además un nuevo algoritmo para programar el PLC de control de procesos.

7 ESTUDIO DEL METODO DE DETERMINACION DE PASIVADO CROMICO EN HOJALATA. Legajo interno CIDEPIINT: 15284. OT: 1780 27/02/2013. Monto facturado:\$25.000. Se realizó un estudio básico del método electroquímico de determinación de capa pasiva en la hojalata. De la comparación del método "Chromatic" con las técnicas originales desarrolladas por Britton y otros surgió la alternativa de eliminar efectos no deseados en este ensayo industrial. Se plantea la necesidad de una segunda etapa para construir un dispositivo de medición con potencialidad de comercialización.

8 EVALUACIÓN DEL EFECTO DE ENVEJECIMIENTO EN RECUBRIMIENTOS DE CINC. Leg. Int. CIDEPIINT N° 15524/14. (Iniciado 2014/07/23). Monto facturado: \$80,000. En estudios anteriores realizados en el CIDEPIINT se estudió el efecto de las variables de proceso y la naturaleza química de los aditivos sobre algunas propiedades

de los recubrimientos de cinc sobre tubos de acero, obtenidos a partir de electrolitos alcalinos libres de cianuros. Una de las caracterizaciones realizadas (ensayo rutinario en la producción industrial) fue el ensayo de disolución de cinc por reacción con solución saturada de sulfato de cobre (norma ASTM A 239-95). El número de inmersiones que resisten los distintos recubrimientos depende tanto de las variables de proceso como de la composición del baño. Además, luego de un determinado tiempo de almacenaje o luego de un tratamiento acelerado a mayor temperatura se produce una disminución importante en el número de inmersiones medidas con dicha norma. Este efecto se denomina "envejecimiento" del recubrimiento y no se conocen sus causas. El objetivo del presente trabajo es encontrar cuáles son los principales factores que producen el envejecimiento de los recubrimientos. Los avances logrados a la fecha permiten establecer que las tensiones internas generadas durante el crecimiento del depósito son un factor importante en el origen del efecto de envejecimiento.

9 OBTENCION DE DEPÓSITOS DE CU-SN EN MEDIO ÁCIDO LIBRE DE CIANURO. Leg. Int. CIDEPINT N° 15386/13. (Iniciado 2013/09/30). Monto facturado: \$65,000. Preparación de electrolitos libres de cianuro (PSA y/o MSA) que permitan obtener depósitos de aleaciones cobre-estaño (bronces) simples para evaluar posteriormente su performance tribológica y su potencial uso como recubrimientos de roscas de uso industrial.

10. PUBLICACIONES Y DESARROLLOS EN:

10.1 DOCENCIA

No consigna

10.2 DIVULGACIÓN

No consigna

11. DIRECCION DE BECARIOS Y/O INVESTIGADORES. *Indicar nombres de los dirigidos, Instituciones de dependencia, temas de investigación y períodos.*

1. Franco Manganiello. Ingeniería Química UNLP.

Tema: Simplificación de método electroquímico de determinación de aditivos en baños de cincado electrolítico alcalino libre de cianuros. Práctica Profesional Supervisada. Diciembre 2012 - Abril 2013.

2. Ezequiel Macaya. Ingeniería Química UNLP.

Tema: Celda de Hull rotante. Práctica Profesional Supervisada.

12. DIRECCION DE TESIS. *Indicar nombres de los dirigidos y temas desarrollados y aclarar si las tesis son de maestría o de doctorado y si están en ejecución o han sido defendidas; en este último caso citar fecha.*

1. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Ing. Leandro Bengoa. Beca compartida CONICET-Tenaris. Tema: Desarrollo de recubrimientos metálicos con incorporación de partículas con características tribológicas de uso industrial. CIDEPINT, La Plata. Inicio Enero 2012 - En ejecución etapa final. La defensa está programada para el mes de Octubre de este año.

2. Tesis Doctoral en Ingeniería Química. Ing. Paola Pary. Beca Doctoral CONICET
Tema: Depósito electrolítico de metales: influencia de aditivos en el crecimiento de los
cristales y la calidad de los depósitos. Inicio Junio 2014 - En ejecución.

13. PARTICIPACION EN REUNIONES CIENTIFICAS. *Indicar la denominación, lugar y fecha de realización, tipo de participación que le cupo, títulos de los trabajos o comunicaciones presentadas y autores de los mismos.*

1. Primer congreso internacional científico y tecnológico (CICPBA) – 19 y 20 de septiembre del 2013 Teatro Argentino, La Plata, Argentina. Trabajo presentado: Obtención de depósitos electrolíticos y películas Nanoestructuradas. L.N. Bengoa, W. A. Egli, P.R. Seré.

2. European Conference “Smart & Functional Coatings” – 26 y 27 de septiembre del 2013 Politecnico di Torino, Turin, Italia. Trabajo presentado: Temporary protection of electrogalvanized steel by nanofilms of mercaptopropyltrimethoxysilane. P.R. Seré, W.A. Egli, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, C. Deya.

3. 9th International Conference of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH 2013) 2º Asia-Pasific Galvanizing Conference (AP Galva 2013) – del 23 al 27 de septiembre del 2013, Beijing China. Trabajo presentado: Corrosion of conductor rolls in the electrogalvanizing line at Ternium Siderar. W.A. Egli, P.R. Seré, L. Bengoa, F. Versino, S. Bruno, A. Lazzarino, F. Espósito.

4. XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, 9 al 12 de Abril de 2013, Rosario. Trabajo presentado: Obtencion de Depositos Compuestos de Cu con Alumina Submicrometrica por Electrolisis Potenciostática. L.N. Bengoa, W.A. Egli, Presentación oral. ISSN: 2314-3363

5. 2º International Workshop of Tribology-TRIBaires 2013, 7-9 de Mayo de 2013, Ciudad de Buenos Aires. Trabajo presentado: Tribological Properties of Tin and Bronze Coatings Electrodeposited from Acid Baths, Presentación oral. ISBN: 978-987-29329-0-9. L.N. Bengoa, N. Zabala, W.R. Tuckart, W.A. Egli

6. 13er Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales SAM – CONAMET, 20 – 23 de Agosto 2013, Iguazú, Argentina. Trabajo presentado: Generación de Dendritas en Borde de Chapa Durante el Electroincado en Medio Ácido, L.N. Bengoa, S. Bruno, H.A. Lazzarino, P.R. Seré, W.A. Egli, ISBN: 978-950-579-276-4.

7. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile. Trabajo presentado: Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos. L.N. Bengoa, W.A. Egli. Presentación Oral.

8. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile. Trabajo presentado: Influencia de la concentración de cinc en la formación de dendritas de borde en el electroincado de chapas de acero. L.N. Bengoa, P.R. Seré, W.A. Egli. Póster.

9. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, 6-11 de Abril 2014, La Serena, Chile. Trabajo presentado: Estudio de pre tratamientos a base de silanos aplicados sobre acero electroincado aditivados con nanotubos de carbono. P.R. Seré, W.A. Egli, M.C. Deyá, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli.

10. 14º CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21 – 24 de Octubre 2014, Santa Fe, Argentina.

Trabajo presentado: Comparación de dos silanos como protectores temporarios de acero electrocincado, P.R. Seré, L.N. Bengoa, W.A. Egli, A.R. Di Sarli, C. Deyá.

11. 14° CONGRESO INTERNACIONAL DE METALURGIA Y MATERIALES SAM-CONAMET/IBEROMAT/MATERIA 2014. 21 – 24 de Octubre 2014, Santa Fe, Argentina. Trabajo presentado: Estudio del crecimiento y la textura de dendritas de cinc en el borde de un disco rotante durante el electrocincado en medio ácido , P.R. Seré, L.N. Bengoa, W.A. Egli.

12. 20° Conferencia del Acero IAS 2014. 3 - 6 Noviembre 2014. Rosario, Santa Fe, Argentina. Trabajo presentado: COMPORTAMIENTO DEL PH DE SOLUCIONES ÁCIDAS DE ELECTROCINCADO. Paola Pary, Sonia Bruno, Héctor A. Lazzarino, Walter A. Egli.

13. 20° Conferencia del Acero IAS 2014. 3 - 6 Noviembre 2014. Rosario, Santa Fe, Argentina. Trabajo presentado: DETERMINACIÓN DE ADITIVOS NIVELADORES Y ABRILLANTADORES EN BAÑOS DE CINCADO ELECTROLÍTICO EN MEDIO ALCALINO LIBRE DE CIANUROS. Franco Manganiello, Sonia Bruno, Mónica Zapponi, Walter A. Egli.

14. CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, ETC. *Señalar características del curso o motivo del viaje, período, instituciones visitadas, etc.*

Análisis Microestructural por Difracción de Rayos X. 6 y 7 de Mayo de 2014. Facultad de Ingeniería - UNLP. La Plata, Buenos Aires. Dictado por: Dr. Ernesto Estévez Rams del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana, Cuba.

15. SUBSIDIOS RECIBIDOS EN EL PERIODO. *Indicar institución otorgante, fines de los mismos y montos recibidos.*

1. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). Resolución N° 243/13. Subsidio Institucional para Investigadores CIC 2013. Importe: \$ 6500

2. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA). Resolución N° 833/14. Subsidio Institucional para Investigadores CIC 2014. Importe: \$ 8000

16. OTRAS FUENTES DE FINANCIAMIENTO. *Describir la naturaleza de los contratos con empresas y/o organismos públicos.*

Además de los \$ 350.000 facturados en los 11 proyectos descriptos en el ítem 9 del presente informe se ha firmado un convenio con la empresa Tenaris para financiar el estudio de depósitos electrolíticos con propiedades tribológicas especiales. El monto del mismo es por \$ 65.200. Ejecución 2012-2013.

17. DISTINCIONES O PREMIOS OBTENIDOS EN EL PERIODO.

Mención especial del Instituto Argentino de Siderurgia por el trabajo presentado en la 19° Conferencia de Laminación del IAS, Rosario, Santa Fe, Argentina: "Corrosión de rodillos conductores en la línea de electrocincado de Sidercolor", W. A. Egli, P. R. Seré, S. Bruno, H. A. Lazzarino otorgada en Noviembre 2013.

18. ACTUACION EN ORGANISMOS DE PLANEAMIENTO, PROMOCION O EJECUCION CIENTIFICA Y TECNOLÓGICA. *Indicar las principales gestiones realizadas durante el período y porcentaje aproximado de su tiempo que ha utilizado.*

No consigna

19. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO. *Indicar el porcentaje aproximado de su tiempo que le han demandado.*

No consigna

20. OTROS ELEMENTOS DE JUICIO NO CONTEMPLADOS EN LOS TITULOS ANTERIORES. *Bajo este punto se indicará todo lo que se considere de interés para la evaluación de la tarea cumplida en el período.*

1. Investigador del Proyecto “Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles” N° 11/1144 para el período Ene/2010-Dic/2013. Acreditado ante la Universidad Nacional de La Plata en el Marco del Programa Nacional de Incentivos del Ministerio de Educación, Ciencia y Tecnología de la Nación.

2. Investigador miembro del Proyecto de Investigación Plurianual (PIP N°00737/2012-2014) “Desarrollo De Nuevas Tecnologías En Recubrimientos No Tóxicos Y Eco-Compatibles”. Aprobado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas según Resolución D N° 1675/2012 del 06 de Junio de 2012.

3. Miembro Titular del Consejo Directivo del CIDEPINT.

21. TITULO Y PLAN DE TRABAJO A REALIZAR EN EL PROXIMO PERIODO. *Desarrollar en no más de 3 páginas. Si corresponde, explicita la importancia de sus trabajos con relación a los intereses de la Provincia.*

OBJETIVO GENERAL

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS ELECTROLÍTICOS COMPUESTOS O DE METALES ALEADOS CON PROPIEDADES ESPECIALES.

OBJETIVOS ESPECIFICOS.

El proyecto de investigación científico-tecnológico a continuar en el período 2015-2016 tiene tres grandes objetivos:

a) Obtención y caracterización de depósitos electrolíticos compuestos o de metales aleados, con propiedades especiales.

b) Desarrollo de sistemas electrolíticos de baja toxicidad para la obtención de depósitos metálicos de interés tecnológico. Se focalizará en la eliminación de medios cianurados (sobre todo Cobre y Cinc).

c) Estudio y caracterización de depósitos electrolíticos y procesos electrolíticos convencionales de interés tecnológico y problemáticas complejas de corrosión galvánica. Los procesos industriales que se priorizan en esta etapa son aquellos que tienen importancia en el mapa tecnológico de la Pcia de Bs. As.: Siderurgia, Electrolgalvanizado, Galvanoplastia (cromado, cobreado, niquelado, etc.), Galvanizado por inmersión en caliente, Industrias químicas varias, entre otros.

MARCO DE REFERENCIA Y RELEVANCIA DEL PROBLEMA.

a) En las últimas décadas se han logrado incluir partículas de metales puros, cerámicos y materiales orgánicos con tamaños que van desde los 100 micrones hasta varios nanómetros en matrices metálicas electrodepositadas. En la práctica habitual se ha llegado a incorporar desde 1 a 50% en vol. de partículas en el recubrimiento metálico original. El interés mundial en el desarrollo de este tipo de recubrimientos es creciente y se fundamenta en la obtención de superficies con propiedades diferentes a los recubrimientos metálicos puros y a la fase correspondiente a las partículas incorporadas a la matriz, que permitan el diseño de nuevos usos de ciertos materiales en la industria. Las aplicaciones de este tipo de recubrimientos incluyen el aumento de la resistencia al desgaste y a la abrasión, superficies auto lubricadas, aumento de dureza superficial, aleaciones endurecidas por dispersión, protección anticorrosiva y resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Numerosos ejemplos de este tipo de sistemas se puede encontrar en la bibliografía: Cu-Al₂O₃, Ni-Al₂O₃, Ni-WC, Ni-SiC, Ni-P, Ni-W, Ni-W-P, Ni-W-P-SiC, Ni-P-Diamante, Zn-Ni, Sn-Ni; Cr-SiC, Cr-C, Ni-Fe, CoNi, CoFe. De estos ejemplos destaca la aleación Zn-Ni la cual ha comenzado a desarrollarse a nivel industrial y comercial en la Comunidad Europea en los últimos años para uso en la industria automotriz en el proceso de "Hot Stamping".

Si bien los mayores esfuerzos han sido dedicados a sistemas compuestos con matrices metálicas o aleaciones de metales para modificar o diseñar nuevos recubrimientos, el electrodeposición ha sido empleado también para la obtención de electrodos (ánodos y cátodos) con actividades catalíticas aumentadas, combinando las propiedades de la fase dispersa y de los materiales de la matriz, incluso no metálicos, de manera de catalizar reacciones específicas tanto de oxidación como de reducción (por ejemplo, electrodos de Ni+PTFE para las reacciones electrolíticas de especies orgánicas solubles en agua, ánodos hidrófobos de PbO₂+PTFE, cátodos de hidrógeno de alta actividad catalítica basados en matrices de Ni con inclusión de partículas de RuO₂). También se encuentra en la literatura información de sistemas fotosensibles pudiendo citar como ejemplo clásico el de matrices poli pirrólicas con inclusión de TiO₂, Ni+TiO₂ o Ni+CdS. Aunque ya fuera del alcance del presente proyecto también es de destacar el desarrollo que han tenido sistemas con capacidad de almacenaje de energía, tal es el caso de compuestos de poli pirroles con inclusión de MnO₂ (Ppy+MnO₂) utilizados como ánodos positivos en baterías de Litio secundarias.

Otra fuerza impulsora para este tipo de desarrollo es el reemplazo de procesos que hoy en día están siendo altamente cuestionados en EUA y CE por cuestiones ambientales y salud ocupacional (un ejemplo emblemático es el Cr+6 utilizado en gran cantidad de procesos electrolíticos y de pasivado de superficies metálicas) por nuevos recubrimientos y tratamientos superficiales más amigables con el medio ambiente y las personas (ejemplo del cromo duro por Cr+3 con incorporación de C).

Con los avances y resultados a obtener en el presente proyecto se espera además sumar elementos que contribuyan a esclarecer los mecanismos de formación de este tipo de sistemas. En los últimos años ha habido avances interesantes en la bibliografía respecto de distintos modelos que tratan de interpretar la interrelación de las diferentes variables que intervienen en el proceso: composición de los electrolitos y soluciones, hidrodinámica, densidad de corriente, características de las fases dispersas y de las matrices, propiedades y tamaño de las partículas en suspensión en los casos que corresponda. En la interpretación de las estructuras obtenidas se incorporarán nuevos conceptos en teoría de control de microestructura de las películas electrodepositadas las cuales han tenido importante desarrollo en recientes años.

b) Dentro de los avances realizados por nuestro grupo de investigación dentro del CIDEPINT se destaca el sistema de cobreado en medio alcalino libre de cianuros. Esta

invención permite el crecimiento en esta área y la posibilidad de aplicarlo a otros metales (por ejemplo el Zn) y aleaciones (Latones, Cu-Zn) que hasta la fecha sólo se consiguen empleando soluciones concentradas cianuradas. La celda de Hull rotante construída en nuestro laboratorio permitirá el estudio sistemático de las condiciones fluidodinámicas y de distribución de corriente óptimas para estos sistemas y su adaptación a nuevos materiales. En forma sinérgica con el punto anterior estos nuevos electrolitos permiten la variación de la carga superficial de las partículas que puedan suspenderse en las soluciones debido al amplio rango de pH que permiten trabajar. Este hecho facilita el estudio básico y aplicado de sistemas compuestos como los descritos en el punto anterior.

c) Esta parte del proyecto consiste en trabajos científicos relacionados con recubrimientos metálicos y procesos que además tienen interés industrial. El objetivo es disponer de conocimientos y herramientas para su caracterización y evaluación detalladas, estudiar aspectos básicos de los procesos de fabricación, desde las propiedades del sustrato (composición química, limpieza, rugosidad) y su influencia sobre la calidad del recubrimiento final, los parámetros del proceso electrolítico propiamente dicho (temperatura, fluidodinámica, concentraciones, presencia de abrillantadores, densidad de corriente, potenciales de electrodo), las propiedades de los depósitos obtenidos (orientaciones cristalográficas, tamaños de grano, porosidad, adhesión al sustrato, intermetálicos) e incluyendo además los tratamientos finales que afecten su performance como producto terminado, esto es pasivados y tratamientos con lacas, pinturas o barnices. Los recubrimientos a estudiar mayoritariamente serán los depósitos electrolíticos de Sn y Zn con sus exponentes más representativos que son respectivamente la Hojalata y materiales electrocincados. En un segundo plano se incluirán también las caracterizaciones y estudios de otros depósitos obtenidos a través de tratamientos electrolíticos como el cromado, niquelado y cobreado. Especial interés se dará al mecanismo de formación y crecimiento de depósitos dendríticos, de interés científico básico y problema cualitativo de importancia en la industria.

ACTIVIDADES Y METODOLOGÍA

A. Etapa Inicial.

Se continuará y profundizará la búsqueda bibliográfica sobre temas directamente relacionados con esta propuesta: Técnicas de obtención de depósitos metálicos, Técnicas de obtención de codepósitos de partículas cerámicas, metálicas u orgánicas en matrices metálicas, Mecanismos de formación de depósitos compuestos (composite coatings), Normas internacionales de evaluación de recubrimientos metálicos (peso de recubrimiento, porosidad, peso de capa de compuestos intermetálicos, capas de óxidos, tratamientos de pasivado, resistencia a la corrosión y otros), Técnicas de tratamientos galvanostáticos y potencioestáticos, Estado de desarrollo actual de los recubrimientos electrolíticos metálicos y compuestos en el mundo y en el país.

B. Desarrollo

Consolidación y continuación con los avances logrados en el período 2011-2012 con el sistema Cu-Al₂O₃. Puesta a punto de set up experimental con otros sistemas conocidos ampliamente en la literatura como por ejemplo Ni-Al₂O₃. Confirmación de técnicas instrumentales de evaluación y caracterización de los recubrimientos obtenidos. Incursión en la obtención de nuevos recubrimientos compuestos o aleados buscando nuevas propiedades bajo condiciones experimentales particulares, dentro de los cuales se continuará con los muy buenos resultados obtenidos durante el período 2011-2012 con el novedoso sistema de Cu-Aceite.

Montaje de equipamiento para caracterización y evaluación de recubrimientos electrolíticos convencionales de Zn, Sn y Cr. Cumplimiento de normas internacionales. Durante el período 2011-2012 se logró establecer fluidos contactos sobre temas técnicos tecnológicos y científicos básicos con las empresas: Ternium-Sidercolor, Ternium-Gral.Savio, Ternium-Ensenada, Ternium-Canning, Tenaris-Siderca, Tenaris-USA, Laring S.A., Metaliza SACI. Se continuará promoviendo el contacto con empresas del sector industrial, tanto productoras de dichos recubrimientos como sus clientes, para evaluar dichos productos y eventualmente poder contribuir a la mejora de procesos, materiales, disminución de costos y aumento de rendimientos. Este contacto es importante además desde el punto de vista de la formación de recursos humanos, mejorando notablemente la calidad y relevancia de las pasantías realizadas por alumnos de último año de la Universidad.

En base a los resultados obtenidos en los puntos anteriores se cotejarán los datos experimentales obtenidos con los modelos teóricos desarrollados en la literatura promoviendo a la elucidación de los mecanismos reales de estos complejos procesos que involucran temas de transporte de materia, transferencia de carga, nucleación y crecimiento y fenómenos de adsorción. Durante el período 2011-2012 se comenzó a relacionar los resultados obtenidos con el sistema Cu-Al₂O₃ con el modelo desarrollado por Guglielmi. Otros modelos a contrastar serán: de Buelens, de Valdés, de Eng y de Fransaer.

C. Objetivos a alcanzar a largo plazo.

Una vez desarrolladas las etapas iniciales y de desarrollo del presente proyecto se abarcarán actividades y planes que permitirán obtener logros en los siguientes campos:

-Higiene, seguridad laboral y medio ambiente: surgen nuevas alternativas para eliminar o minimizar el impacto de viejas tecnologías de tratamientos electroquímicos, por ejemplo los ya mencionados tratamientos crómicos ampliamente difundidos en la industria de la Pcia de Buenos Aires, para los cuales existen hoy en día planes muy agresivos en la Comunidad Europea y con menos ímpetu pero ya iniciados en USA. Existen hoy en día plazos perentorios para diferentes procesos que emplean especies contaminantes tanto para la mano de obra como para el medio ambiente en los cuales se deberá cambiar a tecnologías alternativas con menor impacto ambiental. Los resultados a obtener en el presente proyecto están totalmente alineados con este tipo de política (cabe citar: pasivado de hojalata, pasivados de materiales galvanizados por inmersión, pasivados de materiales electrocincados, reemplazos de cromados convencionales por nuevos recubrimientos alternativos).

-Apoyo a la industria (Pymes y grandes empresas): con el "know how" adquirido en las etapas iniciales relacionado con los recubrimientos industriales convencionales (electrocincados, hojalata, cromados, etc) se contará con las herramientas necesarias para brindar apoyo a las empresas que requieran mejorar sus procesos, rendimientos, eficiencias o resolver problemas con sus clientes y/o proveedores frente a situaciones que no puedan resolver con las herramientas y conocimientos de que disponen. Esto permitirá incrementar la relación de la comunidad científica con la industria de la Pcia de Bs. As.

-Investigación básica: se contribuirá a elucidar los mecanismos de formación de los recubrimientos compuestos y a obtener materiales con nuevas propiedades. Es esperable la posterior aplicación de estos materiales en aplicaciones concretas que permitan reducir costos, ampliar márgenes de aplicación, mayor vida útil, etc.

-Formación de personal: se formará intensivamente a becarios y colaboradores en la tecnología de los recubrimientos con una fuerte formación básica en fisicoquímica y electroquímica permitiendo la inserción en un mercado laboral que demanda cada vez más profesionales altamente capacitados.

METODOS Y TECNICAS A EMPLEAR

Las técnicas empleadas para obtener este tipo de materiales son: tratamientos electrolíticos convencionales con corriente continua, electrólisis pulsante (frecuencia y carga de ciclo), electrólisis pulsante con pico en reversa, depósito sin corriente ("electroless").

Las variables tenidas en cuenta son: concentración de material particulado, tamaño de las partículas, fluidodinámica (Electrodo de disco rotante, Electrodo de cilindro rotante, "Impingment Jet Electrode": electrodo no sumergido, Celda de electrodos paralelos), composición de los electrolitos, abrillantadores, temperatura, densidad de corriente, potencial electroquímico.

Para obtener las propiedades funcionales finales en algunos sistemas se emplean además tratamientos térmicos específicos en hornos con o sin atmósfera controlada.

Para esto se utilizan equipos electroquímicos básicos (celdas electroquímicas, potenciostatos/galvanostatos, fuentes de corriente), equipos de tratamiento térmico, equipos de caracterización física (difracción de Rayos X, microscopía electrónica, XPS).

Condiciones de la presentación:

- A. El Informe Científico deberá presentarse dentro de una carpeta, con la documentación abrochada y en cuyo rótulo figure el Apellido y Nombre del Investigador, la que deberá incluir:
 - a. Una copia en papel A-4 (puntos 1 al 21).
 - b. Las copias de publicaciones y toda otra documentación respaldatoria, en otra carpeta o caja, en cuyo rótulo se consignará el apellido y nombres del investigador y la leyenda "Informe Científico Período".
 - c. Informe del Director de tareas (en los casos que corresponda), en sobre cerrado.
- B. Envío por correo electrónico:
 - a. Se deberá remitir por correo electrónico a la siguiente dirección: infinvest@cic.qba.gov.ar (puntos 1 al 21), en formato .doc zipeado, configurado para papel A-4 y libre de virus.
 - b. En el mismo correo electrónico referido en el punto a), se deberá incluir como un segundo documento un currículum resumido (no más de dos páginas A4), consignando apellido y nombres, disciplina de investigación, trabajos publicados en el período informado (con las direcciones de Internet de las respectivas revistas) y un resumen del proyecto de investigación en no más de 250 palabras, incluyendo palabras clave.

Nota: El Investigador que desee ser considerado a los fines de una promoción, deberá solicitarlo en el formulario correspondiente, en los períodos que se establezcan en los cronogramas anuales.